

Chemische Bindung

Jonas Spinner
26. Oktober 2021

Bitte nicht diese pdf weiterverbreiten,
sondern den Link <https://www.jspinner.de>.
Dort gibts die aktuelle Version!

Dies ist eine privat erstellte Zusammenfassung und richtet sich an einen Studenten, der das Thema bereits aus einer Einführungsvorlesung kennt. Übersichtlichkeit und Struktur sind mir besonders wichtig, deshalb schreibe ich in Stichpunkten. Ich kommentiere die Themen, die ich wichtig finde und zeige die Rechnungen, die ich lehrreich finde. Insbesondere versuche ich, Aussagen zu verallgemeinern und direkt zu formulieren, was sicherlich manchmal schief geht. Ich freue mich über Rückmeldungen!

Im Folgenden eine kleine Liste von Quellen, auf die ich beim Anfertigen dieser Zusammenfassung zurückgegriffen habe. Die Punkte sind nach abnehmender Relevanz geordnet.

- Einführungs-Vorlesung: Theorie der Chemischen Bindung 2020/21 (Klopper)
- Kützelnigg - Theoretische Chemie

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	2
1.1	Chemie-Basics	2
1.1.1	Grundbegriffe zu Chemie	2
1.1.2	Natürliche Einheiten für Moleküle $m_e = a_0 = 1$	3
1.2	Beschreibung eines Moleküls	3
1.2.1	Hamiltonoperator eines Moleküls	3
1.2.2	Born-Oppenheimer-Näherung und adiabatische Näherung	4
1.3	Methoden zur Bestimmung der Energieeigenwerte eines Moleküls	4
1.3.1	Linearer Variationssatz	4
1.3.2	Coupled-Cluster-Ansatz	5
2	Molekülorbital-Theorie	6
2.1	Grundlagen	6
2.1.1	Basiswechsel von Molekülorbitalen	6
2.1.2	Diagonalisierung des Hamiltonoperators mit LCAO-Ansatz	7
2.1.3	Interpretation von Molekülorbitalen	8
2.1.4	Eigenschaften von Molekülen aus MO-Theorie	9
2.2	H_2^+ -Molekülion	10
2.2.1	Beschreibung des H_2^+ -Molekülions	10
2.2.2	Quasiklassische Beschreibung	11
2.2.3	MO-LCAO-Ansatz	11
2.2.4	Interpretation: Zustandekommen der chemischen Bindung	12
2.3	H_2 -Molekül	12
2.3.1	Beschreibung des H_2 -Moleküls	12
2.3.2	MO-LCAO-Ansatz	12
2.3.3	Verallgemeinerung: Molekülorbitale für 2-atomige Moleküle	14
2.4	Hückel-Molekülorbital-Theorie	14
2.4.1	Grundlagen der Hückel-Theorie	14
2.4.2	Beispiele für Hückel-Theorie	15
2.4.3	Einfache Erweiterungen	16
2.4.4	Walshsche Regeln für AB_n -Moleküle	16
2.5	Lokalisierte und delokalisierte Bindungen	17
2.5.1	Grundlagen	17
2.5.2	Kriterien für Lokalisierbarkeit	18
2.5.3	Lokalisierungsverfahren und Hybridorbitale	18
2.5.4	Nicht-lokalisierbare Moleküle	19
2.6	Beschreibung von Komplexen	20
2.6.1	Grundlagen Komplexe	20
2.6.2	Kristallfeldmodell	21
2.6.3	MO-Theorie für Komplexe	22

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Chemie-Basics

1.1.1 Grundbegriffe zu Chemie

- Mesomerie = Moleküle lassen sich nicht durch eine einzige Strukturformel darstellen, sondern sind Mischform(mesomere Grenzstruktur) aus mehreren Strukturformeln
 - M-Effekt(klassisches Bsp): Substituent bringt zusätzliche/weniger π -Elektronen \Rightarrow Doppelbindungen klappen um
 - * Substituent = Atomgruppe an einer Stelle, an die eigentlich ein H-Atom gehört
 - * +M-Effekt: Substituent hat freies Elektronenpaar(zB O^- , NH_2 , OH , NH , F)
 - * -M-Effekt: Substituent hat Doppel- oder Dreifachbindung(zB $COOH$, NO_2)
- Ligand = Atomgruppe, die an einem Zentralatom hängt
- Bindungstypen
 - σ -Bindung = Einfachbindung, Elektronenschwerpunkt in der Kernverbindungsachse
 - π -Bindung = Bindung zusätzlich zu einer Einfachbindung durch Überlappung von p-Orbitalen außerhalb der Kernverbindungsachse
 - δ -Bindung = Bindung zusätzlich zu einer Einfachbindung durch Überlappung von d-Orbitalen außerhalb der Kernverbindungsachse
- Valenzbindungstheorie
 - Modell: Überlappe nicht-wechselwirkende Atomorbitale oder Hybridorbitale und bringe Moleküle damit auf Edelgaskonfiguration
- VSEPR-Modell
 - Modell: Nicht-verbundene Atome stoßen sich maximal ab
 - * Genauer: Elektronenpaare an den nicht-verbundenen Atomen stoßen sich maximal ab
 - Kann damit Molekülstrukturen(Liganden um ein Zentralatom) klassifizieren und Bindungswinkel vorhersagen
- Dimer/Oligomer/Polymer = Molekül aus 2/mikroskopisch vielen/makroskopisch vielen identischen Komponenten(=Monomere)
- Radikal = Molekül mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron
 - Radikale sind reaktiv, da sie Edelgaskonfiguration(nur gepaarte Valenzelektronen) erreichen wollen

1.1.2 Natürliche Einheiten für Moleküle $m_e = a_0 = 1$

- Idee: Einheitensystem für Dynamik(3 Dimensionen) \Rightarrow Setze 2 Einheiten auf 1(zB Wirkung&Geschwindigkeit, Masse&Länge) und wähle für dritte Dimension(zB Energie) eine geschickte Einheit
 - Selbe Idee wie in Teilchenphysik, aber mit anderen Größenskalen
 - * Teilchenphysik: $\hbar = c = 1$, Energie in eV
 - * Chemie: $m_e = a_0 = 1$, Energie in E_h
 - Kann nachträglich die Dimensionen von m_e, a_0 ergänzen \Rightarrow Keine Information geht verloren
 - Massen und Längen auf 1 setzen ist geschickt, da das die einzigen dimensionsbehafteten Größen im Hamiltonoperator eines Moleküls sind
- Natürliche Einheit für Energie: $E_h = 2 E_R = m_e c^2 \alpha^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \approx 4.359 \times 10^{-18} \text{ J}$
 - Wähle $E_h = 1$ und nicht $E_R = \frac{1}{2} E_h = 1$, da damit der Hamilton-Operator einfacher aussieht
 - * Mit $E_h = 1$ haben kinetische Terme einen Vorfaktor $\frac{1}{2}$ und potentielle Terme keinen Vorfaktor
 - * Mit $E_R = 1$ haben kinetische Terme keinen Vorfaktor und potentielle Terme einen Vorfaktor $\frac{1}{2}$
- Natürliche Einheit für Länge: $a_0 = \frac{\hbar}{m_e \alpha} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$
- Natürliche Einheit für Masse: $m_e \approx 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1.2 Beschreibung eines Moleküls

1.2.1 Hamiltonoperator eines Moleküls

- Kompletter Hamilton-Operator $H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}$
 - Eigenschaften des Moleküls: N Atomkerne mit Ladungen Z_I , n Elektronen
 - Notation: Verwende Kleinbuchstaben für Elektron-Indizes und Großbuchstaben für Atomkern-Indizes
 - $T_N = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{m_I} \Delta_I$ sind kinetische Energien der Kerne
 - * m_I wird in Einheiten von Elektronmassen angegeben
 - $T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i$ sind kinetische Energien der Elektronen
 - $V_{NN} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}}$ sind Coulomb-WW der Kerne
 - $V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_{iI}}$ sind Coulomb-WW zwischen Kernen und Elektronen
 - $V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ sind Coulomb-WW der Elektronen
- Elektronischer Hamilton-Operator $H_e = T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} = H - T_N$
 - Anschaulich: Atomkerne haben keine kinetische Energie \Rightarrow Atomkerne sind fest lokalisiert
- n -Elektron-Operatoren
 - Motivation: Klassifikation von Operatoren nach Rechenaufwand für Berechnung der Matrixelemente
 - Bedeutung: Kategorisierung von Operatoren nach Anzahl der Elektronen, die nicht-trivial im Matrixelement beitragen
 - * Trivial beitragende Elektronen: Operator ändert Eigenschaften des Elektrons nicht \Rightarrow Kann Normierung deren Wellenfunktion verwenden
 - 0-Elektron-Operatoren $T_N, V_{NN} \Rightarrow$ Rechenaufwand $\mathcal{O}(1)$
 - * Keine Elektron-Orbitale nötig, kann einfach Positionen der Kerne einsetzen
 - 1-Elektron-Operatoren $T_e, V_{eN} \Rightarrow$ Rechenaufwand $\mathcal{O}(n)$
 - 2-Elektron-Operatoren $V_{ee} \Rightarrow$ Rechenaufwand $\mathcal{O}(n^2)$
 - Hintergrund zur Rechenaufwand-Überlegung: Über Elektronkoordinaten muss integriert werden, Kern-Koordinaten sind fest(in der Gleichgewichtslage des Moleküls)

1.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung und adiabatische Näherung

