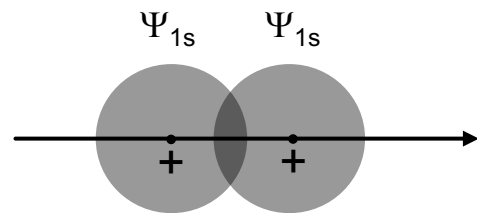


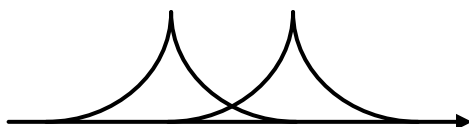
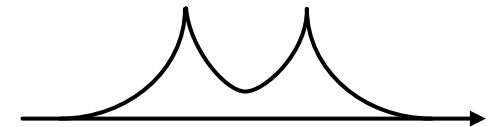
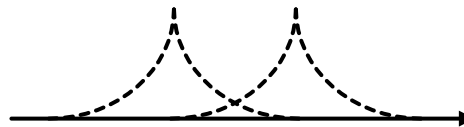
Molekülorbitale

- Molekülorbitale (MO) lassen sich durch numerisches Lösen der Schrödingergleichung für die Elektronen bestimmen («Quantenchemie»)
- Qualitativ korrekte MO können durch Linearkombination von AO erhalten werden.
- Mathematisch durch Addition von AO (Interferenzen)

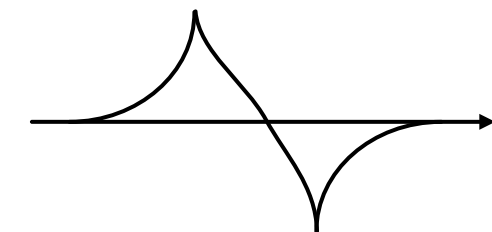
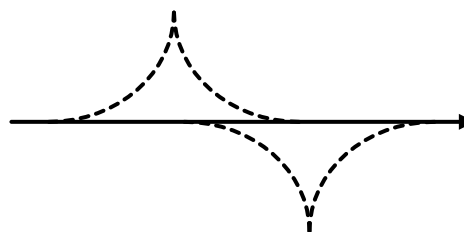
Beispiel: Zweiatomige Moleküle H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2



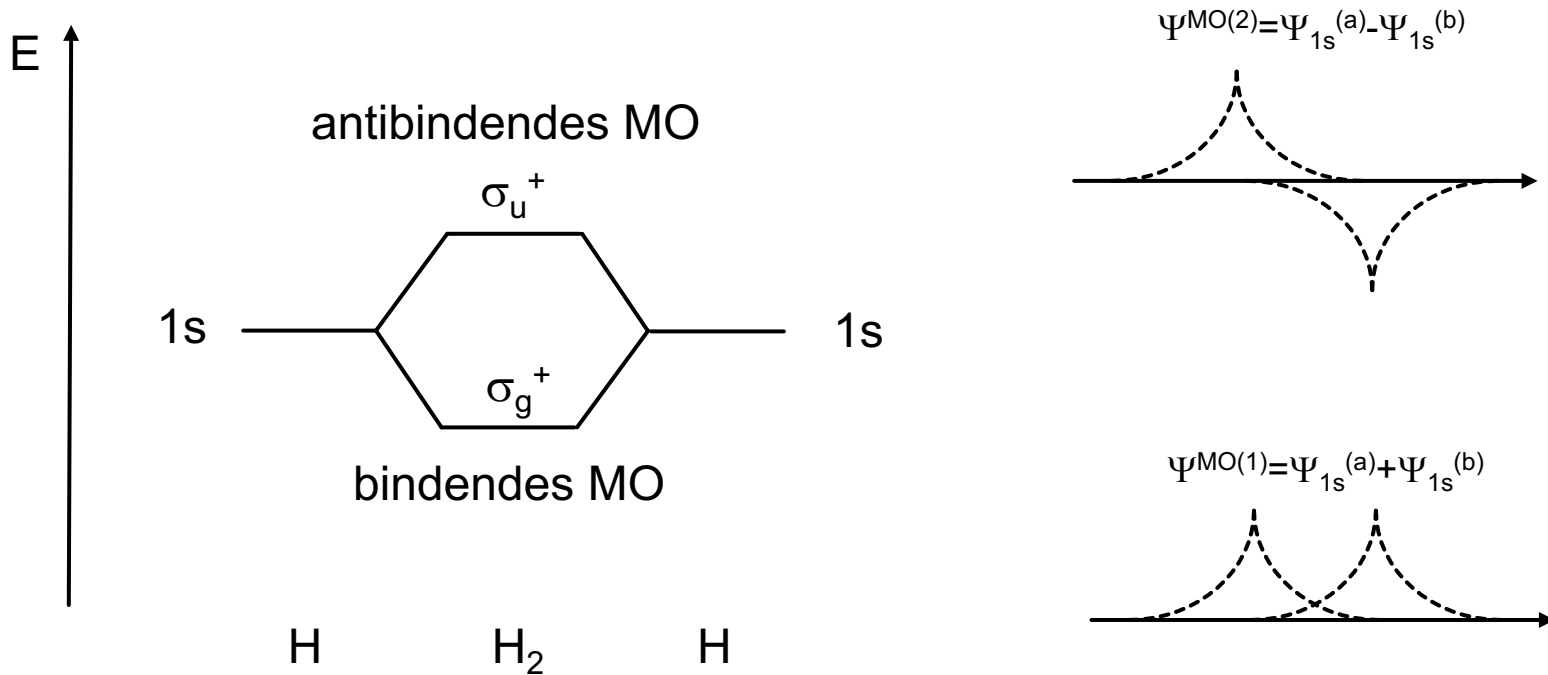
$$\Psi^{\text{MO}(1)} = \Psi_{1s}^{(a)} + \Psi_{1s}^{(b)}$$