- Motivation: Brauche eine Näherung, um Elektron- und Kernbewegung von Molekülen getrennt behandeln zu können
 - Beim H-Atom(2-Körper-Problem) einfach möglich mit Schwerpunkt- und Relativ-Koordinaten
 - Behandlung von Elektron- und Kernbewegung in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten auch möglich, aber sehr aufwändig
- Born-Oppenheimer-Näherung: $m_K \gg m_e \Rightarrow T_e \gg T_N \approx 0$
 - Anschaulich: Da Kerne deutlich schwerer sind als Elektronen, ist die kinetische Energie von Kernen im Vergleich zur kinetischen Energie von Elektronen vernachlässigbar
 - * Verallgemeinerung der Einführung von Schwerpunkt- und Relativkoordinaten
- Adiabatische Näherung
 - Anschaulich: Ehrlichere Behandlung als die Born-Oppenheimer-Näherung mit gleichem Ergebnis
- 1. Separationsansatz für die Gesamt-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_N) = \psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_N)\psi_N(\vec{r}_N)$ mit Wellenfunktionen für Elektronen $\psi_e(\vec{r}_e)$ und Kerne $\psi_N(\vec{r}_N)$
 - Anschaulich: Kann die Kernbewegung abspalten(Näherung)
 - Formal: Definiere $\psi_N(\vec{r}_N)$ so, dass es nicht von \vec{r}_e abhängt
 - * Wenn man diesen Schritt nicht machen würde, wäre der Separationsansatz sinnlos
 - Notation: \vec{r}_e/\vec{r}_N für irgendwelche Elektron-/Kern-Koordinaten
 - Allgemeinerer Ansatz: Beliebige Linearkombination von Elektron- und Kern-Wellenfunktionen
$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_N) = \sum_k \psi_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{r}_N)\psi_{N,k}(\vec{r}_N)$$
 - * Im üblicherweise verwendeten Separationsansatz werden nur die Grundzustands-Wellenfunktionen verwendet
 - * Allgemeinerer Ansatz nötig, wenn Kerne sich schnell bewegen oder bei vermiedenen Überkreuzungen
- 2. Separationsansatz in Schrödingergleichung einsetzen $H\psi = (E_e + T_N)\psi \approx E_e\psi_e\psi_N + \psi_e T_N\psi_N$
 - Muss elektronisches Problem $H_e\psi_e = E_e\psi_e$ lösen
 - * Bezeichne Energieeigenwerte $E(\vec{r}_N)$ als Potential-Hyperfläche
 - Verwende $H_e\psi = \psi_N H_e\psi_e = E_e\psi$
 - Adiabatische Näherung: $T_N\psi = \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{m_I} \Delta_I \phi_e \phi_N = \phi_e T_N \phi_N + \phi_N T_N \phi_e + \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{m_I} (\vec{\nabla}_I \phi_e)(\vec{\nabla}_I \phi_N) \approx \phi_e T_N \phi_N$
 - * Anschaulich: Näherung ist $\vec{\nabla}_I \phi_e \ll \vec{\nabla}_I \phi_N$ bzw $\Delta \phi_e \ll \Delta \phi_N$ bzw Abhängigkeit ϕ_e von \vec{r}_N ist nur schwach
 - Schrödinger-Gleichung für Bewegung der Kerne bzw ϕ_N : $(E_e + T_N)\phi_N = E_N \phi_N$
 - * Anschaulich: Elektron-Energien sind Potential für die Kernbewegung
- Diagonalkorrektur für Born-Oppenheimernäherung $\langle \phi_e | T_N | \phi_e \rangle$
 - Begründung: Zeitunabhängige Störungstheorie erster Ordnung für den Einfluss der Kernbewegung auf das Elektron-Problem
 - Diagonalkorrektur macht Energien abhängig vom Isotop bzw m_I
 - Für diese Vorlesung genügt Born-Oppenheimer-Näherung

1.3 Methoden zur Bestimmung der Energieeigenwerte eines Moleküls

1.3.1 Linearer Variationssatz

- Anwendung: Schrödingergleichung für Moleküle näherungsweise lösen
 - Konkret: Finde obere Schranke für Energie des Grundzustands

- Finde dabei auch eine Näherung für die Wellenfunktion
- Variationstheorem $\langle \phi | H | \phi \rangle \geq \langle \phi | \phi \rangle E_0$
 - Benutze Variationstheorem \Rightarrow Kann nur Grundzustände untersuchen, keine angeregten Zustände
- Linearer Variationssatz: Ansatz $|\phi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ führt auf Eigenwertproblem $\sum_j H_{ij} c_j = \sum_k E_k S_{ik} c_k$ mit unteren Schranken E_i für die Energieeigenwerte von H
 - Anschaulich: Bekomme näherungsweise Lösung des Problems mit irgendeinem Ansatz für $|n\rangle$
 - * Guter Ansatz: Wenige Basisfunktionen $|n\rangle$, mit denen man trotzdem ein gutes Ergebnis erhält
 - * Wenn man eine vollständige Basis (unendlich viele Elemente) für $|n\rangle$ ansetzt, bekommt man die allgemeine Lösung des Problems
 - * Achtung: Gefundene Energien sind immer obere Schranken an die tatsächlichen Energien
 - Elegante Notation: $\sum_j \langle i | H | j \rangle c_j = \sum_k E_k \langle i | k \rangle c_k$, definiere dann $H_{ij} = \langle i | H | j \rangle$, $S_{ij} = \langle i | j \rangle$
 - * Funktionen im Ansatz $|n\rangle$ müssen keine vollständige Basis sein $\Rightarrow S_{ij} \neq \delta_{ij}$
 - Herleitung: Multipliziere Schrödingergleichung von links mit $\langle i |$ und verwende Variationstheorem
 - Lösung des Eigenwertproblems: Koeffizienten c_i mit Energieeigenwerten E_i
- Notizen zur Anwendung
 - Schwierigkeit in der Anwendung: $H_{ij} = \langle i | H | j \rangle$ berechnen für Funktionen im Ansatz $|n\rangle$
 - Wegen $H^\dagger = H$ gilt immer $H_{ij}^* = H_{ji}$

1.3.2 Coupled-Cluster-Ansatz

- Alternative Methode zur Lösung der Schrödingergleichung für Moleküle
 - Historisch: Entwickelt für Kernphysik, heute verwendet in Quantenchemie
 - Wird in dieser Vorlesung nicht weiter behandelt
- Formalismus
 1. Ansatz $\phi = e^T \phi_0$ mit einfacher Referenzfunktion ϕ_0 und Cluster-Operator $T = \sum_i c_i T_i$
 - Bsp: Wähle Wellenfunktion des Grundzustands für ϕ_0
 2. Bestimme Näherung für Energie-Eigenwerte E und Koeffizienten c_i mit Bedingung $\langle \psi | (H - E) | \phi \rangle = 0$ mit typischen Wellenfunktionen ψ des Problems
 - Kann beliebig viele Bedingungen konstruieren, verwende nur die wichtigsten
 - Verallgemeinerung: Cluster-Operator T als Superposition aller möglichen Anregungen von ϕ_0
- Bsp für ein 2-atomiges Molekül
 - i -te Anregung der 1-Atom-Wellenfunktionen für Atom A ist ϕ_i^A
 - Wähle $\phi_0 = \phi_0^A \phi_0^B$ und $T = t_A T_A + t_B T_B$ mit $T_A \phi_0^A = \phi_1^A$
 - Finde Bedingungen $\langle \phi_0^A \phi_0^B | H - E | \phi \rangle = 0$, $\langle \phi_1^A \phi_0^B | H - E | \phi \rangle = 0$, $\langle \phi_0^A \phi_1^B | H - E | \phi \rangle = 0$

Kapitel 2

Molekülorbital-Theorie

2.1 Grundlagen

2.1.1 Basiswechsel von Molekülorbitalen

- Grundlagen
 - Grundkonzept von QM: Observablen hängen nicht von der verwendeten Basis des Hilbertraums ab
 - * Kann diesen Freiheitsgrad geschickt festlegen, um die Beschreibung des Problems zu vereinfachen oder das Problem anschaulicher zu machen
 - Idee von LCAO-Ansatz: Für näherungsweise Beschreibung eines Moleküls genügt ein endlichdimensionaler Hilbertraum bzw endlich viele Zustände
- Wichtige Basen
 - Basis der Atomorbitale
 - * Anschaulich: Ausgangssituation für jede Rechnung(wähle die Atomorbitale, die in der Rechnung berücksichtigt werden)
 - Basis der Energieeigenzustände des Hamiltonoperators
 - * Anschaulich: Mathematisch die sinnvollste Basis, da die Orbitale hier bestimmte Energie haben
 - Kann nur in dieser Basis die Besetzungszahlen bestimmen
 - * Wechsel in diese Basis durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators
 - Basis der lokalisierten Molekülorbitalen
 - * Anschaulich: Physikalisch die sinnvollste Basis, da hier die besetzten Molekülorbitale(Bindungen) nicht über das ganze Molekül verteilt sind
 - * Komme in diese Basis durch ein Lokalisierungsverfahren ausgehend von der Basis der Eigenzustände des Hamiltonoperators
 - Basis der symmetriadaptierten Atomorbitale
 - * Anschaulich: Gruppentheoretisch die sinnvollste Basis, da diese Molekülorbitale Eigenzustände zu möglichst vielen Symmetrien des Problems sind
 - * Mache Basiswechsel für Molekülorbitale, sodass die Basiselemente Eigenvektoren der (diskreten) Symmetrien des Moleküls sind(zB Parität bei CO_2 , Tetraeder bei CH_4 etc)
 - * Hamilton-Operator oft blockdiagonal in dieser Basis \Rightarrow Matrixeigenwertproblems faktorisiert
- Übergänge zwischen Basen
 - Basiswechsel in QM durch unitäre Transformationen
 - * Kann reelle Koeffizienten für die Zustände wählen(?) \Rightarrow Orthogonale Transformationen genügen
 - Achtung: Damit die Besetzungszahlen nach der Transformation dieselben sind, dürfen nur Orbitale mit gleicher Besetzungszahl vermischt werden
 - * Beim Basiswechsel zur Diagonalisierung des Hamilton-Operators ist das egal, da dort die Besetzungszahlen noch nicht bekannt sind
 - Kontrolle: Transformation darf Anzahl der Orbitale nicht ändern
 - * Basiswechsel darf Dimension des Vektorraums nicht ändern