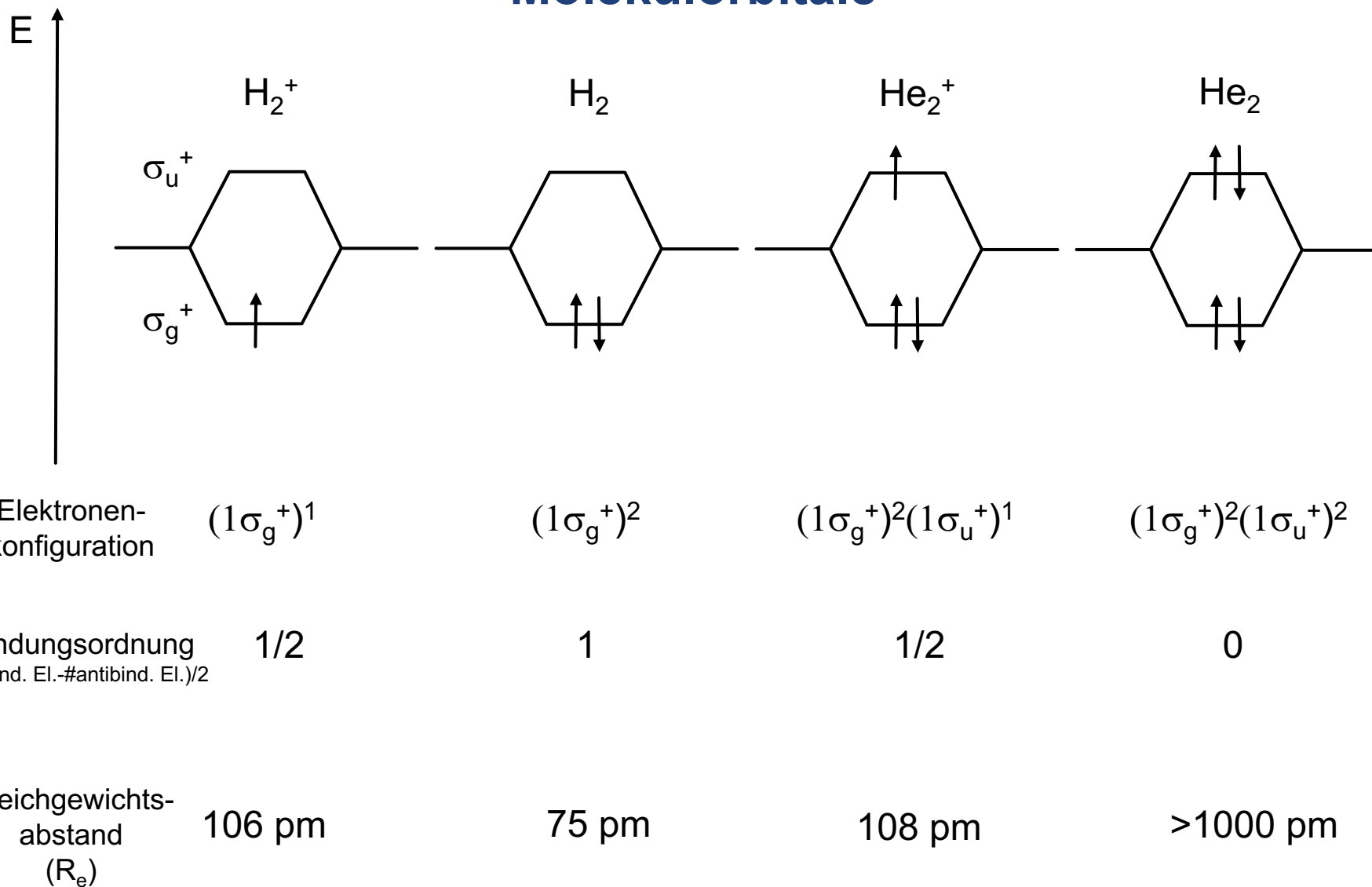
$$\Psi^{\text{MO}(2)} = \Psi_{1s}^{(a)} - \Psi_{1s}^{(b)}$$



Molekülorbitale



Molekülorbitale



Linearkombination von p-Orbitalen

$$\Psi_{p,z}^{(a)}$$

$$\Psi_{p,z}^{(b)}$$

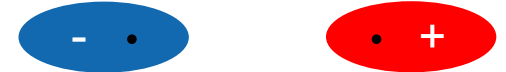


$$\Psi^{MO(1)} = \Psi_{p,z}^{(a)} - \Psi_{p,z}^{(b)}$$



bindendes MO

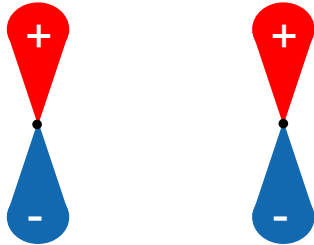
$$\Psi^{MO(2)} = \Psi_{p,z}^{(a)} + \Psi_{p,z}^{(b)}$$



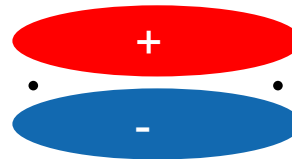
antibindendes MO

$$\Psi_{p,x}^{(a)}$$

$$\Psi_{p,x}^{(b)}$$



$$\Psi^{MO(3)} = \Psi_{p,x}^{(a)} + \Psi_{p,x}^{(b)}$$

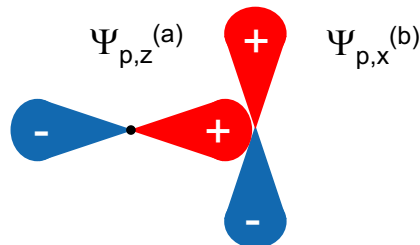


bindendes MO

$$\Psi^{MO(4)} = \Psi_{p,x}^{(a)} - \Psi_{p,x}^{(b)}$$

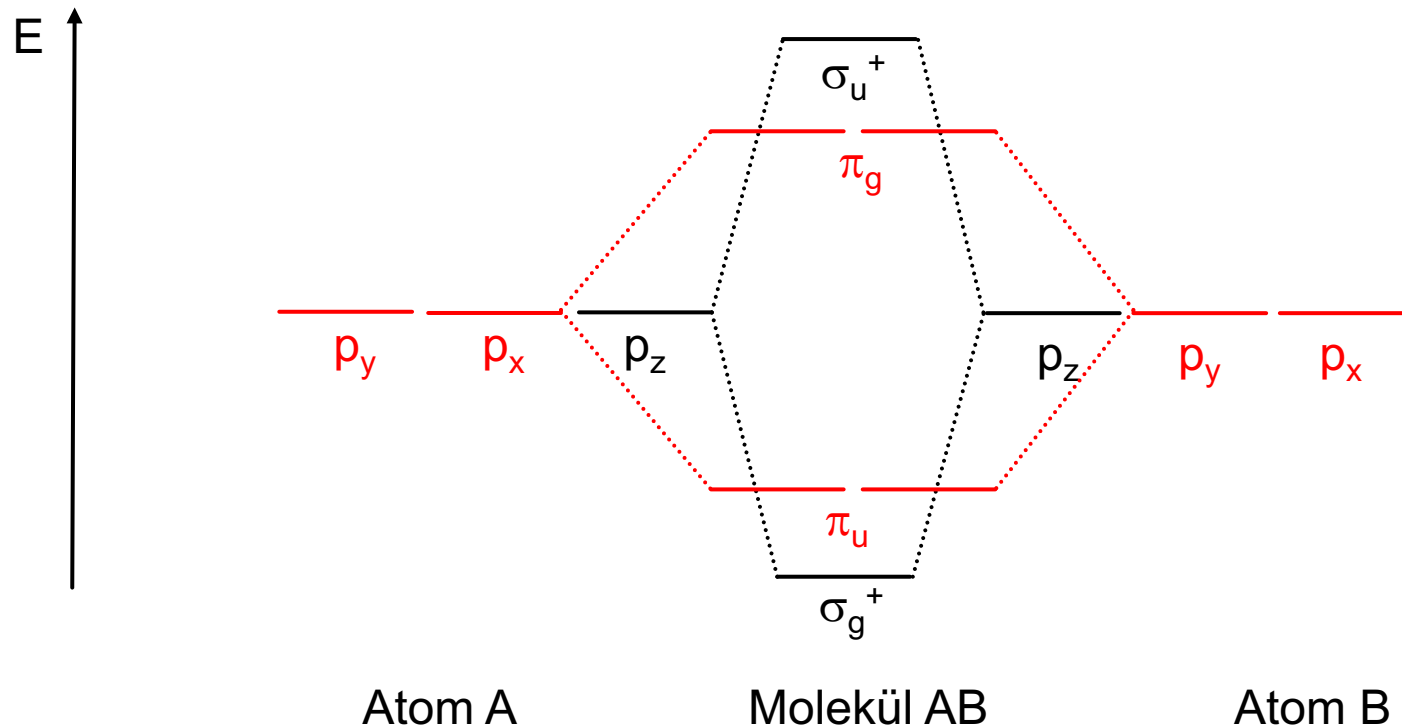


antibindendes MO

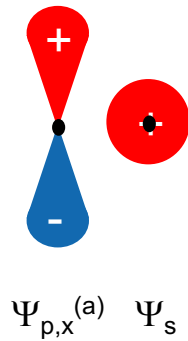


→ Keine Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Kernen
→ Keine Bindung