2.1.2 Diagonalisierung des Hamiltonoperators mit LCAO-Ansatz

- Anschaulich: Bestimmung der Molekülorbitale ist ein Basiswechsel von der Basis der Atomorbitale zur Basis der Eigenzustände des Hamilton-Operators
 - Verwende Begriff Molekülorbital hier im Sinne von Eigenfunktion des Hamilton-Operators
 - Muss für Mehrelektronensysteme außerdem die Gesamtwellenfunktion konstruieren
- Idee beim LCAO-Ansatz: Schneide einen Teil vom Hilbertraum ab (Auswahl der Atomorbitale) und rechne im vereinfachten Hilbertraum weiter
 - Formal: Beitrag der Zustände im abgeschnittenen Teil des Hilbertraums ist vernachlässigbar
 - Wegen Variationstheorem sind die gefundenen Grundzustandsenergien obere Schranken an die tatsächlichen Grundzustandsenergien
- Vorgehen
 - Gegeben: Hamiltonoperator des Moleküls, Menge von Atomorbitalen $\{\phi^i\}$ für die Atome des Moleküls
 - * Achtung: Menge von Atomorbitalen ist keine Basis des Hilbertraums (eine Basis hat unendlich viele Elemente)
 - * Auswahl der Atomorbitale ist entscheidend für die Güte des Ergebnisses
 - * Atomorbitale hängen jeweils vom Abstand des Elektrons zum Atomkern ab
 - Notation: Obere Indizes für Matrix-Multiplikation, untere Indizes für unterschiedliche Eigenvektoren
- 1. MO-LCAO-Ansatz für Molekülorbitale $\psi_i = \sum_k c_i^k \phi^k$
 - Anschaulich: Entwickelte Molekülorbitale in Atomorbitalen (keine Basis, da nicht vollständig)
- 2. Koeffizienten c_i^k bzw Transformationsmatrix $O_{ki} = c_i^k$ so bestimmen, dass die Molekülorbitale die Schrödingergleichung $\sum_k H^{jk} c_i^k = \sum_m E_i S^{jm} c_i^m$ lösen mit $H^{ij} = \langle \phi^i | H | \phi^j \rangle$, $S^{ij} = \langle \phi^i | \phi^j \rangle$
 - Trick: Für $c_i^k = (S^{-1/2} v_i)^k$ und $\tilde{H} = S^{-1/2} H S^{-1/2}$ bekommt man $\sum_k \tilde{H}^{jk} v_i^k = E_i v_i^j$
 - Finde Molekülorbitale ψ_i und sortiere deren Indizes nach aufsteigender Energie
 - Orbitalenergien in Abhängigkeit von den Kernabständen darstellen \Rightarrow Finde Grundzustand ψ^0 und Gleichgewichtskonfiguration der Kerne
 - * 2atomige Moleküle: Einfach, da es nur eine Koordinate gibt
 - * Mehratomige Moleküle: Verwende experimentelle Werte für Kernabstände
- 3. Gesamtwellenfunktion in Hartree-Fock-Näherung $\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \psi^0(\vec{r}_1) s_1(+\frac{1}{2}) & \cdots & \psi^0(\vec{r}_n) s_n(+\frac{1}{2}) \\ \psi^0(\vec{r}_1) s_1(-\frac{1}{2}) & \cdots & \psi^0(\vec{r}_n) s_n(-\frac{1}{2}) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi^0(\vec{r}_1) s_1(\pm\frac{1}{2}) & \cdots & \psi^0(\vec{r}_n) s_n(\pm\frac{1}{2}) \end{pmatrix}$
 - Notation: $\psi^0(\vec{r}_i)$ ist das Grundzustands-Molekülorbital des i -ten Elektrons
 - * Achtung: Unterschiedliche Elektronen haben unterschiedliche Grundzustände $\Rightarrow \psi^0$ sind unterschiedliche Funktionen für die unterschiedlichen Elektronen
 - Habe bisher 1-Elektronen-Problem betrachtet, berücksichtige jetzt Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen
 - * Für 1-Elektronen-Problem ist der Spin-Freiheitsgrad nicht wichtig, da es im Hamilton-Operator keine Spin-ändernden Terme gibt und der Spin-Teil der 1-Elektron-Wellenfunktion daher im Matrixprodukt immer trivial 1 (Normierung) liefert
 - Hartree-Fock-Näherung: Berücksichtige nur die Grundzustand-Konfiguration
 - * Grundzustand eines Moleküls mit ≥ 2 Elektronen beinhaltet mehrere Molekülorbitale
 - * Möglichst viele Elektronen im selben Zustand in HF-Näherung \Rightarrow Minimale Korrelation
 - Generiere automatisch eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion mit Slater-Determinante
 - * System mit gerader Anzahl von Elektronen \Rightarrow Spins sind gepaart (abwechselnd $m_s = \frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ in Slater-Determinante)
 - * System mit ungerader Anzahl von Elektronen \Rightarrow Maximale Anzahl von Spins ist gepaart, der Rest ist parallel (gleich viele $m_s = \pm\frac{1}{2}$, der Rest hat $m_s = \frac{1}{2}$)

- CI-Ansatz(allgemeiner): Ortswellenfunktion ist Linearkombination von allen Molekülorbitalen mit gleicher Symmetrie
 - * Anzahl der Terme skaliert wie $n!$ (alle möglichen Kombinationen der Elektronen) \Rightarrow Zu rechenaufwändig
- Interpretation der Ergebnisse von MO-LCAO
 - MO-LCAO gut für Beschreibung von Molekülen im Gleichgewicht, nicht für Dissoziationsverhalten
 - * Grund: Hartree-Fock-Näherung(minimale Elektron-Korrelation) wird mit zunehmendem Abstand der Elektronen schlechter
 - Ergebnisse hängen stark von der Güte der Wahl der Atomorbitale ab
 - Valenzbindungstheorie/Heitler-London-Theorie ist alternative Beschreibung der chemischen Bindung
 - * Fokus liegt hier auf Konfigurationswechselwirkung zwischen Elektronen \Rightarrow Beschreibt Dissoziationsverhalten gut

2.1.3 Interpretation von Molekülorbitalen

- Quantenzahlen für Molekülorbitale
 - Beschreibe Molekülorbitale mit Quantenzahlen von den Symmetrien des Hamilton-Operators
 - Typische Quantenzahlen: Parität(Spiegelung an einer Ebene), m_l (Rotationssymmetrie um eine Achse), l (Isotropie)
 - Funktioniert gut für 2-atomige Moleküle, schwierig für mehratomige Moleküle
- Darstellung der Abstandsabhängigkeit von Orbitalenergien E_i
 - Kann für jedes Orbital die Abhängigkeit der zugehörigen Energie E_i im Hyperraum der relativen Abstände der Atomkerne darstellen
 - * Darstellung ist einfach(1 Parameter), falls nur 2 Atomkerne beteiligt sind
 - * Bsp mehratomige Moleküle: Walsh-Diagramm(Orbitalenergie als Funktion des Bindungswinkels)
 - Erwarte $E_i \rightarrow \infty$ für kleine Abstände, da die Kern-Kern-Abstoßung divergiert
 - * Für sehr kleine Abstände dominiert die starke WW und die Kern-Kern-Abstoßung verschwindet \Rightarrow Habe größeren Atomkern
 - Erwarte $E_i \rightarrow E_0$ mit Summe der Energien der isolierten Atome für große Abstände
 - Erwarte ein Minimum in E_i für die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls
- Darstellung von Orbitalenergien E_i im MO-Diagramm
 - Idee: Trage Orbitalenergien des Gesamtmoleküls im Vergleich zu den Orbitalenergien der einzelnen Komponenten nebeneinander auf
 - * Kann Atome als Komponenten nehmen oder ganze Atomgruppen
 - Veranschaulicht Zusammensetzung der Molekülorbitale aus Orbitalen der Komponenten mit Verbindungslinien
 - * Kann mit einfachen Argumenten Zusammensetzungen ausschließen(zB kein s -Beitrag zu einem π -Orbital)
- Kategorisierung von Molekülorbitalen
 - Molekülorbital heißt nichtbindend : \Longleftrightarrow Bereiche größter Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Molekülorbital liegen nicht in einer Ebene
 - * Bsp: $2p_z$ -Atomorbital, das senkrecht zur Ebene steht, in der die Atome liegen
 - Molekülorbital heißt antibindend/bindend : \Longleftrightarrow Es gibt Paare von Atomen im Molekül, zwischen denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet/nicht verschwindet

- * Anschaulich: Paaren von Atomen, zwischen denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht verschwindet, sind gebunden
- * In einem bindenden Molekülorbital kann es auch Paare von Atomen geben, die keine Bindung eingehen
- * Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Molekülorbitals verschwindet zwischen zwei Atomen, wenn die Wellenfunktion ebenfalls verschwindet bzw wenn das Vorzeichen der Wellenfunktion bei den beiden Atomen unterschiedlich ist
- * Notation: Antibindendes/bindendes Molekülorbital mit/ohne Stern
- Zwischen zwei Gruppen von Atomen befindet sich eine Knotenebene : \Longleftrightarrow Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet zwischen den beiden Gruppen
 - * Definition ist nicht eindeutig, da Definition von Gruppe von Atomen schwammig ist
- Räumliche Darstellung von Molekülorbitalen
 - Ziel: Räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit darstellen
 - * Problem: Brauche dafür 4 Dimensionen(3 Raumdimensionen + Aufenthaltswahrscheinlichkeit)
 - Idee: Stelle Bereiche mit einer Mindest-Aufenthaltswahrscheinlichkeit in 2 Farben dar
 - * Motivation: Bin nur an ungefähre Aufenthaltswahrscheinlichkeit interessiert, aber es ist wichtig zu wissen, ob die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen Atomen verschwindet oder nicht
 - * Benutze gleiche Farben für benachbarte Atome, zwischen denen es eine Bindung gibt
 - * Benutze unterschiedliche Farben für benachbarte Atome, zwischen denen es keine Bindung gibt (verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit)
 - * Formal: Unterschiedliche Farben für unterschiedliche Vorzeichen der Koeffizienten c_i^k im Molekülorbital
 - Darstellung verstehen: Stelle mir Wellenfunktion(oder direkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit) vor mit Peaks nach oben/unten bei gefärbten Bereichen
 - * Peaks in gleiche/unterschiedliche Richtungen bei gleicher/unterschiedlicher Farbe

2.1.4 Eigenschaften von Molekülen aus MO-Theorie

- Besetzungszahlen $n_k \in \{0, 1, 2\}$
 - Anschaulich: Anzahl der Elektronen im Molekülorbital k
 - Bestimme Besetzungszahlen der Molekülorbitale in der Basis der Eigenvektoren des Hamilton-Operators, da die Molekülorbitale hier bestimmte Energien haben
 - * Vorgehen: Molekülorbitale mit zunehmender Energie der Reihe nach mit maximaler Anzahl an Elektronen besetzen, bis alle Elektronen verteilt sind
 - Basiswechsel von Molekülorbitalen dürfen nur Molekülorbitale mit selber Besetzungszahl mischen
- Dichte-Matrix $p_{ij} = \sum_k c_{ik} c_{jk} n_k$ mit $c_{ji} := c_i^j$
 - c_{ij} sind die Koeffizienten des Basiswechsels von der Atomorbital-Basis zur Molekülorbitalbasis, die den Hamilton-Operator diagonalisiert
 - Anschaulich: $p_{ij} = \sum_k c_{ik} n_k c_{jk} = (c n c^T)_{ij}$ sind die Besetzungszahlen in der Atomorbital-Basis
 - Ladungsordnungen p_{ii} : Anzahl der Elektronen im Atomorbital i
 - Bindungsordnung $p_{ij} = p_{ji}, i \neq j$: Hälfte der Anzahl der Elektronen, die an der Bindung zwischen den Atomorbitalen i und j beteiligt sind
 - * Nur Hälfte der Elektronen, da p_{ij} symmetrisch ist und p_{ij} und p_{ji} denselben Beitrag liefern
 - * Positive/negative Bindungsordnung \Rightarrow Anziehender/abstoßender Effekt der Elektronen
 - * Bindungsordnung macht nur für benachbarte Atome Sinn
- Populationsanalyse
 - Populationskoeffizienten $P_{ij} = S_{ij} \sum_k n_k c_{ik} c_{jk} = S_{ij} p_{ij}$

- * Anschaulich: Anzahl der Elektronen in der Bindung (i, j) für $i \neq j$ bzw im Atom i für $i = j$
- * Muss berücksichtigen, dass man bei Nicht-Diagonal-Koeffizienten denselben Beitrag zweimal bekommt (Hin- und Rückrichtung) \Rightarrow Kann man umgehen mit Definition $P_{ij} = (2 - \delta_{ij})S_{ij}p_{ij}$
- * P_{ij} für $i = j$ ist groß \Rightarrow Bindung hat ionischen Charakter(Elektronen sind in Atomen)
- * P_{ij} für $i \neq j$ ist groß \Rightarrow Bindung hat kovalenten Charakter(Elektronen sind in Bindungen)
- * Relation für Anzahl der Elektronen: $\text{tr}(pS) = n_{e-}$
 - Für $p = CnCT$ gilt $\text{tr}(pS) = \text{tr}(CnCT S) = \text{tr}(S^{-1/2}VnV^T S^{-1/2}S) = \text{tr}(VnV^T) = \text{tr}n = n_{e-}$
 - Verwende $C = S^{-1/2}V, c_i^k = C_{ki}, v_i^k = V_{ki}$ (oberer Index ist Vektorindex) und $S^T = S$ (per Definition), $V^T V = 1$ (per Definition)
- Brutto-Atom-Population/Mulliken-Ladung $q_A = \sum_{A \ni i=1}^N \sum_j p_{ij}$ (Summation über die Atomorbitale von A): Anzahl der Elektronen am Atom A
- Partialladungen $\delta_i = N_i - \sum_j P_{ij}$
 - * Anschaulich: Anzahl der zusätzlichen Ladungen am Atom i durch die Bindung
 - * Kontrolle: Summe der Partialladungen muss verschwinden
- Man sagt auch Mulliken-Populationsanalyse und Mulliken-Ladungen (statt Partialladungen)
- Problem: Ergebnisse hängen stark von der gewählten Basis ab

2.2 H_2^+ -Molekülon

2.2.1 Beschreibung des H_2^+ -Moleküliions

- Hamilton-Operator $H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{ab}} = H_{0,a} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{ab}}$
 - $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ mit Positionen \vec{r}_1 (Elektron), \vec{r}_a/\vec{r}_b (Protonen)
 - Koordinatensystem-Wahl: Ursprung zwischen den Protonen, z-Achse verläuft durch die Protonen
- Bezeichnung der 1-Elektron-Molekül-Zustände $n\alpha_{u/g}$
 - $[H, L_3] = 0$ mit Elektron-Bahndrehimpuls $\vec{L} \Rightarrow m_l$ bzw $\alpha \in \{\sigma, \pi, \delta\}$ ist Quantenzahl
 - * Anschaulich: Problem ist symmetrisch unter Drehungen um z-Achse bzw $[H, L_3] = 0$
 - * Formal: Kann Azimutalwinkel für H_2^+ normal definieren, $L_3 = -i\hbar\partial_\phi$ benötigt nur Azimutalwinkel \Rightarrow Kann mit L_3 normal arbeiten
 - * Bezeichne Zustände mit $\sigma(m_l = 0), \pi(m_l = \pm 1), \delta(m_l = \pm 2)$ etc
 - $[H, \vec{L}^2] \neq 0$ mit Elektron-Bahndrehimpuls $\vec{L} \Rightarrow l$ ist keine Quantenzahl
 - * Habe 3-Körperproblem \Rightarrow Wechsel in Kugelkoordinaten und $\vec{P}^2 = P_r^2 + \frac{1}{r^2}\vec{L}^2$ nicht ganz so einfach
 - * Problem ist nicht isotrop \Rightarrow Erwarte, dass \vec{L}^2 keine Quantenzahl des Systems ist bzw $[H, \vec{L}^2] \neq 0$
 - $[H, S_3] = [H, \vec{S}^2] = 0$ mit Elektron-Spin $\vec{S} \Rightarrow m_s, s = \frac{1}{2}$ sind Quantenzahlen
 - * Chemie-Habits: Benenne Zustände nicht nach (m_s, s) und berücksichtige, dass jeder Zustand doppelt ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) besetzt werden kann
 - $[H, \mathcal{P}] = 0$ mit Paritätsoperator $\mathcal{P} \Rightarrow g/u$ ist Quantenzahl
 - * Anschaulich: Wegen geschickter Wahl des Koordinatensystems ist Problem symmetrisch unter Parität $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$
 - * Folgerung: Zustände müssen gerade oder ungerade sein (\mathcal{P} -Eigenwerte sind ± 1)
 - Restliche Symmetrien \Rightarrow Entartungsquantenzahl n
- Nur ein Elektron \Rightarrow Muss Spin-Wellenfunktionen nicht berücksichtigen

2.2.2 Quasiklassische Beschreibung

- Idee: Elektronendichte im H_2^+ als Mittelwert der Elektronendichten der 1s-Orbitale im H
 - Erlaube keine Interferenzterme(deshalb quasiklassisch) zwischen den beiden 1s-Orbitalen
- Ansatz: $\rho_{QK} = \frac{1}{2}(\rho_a + \rho_b)$
 - Verwende Elektronendichten der Atomorbitale $\rho_i = |\psi_i|^2 = \frac{1}{\pi}e^{-2r_{i1}}, i \in \{a, b\}$
- Finde $E_{QK} = \frac{1}{2}(\int d^3r \psi_a^* H \psi_a + \int d^3r \psi_b^* H \psi_b) = \int d^3r \psi_a^* H \psi_a = E_1 + \left(1 + \frac{1}{r_{ab}}\right) e^{-2r_{ab}}$ mit Grundzustandsenergie E_1 des H-Atoms
 - Kein Minimum in der Orbitalenergie \Rightarrow Keine chemische Bindung in diesem Modell
- Fazit: Quasiklassische Betrachtung(keine Interferenzterme) kann chemische Bindung nicht erklären