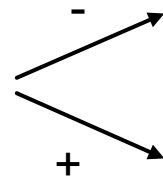
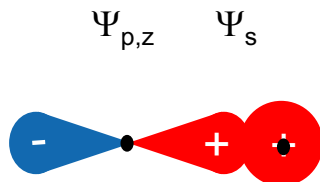
Linearkombination von p-Orbitalen



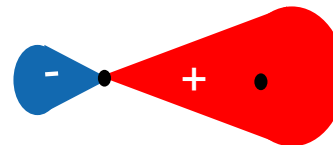
Linearkombination von p- und s-Orbitalen



Keine Bindung



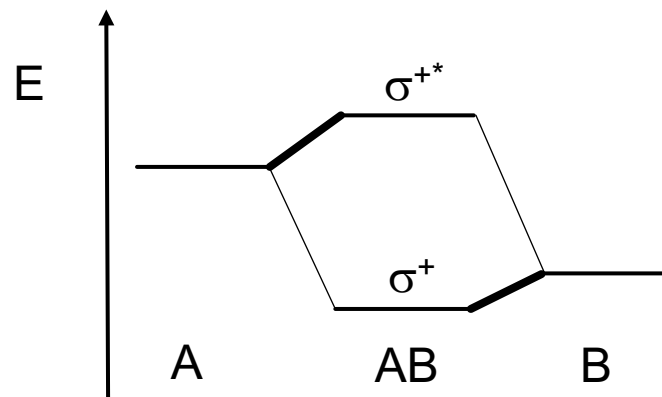
antibindend



bindend

Regeln zur Bildung von MOs aus AOs

- 1) Aus n AOs werden n MOs gebildet
- 2) Bindende/antibindende MOs entstehen nur, wenn AO beim Glg.-Abstand gut überlappen.
- 3) AOs müssen passende Symmetrien besitzen und etwa dieselbe Energie haben, um bindende/antibindende MOs zu bilden.
- 4) Wenn MOs durch Überlappung zweier nicht äquivalenter Atome entstehen, trägt das AO mit der tieferen Energie mehr zum bindenden und das mit der höheren Energie mehr zum antibindenden MO bei.



Nomenklatur

σ , π , δ , ϕ , γ , ...

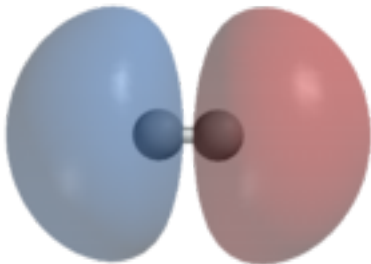
σ : keine Knotenebene, die die internukleare Achse enthält

π : eine Knotenebene, die die internukleare Achse enthält

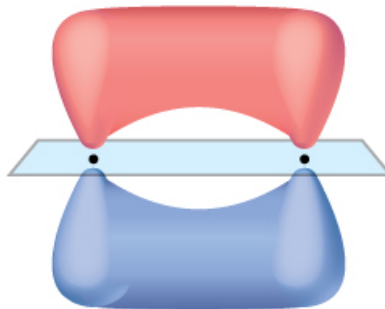
δ : zwei Knotenebenen, die die internukleare Achse enthalten

ϕ : drei Knotenebenen, die die internukleare Achse enthalten

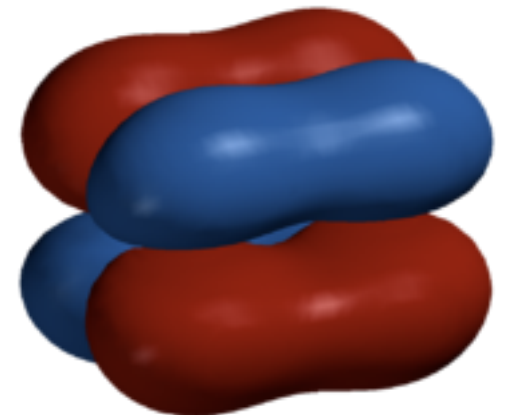
(Analogie zu s, p, d, f-Orbitalen in Atomen)



σ -Orbital



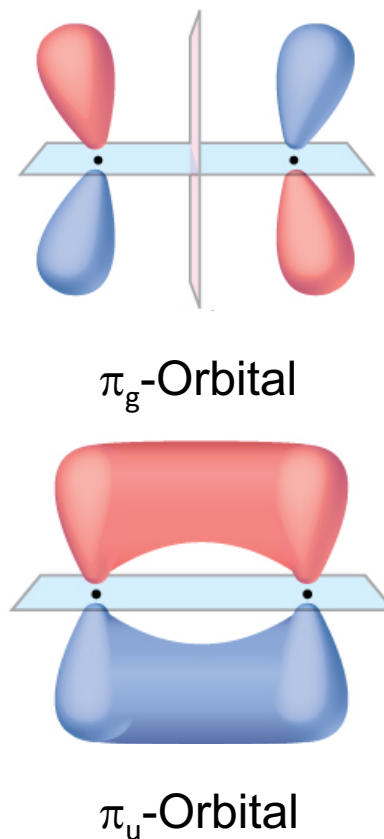
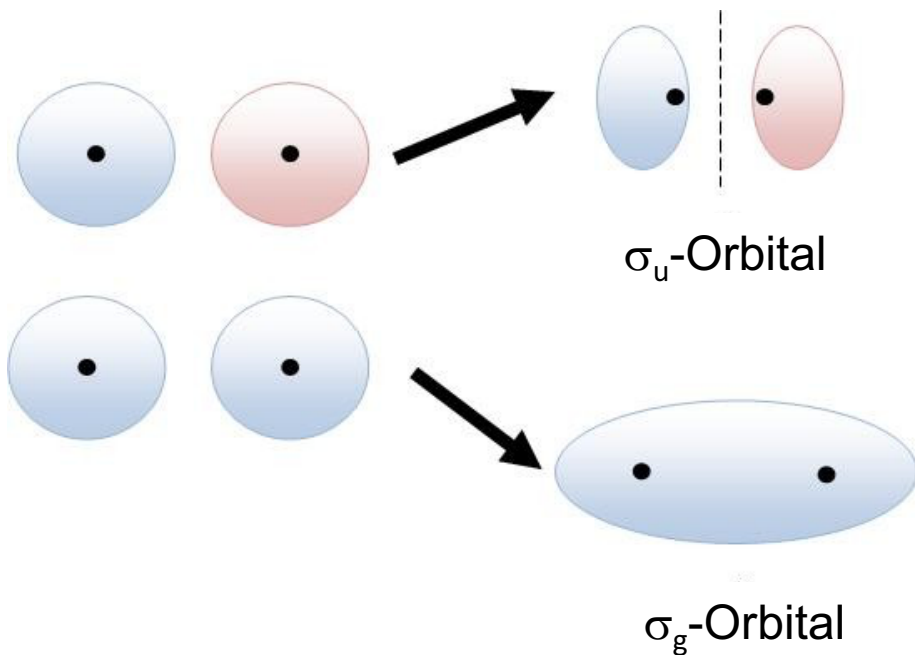
π -Orbital



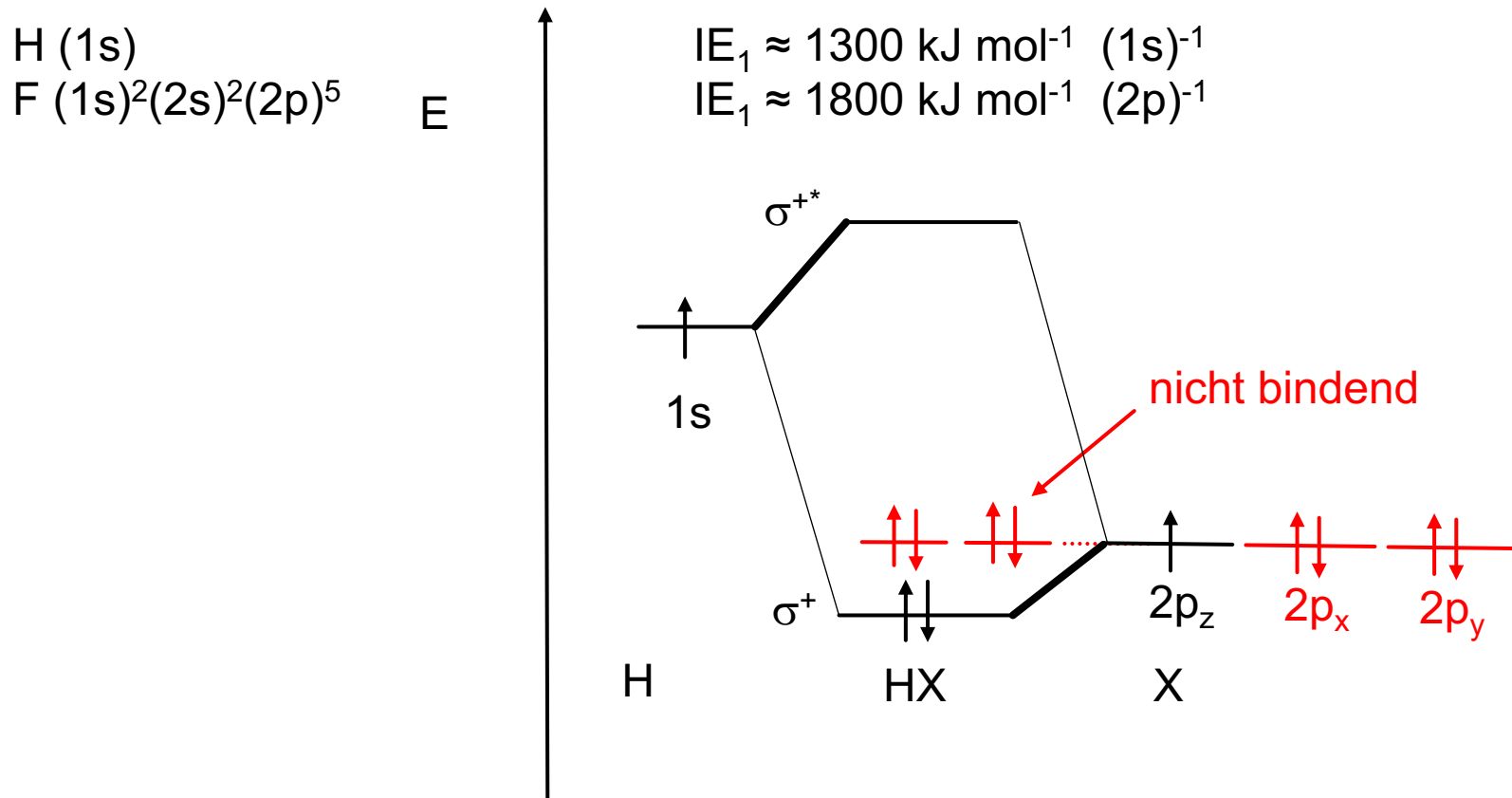
δ -Orbital (z.B. in Mo_2)

Nomenklatur

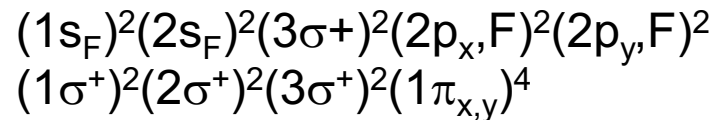
g/u g: gerade bzgl. Inversion durch das Inversionszentrum des Moleküls
 u: ungerade bzgl. ...



Hydride (HF, HO, HN, HC, HB, HBe, HF⁺, OH⁺, ...)