2.2.3 MO-LCAO-Ansatz

- Naiver Ansatz $\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b$
 - Verwende Wellenfunktionen der Atomorbitale $\psi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{i1}}, i \in \{a, b\}$
 - Problem ist analytisch lösbar: $E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}, c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$
 - Matrizelemente in $\sum_j H_{ij}c_j = \sum_k E_k S_{ik}c_k$ berechnen
 - $S_{ii} = 1, S_{ij} = S_{ji} = \left(1 + r_{ab} + \frac{1}{3}r_{ab}^2\right) e^{-r_{ab}}$
 - $H_{ii} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{r_{ab}}\right) e^{-2r_{ab}}, H_{ij} = H_{ji} = \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{2} - \frac{7}{6}r_{ab} - \frac{1}{6}r_{ab}^2\right) e^{-r_{ab}}$
 - LGS hat nichtlineare Lösung, wenn $\det(H - ES) = 0 \Rightarrow E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$
 - $0 = \det(H - ES) = (H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 \Rightarrow H_{aa} - E = \pm(H_{ab} - \lambda S_{ab})$
 - c_i bestimmen $\Rightarrow c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$
 - Hätte Koeffizienten erraten können, weil man \mathcal{P} -Symmetrie hat: Brauche $\psi_{\pm} \propto \psi_a \pm \psi_b$
 - Kurve $E_+(r_{ab})$ hat ein Minimum bei $r_{ab} \approx 2.5 \Rightarrow$ Finde stabiles H_2^+ -Ion
 - Finde Elektronendichte des Grundzustands($E_+ < E_-$) $\rho = |\psi_+|^2$
 - Problem: Numerische Ergebnisse nicht gut(Faktor $\frac{3}{2}$), Virialsatz nicht erfüllt
- Ansatz mit freiem Parameter $\eta(r_{ab}) \psi = c_1\psi_a(\eta) + c_2\psi_b(\eta)$
 - Idee: Bestimme $\eta(r_{ab})$ für jedes r_{ab} so, dass $E_{\pm}(r_{ab})$ minimiert wird
 - Verwende modifizierte Wellenfunktionen $\psi_i(\eta) = N_{\eta}e^{-\eta r_{i1}}, i \in \{a, b\}$ mit Normierungsfaktor N_{η}
 - Erwartungen für η
 - $\lim_{r_{ab} \rightarrow 0} \eta = 1$ ist He^+ -Atom
 - Kann Wellenfunktionen von beliebigen Atomen mit einem Elektron bestimmen mit $\alpha \rightarrow Z^2\alpha$
 - $\lim_{r_{ab} \rightarrow \infty} \eta = 2$ ist isoliertes H-Atom
 - Kann selbe Rechnung machen wie im naiven Ansatz
 - Kurve $E_+(r_{ab})$ hat ein Minimum bei $r_{ab} \approx 2 \Rightarrow$ Finde stabiles H_2^+ -Ion
 - Finde gute numerische Ergebnisse und erfülle Virialtheorem(im Grundzustand)

2.2.4 Interpretation: Zustandekommen der chemischen Bindung

- Vergleich quasiklassische Lösung/QM-Lösung: $\rho = \rho_{QK} + \Delta\rho$
 - Interferenzterm $\Delta\rho$ erzeugt Minimum in Energiekurve und erlaubt damit die chemische Bindung
 - In quasiklassischer Theorie (keine Interferenz) gibt es keine chemische Bindung
- Virialtheorem für H_2^+ : $\langle E \rangle + \langle T \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$
 - Allgemeines Virialtheorem: $\langle E \rangle + \langle T \rangle = \frac{n}{2}\langle V \rangle$ für Potential $V(\lambda r) = \lambda^n V(r)$
 - Erwarte, dass Virialtheorem nach einer Näherung nicht mehr erfüllt ist
 - * Wenn es dennoch erfüllt ist, zeigt das, dass die Näherung das Ergebnis nur schwach verfälscht
- Modell: Elektron im Kastenpotential
 - Behandle H_2^+ als Elektron im quaderförmigen Kastenpotential
 - * Energieniveaus im Kastenpotential $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$
 - Energie für $L_x = L_y = L_z = \sqrt{3}\pi(H\text{-Atom})$: $E = -\frac{1}{2}$
 - * Energie für isoliertes H-Atom und ein Proton ist dieselbe
 - Energie für $2L_x = 2L_y = L_z = 2\sqrt{3}\pi(H_2^+ \text{ ohne } \eta\text{-Parameter})$: $E = -\frac{3}{8}$
 - * Problem: Keine Energieabsenkung relativ zum isolierten H-Atom \Rightarrow Erwarte nicht, dass H_2^+ stabil ist
 - Energie für $2L_x = 2L_y = L_z = \frac{2\sqrt{3}\pi}{\eta(r_{ab})}(H_2^+ \text{ mit } \eta\text{-Parameter})$: $E \approx -0.586$

2.3 H_2 -Molekül

2.3.1 Beschreibung des H_2 -Moleküls

- Koordinatensystem-Wahl und Symmetrien wie beim H_2^+ -Molekölion
- Hamilton-Operator $H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \Delta_i - \sum_{i=1}^2 \sum_{I=1}^2 \frac{1}{r_{iI}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{aI}} = H_{0,a} + H_{0,b} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}$
- Beschreibung der 2-Elektron-Zustände $n^2 A_{u/g}$
 - Benutze selbe Notation wie für H_2^+ , schreibe aber Großbuchstaben A statt Kleinbuchstaben α für m_l -Quantenzahl
 - Kann für Σ -Zustände noch rechten oberen Index \pm einführen für Verhalten unter Parität bezüglich einer Ebene durch die Molekülachse

2.3.2 MO-LCAO-Ansatz

- Kenne Molekülorbitale bereits vom H_2^+ -Ion, nur die Gesamtwellenfunktion ändert sich
- Naiver Ansatz für Gesamtwellenfunktion des Grundzustands (Hartree-Fock-Näherung)
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}_1) s_1(\frac{1}{2}) & \psi_+(\vec{r}_2) s_2(\frac{1}{2}) \\ \psi_+(\vec{r}_1) s_1(-\frac{1}{2}) & \psi_+(\vec{r}_2) s_2(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} = \psi_+(\vec{r}_1) \psi_+(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(s_1(\frac{1}{2}) s_2(-\frac{1}{2}) - s_1(-\frac{1}{2}) s_2(\frac{1}{2}) \right)$$
 - Verwende 1-Elektron-Wellenfunktionen (Molekülorbitale) $\psi_{\pm}(\vec{r}_i)$ und 1-Elektron-Spinwellenfunktionen $s_i(m_s)$ mit $i \in \{1, 2\}$ für die beiden Elektronen
 - Ansatz ist eine Näherung, da nur Wellenfunktion des Grundzustands ψ_+ berücksichtigt wird
 - Energie-Erwartungswert des Grundzustands $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2H_{aa} - 2\langle \Psi | \frac{1}{r_{a2}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{r_{ab}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$
 - * Verwende $a \rightarrow b$ -Symmetrie: $\langle \Psi | \frac{1}{r_{a2}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{1}{r_{b1}} | \Psi \rangle$
 - Schwierigkeit: 2-Elektronen-Integral $\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$ berechnen
 - * Problem: Muss zwei Integrationen durchführen, die miteinander zusammenhängen \Rightarrow Rechenintensiv

- * Mulliken-Notation für 2-Elektronen-Integrale $(AB|CD) := \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_A^*(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_C^*(\vec{r}_2) \psi_D(\vec{r}_2)$ mit $A, B, C, D \in \{a, b\}$ und Atomorbitalen $\psi_A(\vec{r}_i)$, $A \in \{a, b\}$, $i \in \{1, 2\}$
- * Finde mit der Mulliken-Notation $\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_+^*(\vec{r}_1) \psi_+^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_+(\vec{r}_1) \psi_+(\vec{r}_2)$
 $= \frac{1}{2(1+S_{ab})^2} ((aa|aa) + (aa|bb) + 2(ab|ab) + 4(aa|ab))$
- * Mulliken-Näherung $(AB|CD) \approx \frac{S_{AB}S_{CD}}{4} ((AA|CC) + (BB|CC) + (AA|DD) + (BB|DD))$ mit $A, B, C, D \in \{a, b\}$
 - Anschaulich: Schreibe 2-Elektron-Integrale um in 1-Elektron-Orbitale
 - Fehler der Näherung ist 10^{-2} für optimales r_{ab}
 - Vorteil: $(aa|bb)$ kann man einfach berechnen mit Relativkoordinaten
 - Interpretation: $(AA|BB) = \int d^3r_1 d^3r_2 \rho_A(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_B(\vec{r}_2)$ ist Energie-Erwartungswert für Abstoßung von Elektronen in den Atomorbitalen A und B
- * Mulliken-Näherung liefert $\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle \approx \frac{1}{2} ((aa|aa) + (aa|bb))$
 - Gute Interpretation: Gleiche Beiträge durch Abstoßung von Elektronen im selben Atomorbital $(aa|aa)$ und in unterschiedlichen Atomorbitalen $(aa|bb)$
- Finde annehmbare numerische Ergebnisse, Virialsatz aber nicht erfüllt
- Problem: $\lim_{r_{ab} \rightarrow \infty} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -0.6875 < -\frac{1}{2} \Rightarrow$ Molekül dissoziiert nicht richtig
 - * Erwarte, dass sich das H_2 -Molekül für $r_{ab} \rightarrow \infty$ verhält wie zwei isolierte H-Atome
- Ansatz mit freiem Parameter $\eta(R)$
 - Formalismus analog zum naiven Ansatz
 - Erwartungen für η
 - * $\lim_{r_{ab} \rightarrow 0} \eta = \frac{27}{16}$ ist He-Atom
 - Finde Ergebnis für He-Atom $H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \Delta_i - \sum_{i=1}^2 \frac{2}{r_{ia}} + \frac{1}{r_{12}}$ mit Ansatz $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$ mit $\psi(\vec{r}) = N_\eta e^{-\eta r}$
 - * $\lim_{r_{ab} \rightarrow \infty} \eta = \frac{27}{32}$ ist H^- -Ion
 - Problem: H^- -Ion ist in diesem Modell stabiler als 2 H-Atome
 - Finde gute numerische Ergebnisse und erfülle Virialtheorem, Dissoziationsverhalten aber immer noch nicht richtig
- Ansatz mit Konfigurationswechselwirkung $c_\pm(r_{ab})$ und Parameter $\eta(r_{ab})$