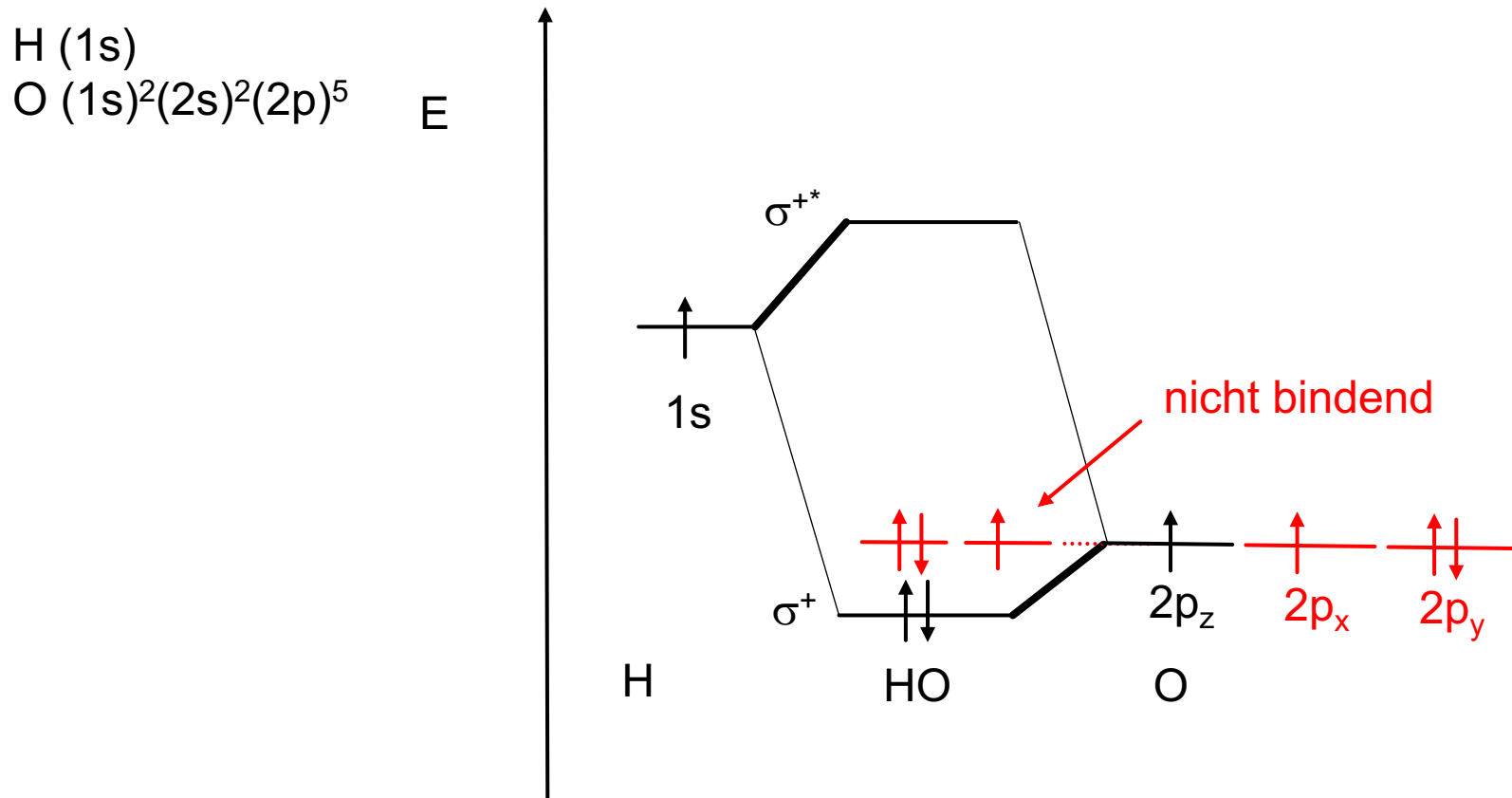


Elektronenkonfiguration:
eigentlich:



Bindungsordnung: 1

Hydride (HF, HO, HN, HC, HB, HBe, HF⁺, OH⁺, ...)

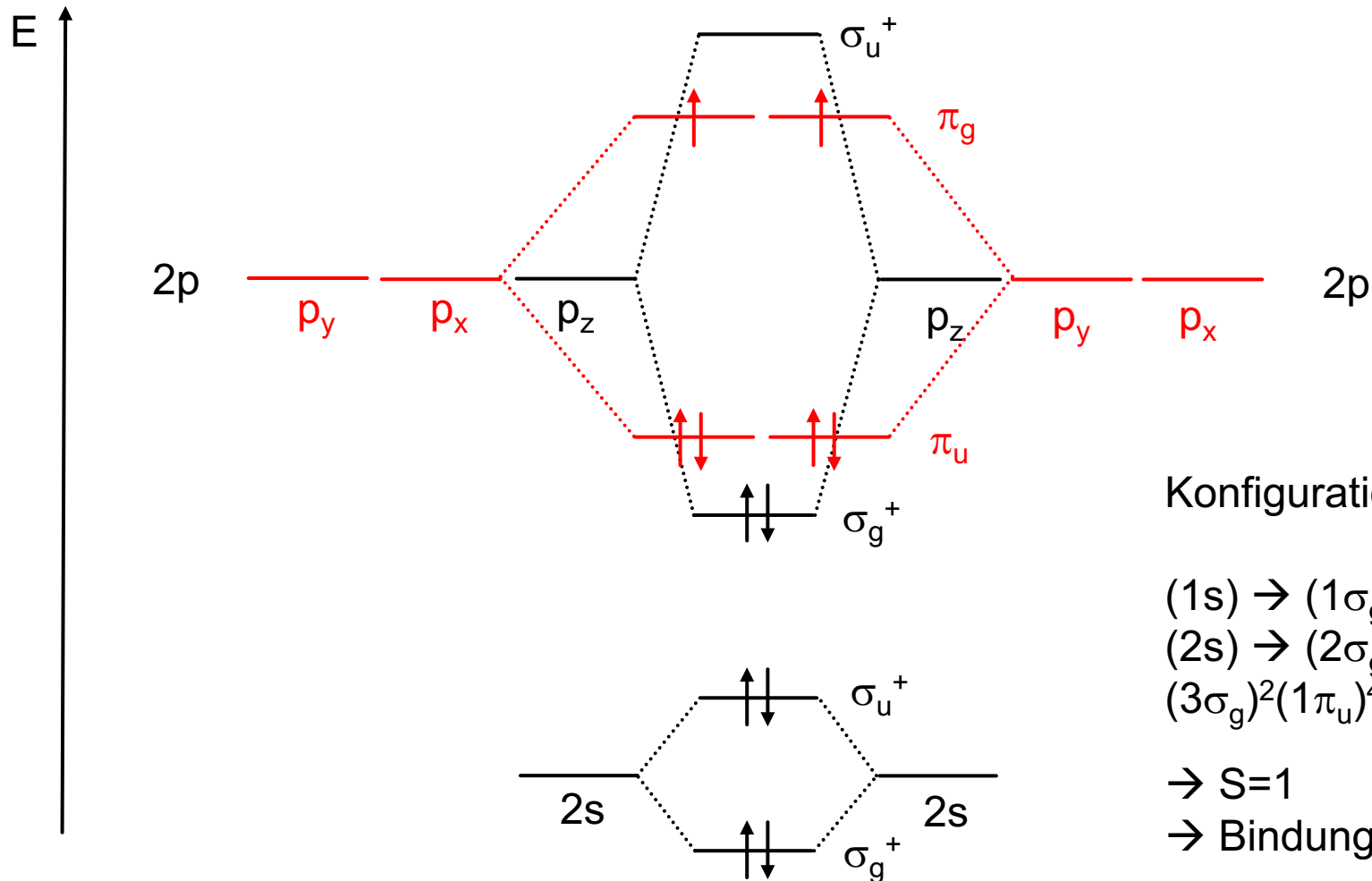


Elektronenkonfiguration: $(1\sigma^+)^2(2\sigma^+)^2(3\sigma^+)^2(1\pi_{x,y})^3$

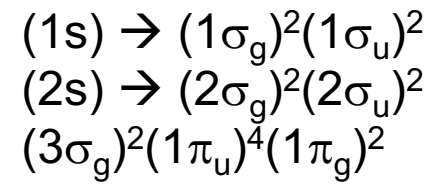
Bindungsordnung: 1

Homonukleare Moleküle (O_2 , F_2 , Ne_2)

AO: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^k$, $k=4,5,6$ für O, F, Ne



Konfiguration für O_2 :

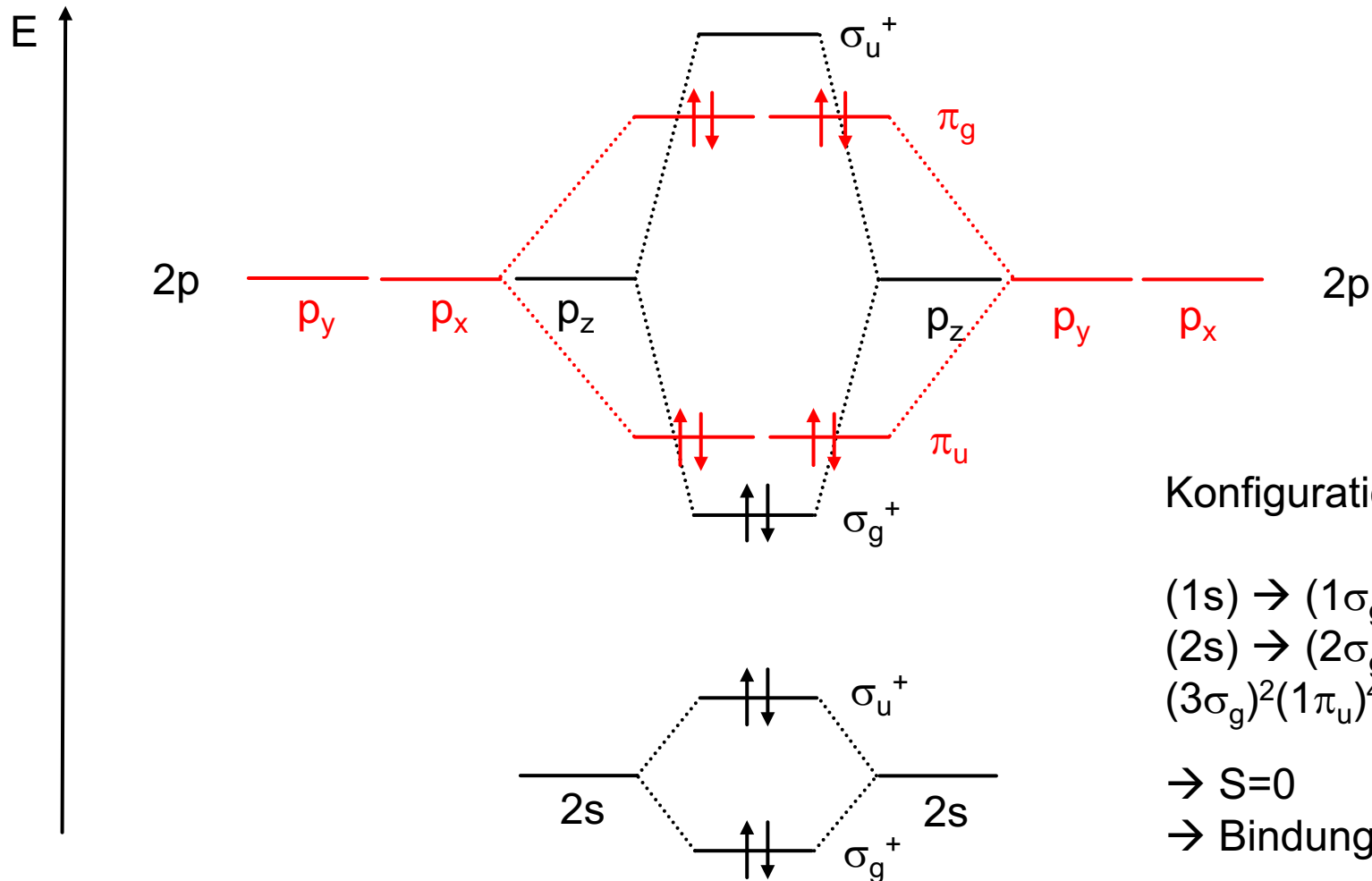


$\rightarrow S=1$

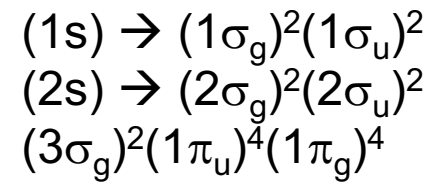
\rightarrow Bindungsordnung = 2

Homonukleare Moleküle (O_2 , F_2 , Ne_2)

AO: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^k$, $k=4,5,6$ für O, F, Ne



Konfiguration für F_2 :

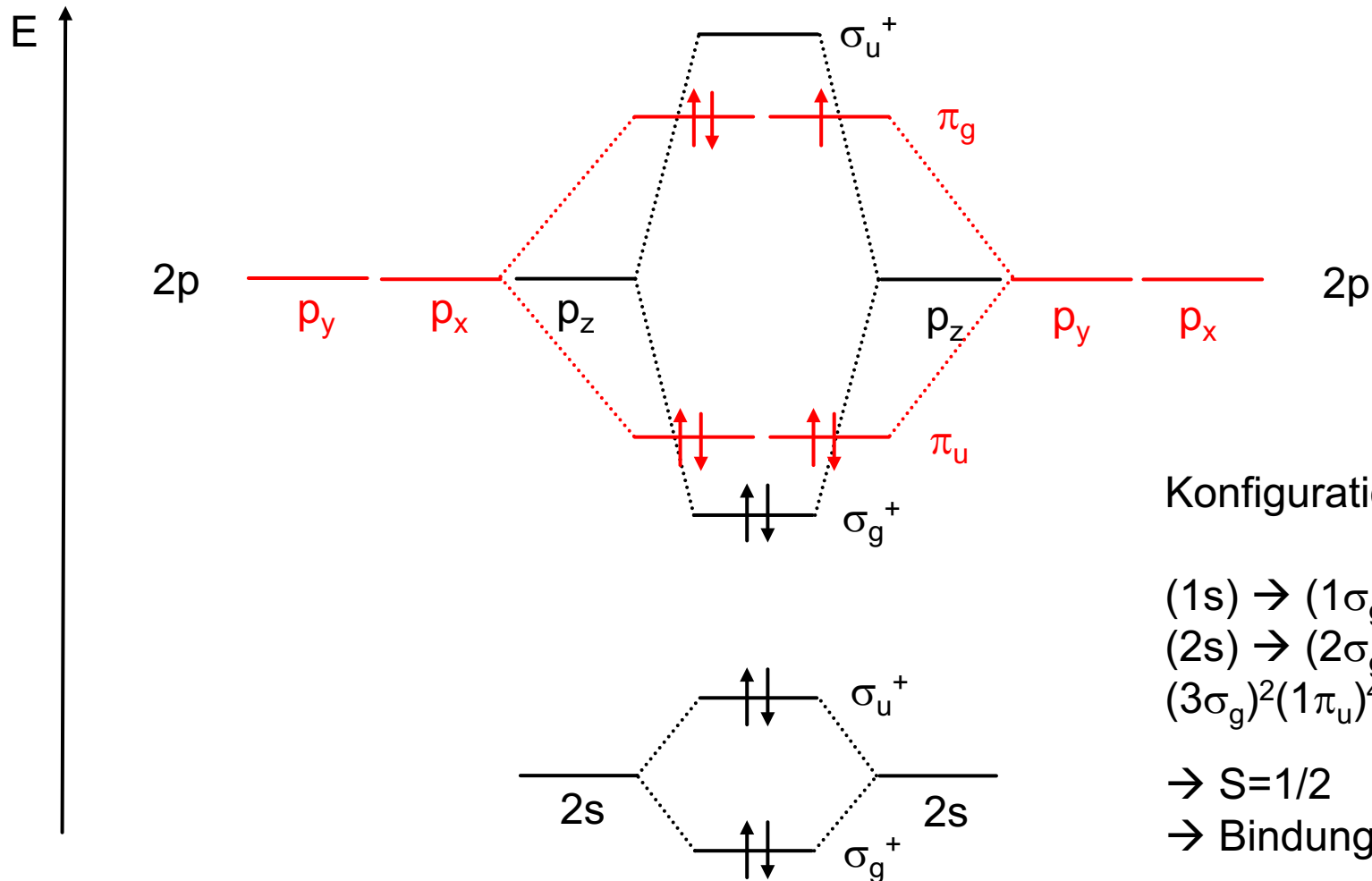


$\rightarrow S=0$

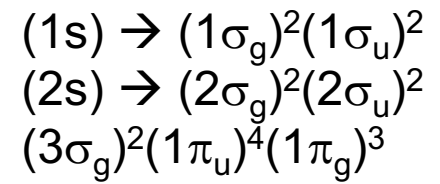
\rightarrow Bindungsordnung = 1

Homonukleare Moleküle (O_2 , F_2 , Ne_2)