$$\Psi = (c_+(r_{ab}) \psi_+(\vec{r}_1) \psi_+(\vec{r}_2) + c_-(r_{ab}) \psi_-(\vec{r}_1) \psi_-(\vec{r}_2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1(\frac{1}{2}) s_2(-\frac{1}{2}) - s_1(-\frac{1}{2}) s_2(\frac{1}{2}))$$
 - Anschaulich: Berücksichtige angeregten Zustand ψ_- in der Ortswellenfunktion durch Linearkombination von möglichen Konfigurationen
 - * Motivation: Möchte Dissoziationsverhalten richtig beschreiben
 - * Berücksichtige im Ansatz nur symmetrische Konfigurationen (nicht $\psi_\pm \psi_\mp$), da man den Grundzustand betrachtet und der eine symmetrische Ortswellenfunktion hat
 - Bisher: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen sind nicht-korreliert
 - * Erwarte Links-Rechts-Korrelation: Wenn ein Elektron beim linken Proton ist, ist das andere bevorzugt beim rechten Proton
 - * Wellenfunktion, die als Produkt von Molekülorbitalen geschrieben werden kann, heißt nicht-korreliert, da es keine Interferenzterme (Korrelationen) in Erwartungswerten geben kann
 - Bestimme optimale Werte für $c_\pm(r_{ab})$
 - * $r_{ab} = 0$: $c_+ = 1, c_- = 0$: Nur eine Konfiguration
 - * $r_{ab} \rightarrow \infty$: $c_+ = -c_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$: Beide Konfigurationen tragen gleichermaßen bei
 - * $r_{ab} \approx 1.5$ (Gleichgewichtslage): $c_+ \approx 0.993, c_- \approx -0.117$: Eine Konfiguration dominiert
 - Finde noch bessere numerische Ergebnisse als mit Parameter $\eta(r_{ab})$ und richtiges Dissoziationsverhalten
 - * Richtiges Dissoziationsverhalten: $\lim_{r_{ab} \rightarrow \infty} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -1 = -2\frac{1}{2}$ für 2 isolierte H-Atome
 - Zusammenhang mit Heitler-London-Ansatz $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} (\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2))$

- * Heitler-London-Ansatz beschreibt Korrelation von Elektronen, da er eine Linearkombination von Molekülorbitalen ist
- * Heitler-London-Ansatz ist gut geeignet, um Dissoziationsverhalten zu beschreiben
 - Begründung: $\lim_{r_{ab} \rightarrow \infty} c_{\pm} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow$ Erster Term vernachlässigbar für $S_{ab} \ll 1$
 - Weiterentwicklung des Ansatzes: Valenzbindungs-Theorie
- * Konfigurationsansatz umschreiben $\Psi = \left(\frac{c_+}{2(1+S_{ab})} + \frac{c_-}{2(1-S_{ab})} \right) (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)) + \left(\frac{c_+}{2(1+S_{ab})} - \frac{c_-}{2(1-S_{ab})} \right) (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2))$
- * Heitler-London-Ansatz ist nur der zweite Term und c_{\pm} so gewählt, dass die Normierung stimmt
- Komme mit Berücksichtigung von angeregten Zuständen, η und c_{\pm} bis auf Faktor 10^{-2} an experimentelle Ergebnisse heran

2.3.3 Verallgemeinerung: Molekülorbitale für 2-atomige Moleküle

- Bisher: Homopolare Bindung mit 2 Elektronen
 - Modell: Elektron im Potential zweier identischer Atome bzw $H_{aa} = H_{bb}$
 - Finde $E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}, c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$
- Jetzt: Heteropolare Bindung mit 2 Elektronen
 - Modell: Elektron im Potential zweier unterschiedlicher Atome bzw $H_{aa} \neq H_{bb}$
 - Finde $E_{\pm} = \frac{\bar{E} - H_{ab}S_{ab} \pm \sqrt{\Delta^2 + (H_{ab} - H_{aa}S_{ab})(H_{ab} - H_{bb}S_{ab})}}{1 - S_{ab}^2}$ mit $\bar{E} = \frac{H_{aa} + H_{bb}}{2}, \Delta = \frac{H_{aa} - H_{bb}}{2}$

2.4 Hückel-Molekülorbital-Theorie

2.4.1 Grundlagen der Hückel-Theorie

- Anwendungsbereich der Hückel-Theorie
 - Ursprünglich entwickelt zur Beschreibung des π -Systems von planaren Kohlenwasserstoffen
 - * Besonders einfaches System, da alle beteiligten Atomorbitale gleich sind
 - * Planarer Kohlenwasserstoff: Molekül mit C- und H-Atomen, die alle in einer Ebene liegen
 - * π -System: Atomorbitale, die senkrecht zur Bindungsebene liegen (also die $2p_z$ -Orbitale der C-Atome)
 - Kann ursprüngliche Hückel-Theorie auch auf Moleküle mit nur einem Typ von Atomorbitalen anwenden (zB H_3^+)
 - Erweiterte Hückel-Theorie für komplexere Moleküle
 - * Neue Effekte: Unterschiedliche Atomorbitale, unterschiedliche Bindungslängen...
- Hamilton-Operator in der Hückel-Näherung
 - Idee: Näherungen für Hamilton-Operator \Rightarrow Muss keine n-Elektronen-Integrale für $n \neq 0$ ausrechnen
 - $H_{ii} = \alpha$
 - * Diagonalenergien sind Energien der Atomorbitale (Ionisierungsenergien) und alle gleich, da die C-Atome alle gleich sind
 - $H_{ij} = \beta$ für Nachbarn (i, j) , sonst $H_{ij} = 0$
 - * Nicht-Diagonalelemente für Bindungen zwischen zwei Atomen (Überlagerung der Elektronen) und alle gleich, da die C-Atome alle gleich sind
 - $S_{ij} = \delta_{ij}$
 - * Atomorbitale bilden Orthonormalbasis, da die Überlappungen von p -Orbitalen des π -Systems klein ist

- * Ansatz vereinfacht die Rechnung, da man so nur diagonalisieren muss (sonst hat man gewichtete Eigenwerte)
- Achtung: $\alpha, \beta < 0$ für Absenkung der Energie im Molekül durch Bindung
- Vorgehen in der Hückel-Theorie
 1. Stelle Hamilton-Operator in der Hückel-Näherung auf
 - Zeichne Molekül auf und schaue, welche Atome benachbart sind
 2. Zerlege Hamilton-Operator in $H = \alpha \mathbb{1} + \beta M$ mit Strukturmatrix M
 - Zerlegung geschickt, da Strukturmatrix nur 1 und 0 enthält
 3. Bestimme Eigenvektoren \vec{c}_i und Eigenwerte λ_i der Strukturmatrix M : $M\vec{c}_i = \lambda_i\vec{c}_i$
 4. Finde Eigenvektoren \vec{c}_i und Eigenwerte $E_i = \alpha + \beta\lambda_k$ des Hamilton-Operators
 - $\alpha \mathbb{1}$ -Term ist Einheitsmatrix \Rightarrow Invariant unter Basiswechsel
 - Kann Molekülorbitale mit Koeffizienten c_{ij} aus Atomorbitalen konstruieren
 - * Koeffizienten c_{ij} mit Index i für Eigenvektoren und Index j für Komponenten eines Eigenvektors
 5. Besetzungszahlen n_k der Molekülorbitale ablesen
 - Besetze Molekülorbitale so, dass Gesamtenergie $E = \sum_k n_k E_k$ minimal ist
- Hamilton-Operator in der erweiterten Hückel-Näherung
 - Idee: Will unterschiedliche Atomorbitale (unterschiedliche Ionisierungsenergien IE_i) und unterschiedliche Überlappungen der Atomorbitale S_{ij} berücksichtigen
 - $H_{ii} = -IE_i$
 - * Diagonalelemente des Hamilton-Operators sind Ionisierungsenergien
 - $H_{ij} = -K S_{ij} \frac{IE_i + IE_j}{2}$
 - * Nicht-Diagonalelemente sind Mittelwert der beteiligten Atomorbitale $\frac{IE_i + IE_j}{2}$ gewichtet mit Überlappung der Atomorbitale S_{ij} und einem empirischen Parameter K
 - * Empirischer Wolfsberg-Helmholtz-Parameter $K = 1.75$
 - S_{ij} muss aus den Atomorbitalen berechnet werden, Ionisierungsenergien kann man nachschlagen