AO: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^k$, $k=4,5,6$ für O, F, Ne



Konfiguration für F_2^+ :

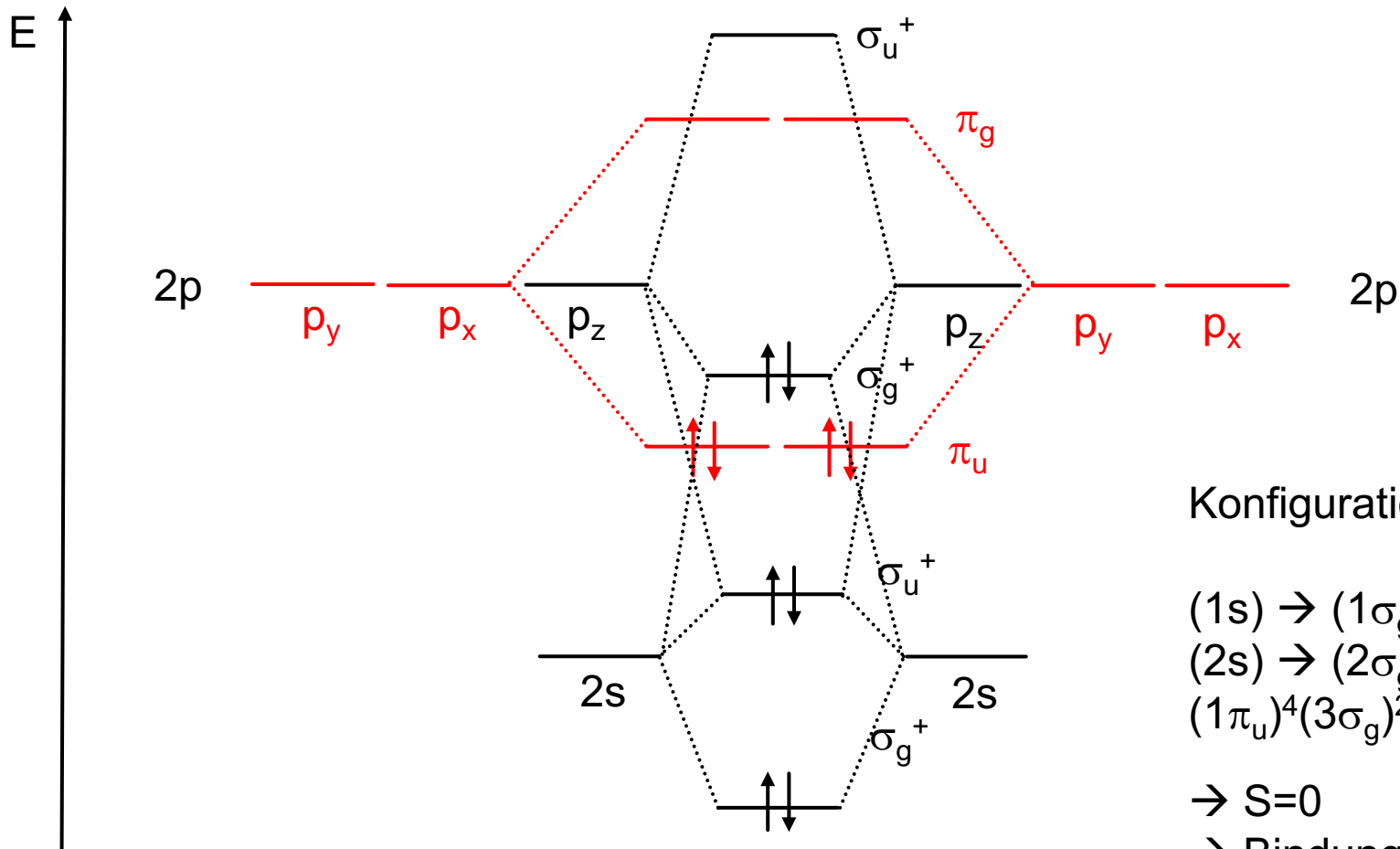


$\rightarrow S=1/2$

$\rightarrow \text{Bindungsordnung} = 3/2$

Homonukleare Moleküle (B_2 , C_2 , N_2)

Energie der 2s-AO liegt bei B, C, N nur wenig tiefer als Energie von 2p-AO



Konfiguration für N_2 :

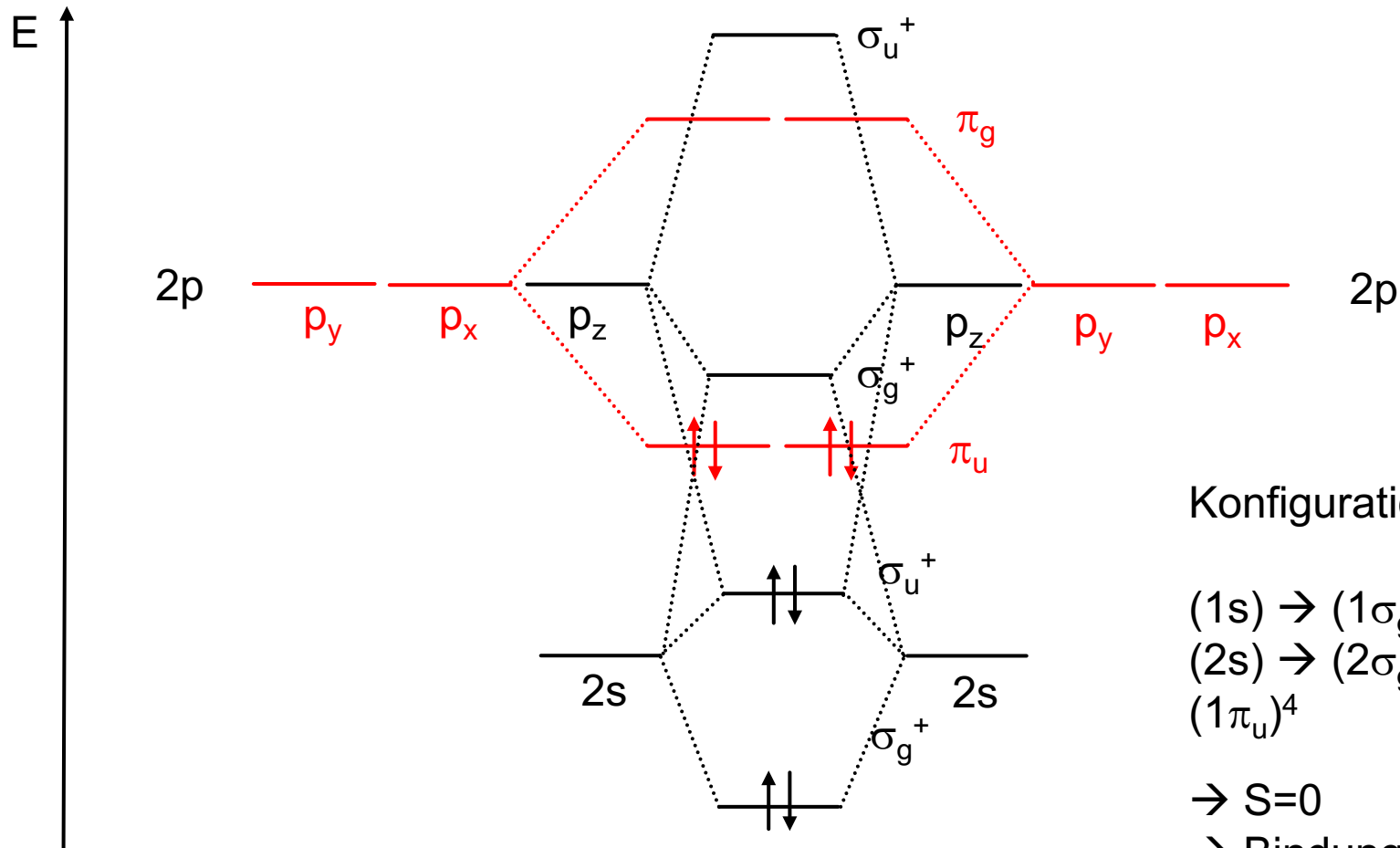
$$\begin{aligned} (1s) &\rightarrow (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2 \\ (2s) &\rightarrow (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2 \\ (1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2 \end{aligned}$$