2.4.2 Beispiele für Hückel-Theorie

- Lineare Polyene und Polymethine $C_m H_{m+2}$
 - Lineare Polyene/Polymethine haben gerades/ungerades m
 - Strukturmatrix hat nur Einträge auf der Nebendiagonalen
 - Finde Eigenwerte $\lambda_k = 2 \cos \frac{k\pi}{m+1}$ und Koeffizienten $c_{jk} = \sqrt{\frac{2}{m+1}} \sin \frac{jk\pi}{m+1}$
 - Gesamtenergie des π -Systems $E_\pi = 4\beta \sum_k \cos \frac{k\pi}{m+1}$ mit Summe über alle besetzten Molekülorbitale
 - * Läuft gegen Grenzwert $\lim_{m \rightarrow \infty} E_\pi = \left(\frac{4}{\pi} - 1\right) \beta$
- Ringförmige Polyene/Annulene $C_m H_m$
 - Anschaulich: Verallgemeinerung der Idee von Benzol
 - Strukturmatrix hat nur Einträge auf Nebendiagonalen und in $(1, m)/(m, 1)$ -Elementen
 - Finde Eigenwerte $\lambda_k = 2 \cos \frac{2\pi k}{m}$
 - * Frost-Mosulin-Kreis: Zeichne gleichseitiges m -Eck mit einer Ecke unten \Rightarrow Energieniveaus liegen an den Ecken des m -Ecks \Rightarrow Habe in jedem Energieniveau 4 entartete Elektronen (außer beim Grundzustand, da sind es 2)
 - Hückelsche Regel: Ringförmige Polyene sind stabil (aromatisch)/instabil (antiaromatisch) für $m = 4n + 2$ mit $n \in \mathbb{N}$
 - * Sonst sind ringförmige Polyene nichts besonderes (nicht-aromatisch)

- * Erklärung mit Frost-Mosulin-Kreis: $4n + 2$ Elektronen \Rightarrow Entartete Energieniveaus vollständig besetzt

- Alternierende Kohlenwasserstoffe
 - Anschaulich: Abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen in einem Molekül
 - Strukturmatrix hat die Form $M = \begin{pmatrix} 0 & A \\ A^T & A \end{pmatrix}$ mit einer Blockmatrix A
 - Finde Paare von Eigenwerten $\pm\lambda$ und Eigenvektoren $(a, \pm b)$
 - * Ungerade Anzahl von C-Atomen \Rightarrow Mindestens ein Eigenwert $\lambda = 0$

2.4.3 Einfache Erweiterungen

- Zueinander senkrechte π -Systeme
 - Idee: Zueinander senkrechte Systeme sind unabhängig
- Heteroatome mit Störungstheorie
 - Heteroatome: Ersetze CH, CH_2, CH_3 -Gruppen durch andere Atomgruppen
 - Idee: Benutze andere Parameter α, β für Heteroatome
 - * Kann Störungstheorie in kleiner Abweichung von α, β machen
- Bindungsalternierung mit Störungstheorie
 - Bindungsalternierung: Bindungslängen sind nicht gleich, sondern abwechselnd kurze und lange Bindungslängen
 - Idee: Benutze unterschiedliche Parameter β für kurze und lange Bindungen
 - * Kann Störungstheorie in kleinem Unterschied zwischen den beiden β -Parametern machen
- $+M$ -Effekt(mesomerer Effekt)
 - $+M$ -Effekt: Zusätzliche Atomgruppe am Molekül liefert zusätzliche Elektronen/zieht Elektronen aus dem System \Rightarrow Hamiltonoperator ändert sich
 - * Bsp: NH_2 -Gruppe, CH_3 -Gruppe, F, Cl, Br, I, OH, Ethergruppe(OR)
 - Idee: Zusätzliches Atomorbital mit empirischen Parametern im LCAO-Ansatz

2.4.4 Walshsche Regeln für AB_n -Moleküle

- Walshsche Regeln sind Bsp für erweiterte Hückeltheorie
- Idee: Zeichne Walsh-Diagramm(Orbitalenergien in Abhängigkeit des Bindungswinkels) und bestimme damit optimalen Bindungswinkel
 - Ergebnis hängt davon ab, wieviel Elektronen zur Verfügung stehen
- AH_3 -Moleküle sind planar/pyramidal mit $\leq 6 / \geq 8$ Valenzelektronen
- AB_2 -Moleküle sind linear/gewinkelt mit $\leq 16 / \geq 17$ Valenzelektronen
- Kann auch angeregte Zustände mit Walsh-Regeln beschreiben
- Walsh-Regeln sind oft gut, gibt aber auch Ausnahmen

2.5 Lokalisierte und delokalisierte Bindungen

2.5.1 Grundlagen

- Grundbegriff: nE_mZ -Bindungen
 - n ist Anzahl der an einer Bindung beteiligten Elektronen
 - * Stabile Moleküle (keine einfach besetzten Molekülorbitale) haben gerades n
 - * Moleküle im Grundzustand mit ungeradem n für eine Bindung sind Radikale (einfach besetzte MOs \Rightarrow sehr reaktionsfreudig)
 - m ist Anzahl der an einer Bindung beteiligten Atome (Zentren)
- Bindung heißt lokalisierbar : \iff In einer passenden Basis sind nur 2 Atome (2 Zentren) an der Bindung beteiligt (nE_2Z -Bindung)
 - In der passenden Basis heißt die lokalisierbare Bindung dann lokalisiert
- Warum will man lokalisierte Bindungen?
 - Lokalisierung hat nichts mit eleganter Beschreibung zu tun, es geht nur um Anschaulichkeit
 - Bisher: Suche Basis für Molekülorbitale, in der der Hamilton-Operator diagonal ist
 - * Diese Basis wird im Allgemeinen aus delokalisierten Molekülorbitale bestehen
 - * Nachteil dieser Basis: Bekomme delokalisierte Molekülorbitale \Rightarrow Kann Bindungen im Molekül nicht als Überlappung von Valenzelektronen interpretieren
 - Jetzt: Mache Basiswechsel zu lokalisierten Molekülorbitalen (Hybridorbitalen), die einfache Interpretation der Bindungsstruktur erlauben
- Trivialer Spezialfall: nE_1Z -Bindungen sind Atomorbitale
 - Kann argumentieren, dass das gar nicht mehr als Bindung zählt (nur ein Atom beteiligt)
- Lokalisierbare Bindungen: nE_2Z -Bindungen
 - Kann nE_2Z -Bindung lokalisieren, da der Ladungsschwerpunkt auf der Kernverbindungsachse liegt
 - * Problem ist symmetrisch um die Kernverbindungsachse \Rightarrow Ladungsschwerpunkt muss auf der Kernverbindungsachse liegen
 - Beschreibe chemische Bindungen (Ladungsschwerpunkte zwischen den Atomen) mit Hybridorbitalen
 - $2E_2Z$ -Bindung: σ -Bindung
 - $4E_2Z$ -Bindung: σ -Bindung mit zusätzlicher π -Bindung
 - $6E_2Z$ -Bindung: σ -Bindung mit 2 zusätzlichen π -Bindungen oder σ -Bindung mit einer zusätzlichen δ -Bindung
- Nicht-lokalisierbare Bindungen: nE_mZ -Bindungen mit $m \geq 3$
 - Wichtiger Fall für Moleküle: $m = 3$ bzw nE_3Z -Bindungen
 - * Den Fall $m \neq 3$, aber m nicht makroskopisch gibts nur selten
 - Metalle sind ein Grenzfall $m \gg 1$ (verwende dann Bänderstruktur zur Beschreibung)
- Zusammenhang mit Festkörperphysik
 - Bloch-Funktionen = Molekülorbitale, für die der Hamilton-Operator diagonal ist
 - Wannier-Funktionen = Lokalisierte Molekülorbitale

2.5.2 Kriterien für Lokalisierbarkeit

- Hundsche Bedingungen für 2E2Z-Bindungen: $N_A = N_N = N_V$ für jedes Atom
 - N_N : Anzahl der Nachbarn eines Atoms(klar)
 - * Mehrfachbindungen: Zähle mehrfach gebundene Nachbarn mehrfach in N_N oder beschreibe σ - und π -System getrennt
 - N_V : Anzahl der an der Bindung beteiligten Elektronen eines Atoms(Auslegungssache)
 - * Unklar bei geladenen Molekülen: Wo befinden sich die zusätzlichen Ladungen?
 - N_A : Anzahl der an der Bindung beteiligten Atomorbitale eines Atoms(Auslegungssache)
 - * Schließe Atomorbitale aus, die nicht in Bindungsbereichen liegen
 - Klassiker: p -Orbital senkrecht auf der Bindungsebene \Rightarrow Kann nicht zur Bindung beitragen
 - Slang: Kann Molekülorbital mit diesem Argument ausschließen \Rightarrow Molekül hat Oktettlücke
 - Hundsche Bedingungen sind notwendig für lokalisierbare Moleküle, aber nicht hinreichend
 - Plausibilisierung der Hundschen Lokalisierungsbedingungen
 - * $N_N = N_V$: Falls das nicht so wäre, könnten die Elektronen nicht gleichmäßig verteilt werden können und die Bindung wäre komisch
 - * $N_V = N_A$: Falls das nicht so wäre, gäbe es keine klare Zuteilung von Elektronen auf Atomorbitale und die Bindung wäre komisch
 - Trick: Kann Ladungen im Molekül formal verschieben und damit evtl die Hundsche Bedingung erfüllen, obwohl sie vorher nicht erfüllt war(wichtig bei komplexen Molekülen)
 - * Achtung: Nur die Elektronenverteilung ist eine Observable, formale Ladungen sind nur ein Hilfsmittel
 - Problem: Muss viel Information über Struktur des Moleküls haben, um Hundsche Lokalisierungsbedingung verwenden zu können \Rightarrow Bedingung ist nicht so toll
 - * Vorgehen in der Praxis: Versuche mit empirischen Methoden, das Molekül zu lokalisieren; prüfe Hundsche Lokalisierungsbedingung dann im Nachhinein
- Meine Faustregeln für Lokalisierbarkeit
 - Mesomere Grenzstrukturen sind nicht lokalisierbar
 - Moleküle sind lokalisierbar, wenn alle Atome Edelgaskonfiguration haben
 - Sehr oft genügt die Bedingung $N_N = N_V$