$\rightarrow S=0$

\rightarrow Bindungsordnung = 3

Homonukleare Moleküle (B_2 , C_2 , N_2)

Energie der 2s-AO liegt bei B, C, N nur wenig tiefer als Energie von 2p-AO



Konfiguration für B_2 :

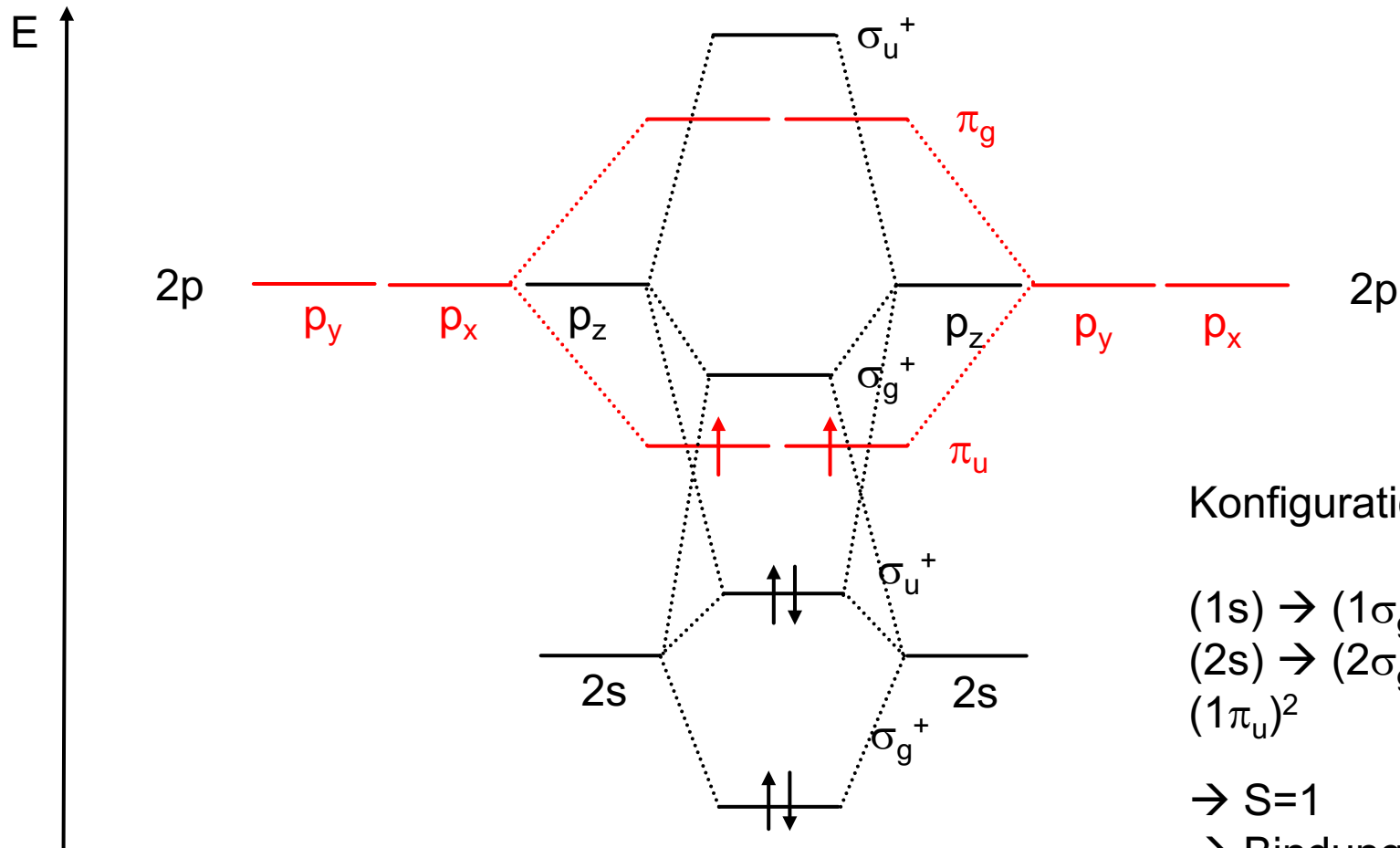
$$\begin{aligned} (1s) &\rightarrow (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2 \\ (2s) &\rightarrow (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2 \\ (1\pi_u) &^4 \end{aligned}$$

$\rightarrow S=0$

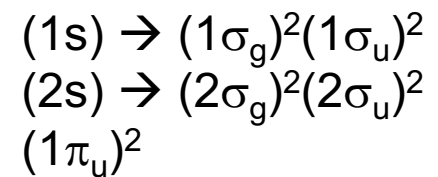
\rightarrow Bindungsordnung = 2

Homonukleare Moleküle (B_2 , C_2 , N_2)

Energie der 2s-AO liegt bei B, C, N nur wenig tiefer als Energie von 2p-AO



Konfiguration für C_2 :



→ $S=1$

→ Bindungsordnung = 2

Eigenschaften von B_2 , C_2 , ..., F_2 , Ne_2

	B_2 ,	C_2 ,	N_2 ,	O_2 ,	F_2 ,	Ne_2
Bindungsordnung	1	2	3	2	1	0
Bindungslänge / Å	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	3.30
Diss.Energie / kJ mol ⁻¹	290	640	940	459	250	1.91