2.5.3 Lokalisierungsverfahren und Hybridorbitale

- Foster-Boys-Lokalisierungsverfahren: Transformiere Atomorbitale so, dass der Ladungsschwerpunkt zwischen den Atomen liegt
 - Gehe von Atomorbitalen aus, da man sich die Bindungen dann gut vorstellen kann
 - * Könnte auch von Hamiltonoperator-Eigenorbitalen ausgehen, aber dann könnte man sich die Bindungen nur schwer vorstellen
 - Auch andere Lokalisierungsverfahren möglich
- Ergebnis des Lokalisierungsverfahrens
 - Erhalte Atomorbitale für Atome mit nur einem beitragenden Atomorbital
 - Erhalte Hybridorbitale für Atome mit mehreren beitragenden Atomorbitalen
 - * Ladungsschwerpunkt des gesamten Atoms liegt immer noch im Atomkern
- Hybridorbitale
 - Anschaulich: Tatsächliche Elektronenverteilungen in einem nicht-trivialen Molekül
 - Formal: Linearkombination von Atomorbitalen desselben Atoms, sodass der Ladungsschwerpunkt möglichst weit vom Atomkern entfernt ist

- * Hybridorbitale beschreiben nE2Z-Bindungen
- Schlechtes Konzept, wenn noch nicht klar ist, was bei der Bindung passiert
- sp^n -Hybridorbitale($n+1$ Nachbaratome): s- und p-Orbitale mischen zu einem antibindenden Orbital entlang der Kernverbindungsachse mit $n+1$ möglichen Ausrichtungen
 - * Ausrichtung der Hybridorbitale: Gerade($n=1$), gleichseitiges Dreieck($n=2$), Tetraeder($n=3$),...
 - * Für $n \in \{1, 2, 3\}$ werden $n-3$ p-Orbitale(senkrecht zur Bindungsebene/-achse nicht transformiert)
- Trick: Energieeigenwerte bestimmen mit lokalisierten Molekülorbitalen
 - Näherung: Jede 2E2Z-Bindung ist ein unabhängiges Problem
 - * Formal: Elektronen von verschiedenen Bindungen wechselwirken nicht miteinander
 - Kann damit viele 2x2-Eigenwertprobleme lösen(einfach) \Rightarrow Finde bindende und antibindende Molekülorbitale
 - Alternative: Eigenwertproblem normal lösen und Molekülorbitale am Ende lokalisieren
- Hybridorbitale ablesen mit Mulliken-Populationsanalyse
 - Idee: Bestimme mit Mulliken-Populationsanalyse die Besetzungszahlen der Atomorbitale \Rightarrow Kann ablesen, welches Hybridorbital entsteht
 - * Achtung: Ergebnis der Populationsanalyse hängt stark von der verwendeten Atomorbital-Basis ab
 - * Achtung: Populationsanalyse liefert keine ganzen Zahlen \Rightarrow Muss großzügig runden für sinnvolle Interpretation
 - Bsp: Funktioniert gut für CH_4

2.5.4 Nicht-lokalisierbare Moleküle

- Notiz: Klassifizierung nach N_N, N_V, N_A ist formal korrekt, aber sinnvoll
 - Problem: N_N, N_V, N_A sind nicht eindeutig definiert
- Hypervalenz $N_N \neq N_A$
 - Anschaulich: Anzahl der Nachbarn passt nicht zur Anzahl der Atomorbitale
 - Gegensatz zu Normalvalenz $N_N = N_A$ (Notwendige Bedingung für Lokalisierbarkeit)
 - Kann hypervalente Bindungen kategorisieren in $N_V \leq N_A$ (Elektronenmangelverbindungen) und $N_V > N_A$ (Elektronenüberschussverbindungen)
- Elektronenmangelverbindungen $N_N \neq N_A, N_V \leq N_A$
 - Anschaulich: Weniger Bindungselektronen als Atomorbitale \Rightarrow Zu wenige Bindungselektronen
 - * Achtung: Fall $N_V = N_A$ fällt auch unter Elektronenmangelverbindung, obwohl man die passende Anzahl an Bindungselektronen hat(?)
 - Typisch: 2E3Z-Bindungen \Rightarrow Verteile verfügbare(zu wenige) Bindungselektronen auf mehreren Nachbarn
 - Minimal-Beispiel für 2E3Z-Bindung: H_3^+
 - Bsp: Borane $(B_n H_m)^q$, Klassiker ist $B_2 H_6$
 - * Einfachste Variante BH_3 (planares Dreieck) ist nicht stabil wegen Oktettlücke
 - Oktettlücke: p-Orbital senkrecht zur Bindungsebene kann nicht besetzt werden
 - Hier auch keine delokalisierbare Bindung möglich, da es nur ein B-Atom gibt
 - * Wade-Regel: Anzahl der Gerüstelektronenpaare(Alle Elektronen außer die in normalen B-H-Bindungen) bestimmt Struktur des Moleküls
 - Aussage ist ein Kreis, da Gerüstelektronenanzahl von der Struktur abhängt
 - * Kompensiere fehlende Elektronen durch 2E3Z-Bindungen
 - Bsp: Oligomere und Polymere durch Hintereinanderreihung von BeH_2 -Molekülen

- * Jedes Be -Atom tetraedisch von 4 H -Atomen umgeben
- * Molekül besteht nur aus 2E3Z-Bindungen(zwischen den B -Atomen)
- 2E3Z-Bindungen lassen sich schlecht lokalisieren
- Elektronenüberschussverbindungen $N_N \neq N_A, N_V > N_A$
 - Anschaulich: Mehr Bindungselektronen als Atomorbitale \Rightarrow Zu viele Bindungselektronen
 - Typisch: 4E3Z-Bindungen \Rightarrow Verteile verfügbare(zu viele) Bindungselektronen auf mehrere Nachbarn
 - * Bindungsabstände verändern sich(anderes Trägheitsmoment) \Rightarrow Finde Rotverschiebung im IR-Spektrum
 - Faustregel: 4E3Z-Bindungen sind stabil, wenn die Randatome relativ hohe Elektronegativität und das Zentralatome geringe Ionisationsenergie hat
 - * Mit diesen Bedingungen bekommt man stark polare Bindungen
 - Bsp: Wasserstoffbrückenbindung in $(FHF)^-$
 - * $(FHF)^-$ ist mesomere Grenzstruktur zwischen $F^- \cdots HF, F^- \cdots H^+ \cdots F^-, FH \cdots F^-$
 - * Bindung in $(FHF)^-$ ist klassische kovalente Bindung durch 4E3Z-Bindung
 - * F hat hohe Elektronegativität \Rightarrow Gut für 4E3Z-Bindungen
 - * Sehr ähnlich(3 Atome in einer Reihe mit 4E3Z-Bindung, hier kein s-Orbital in der Mitte): PH_3F_2, PF_5 und Edelgasfluoride KrF_2, XeF_2
 - * Besonderheit π -Rückbindung in XeF_2 : Nichtbindendes Orbital mit π -Orbitalen senkrecht zur Bindungsachse wird durch leeres $5d$ -Orbital stabilisiert
 - Bsp: Wasserstoffbrückenbindung in $(H_2O)_2$
 - * Kovalenter Beitrag(4E3Z-Bindung) hier nur schwach, der Beitrag durch normale Wasserstoffbrückenbindung(Atom nahe am zugeordneten O-Atom, großer Abstand zum anderen O-Atom) dominiert
 - * Andere Perspektive: Durch WW mit anderem H_2O -Molekül trägt auch das antibindende Orbital des H_2O bei
 - 4E3Z-Bindungen lassen sich erstaunlich gut lokalisieren
 - * Grund: Atome beteiligen sich unterschiedlich stark an der 4E3Z-Bindung bzw Bindung ist stark polar(da sie es nicht nötig haben im Gegensatz zur 2E3Z-Bindung)

2.6 Beschreibung von Komplexen

2.6.1 Grundlagen Komplexe

- Komplexe: Molekül aus einem Zentralteilchen und mehreren Liganden
 - Entstehung der Bindung: Mindestens ein Atom(Zentralatom oder Ligandenatom) stellt mindestens ein freies Elektronenpaar zur Verfügung
 - * Kann mir das wie Säure-Base-Reaktionen vorstellen: Liganden und Zentralatome tauschen Elektronen aus(typisch: Liganden geben Elektronenpaar ab, Zentralteilchen nehmen Elektronenpaar auf)
 - Komplexbindungen sind sehr stabil
- Quasi alle Komplexe haben Übergangsmetalle als Zentralatome
 - Übergangsmetalle: Im Grundzustand gibt es nicht-besetzte d -Atomorbitale
 - Bei d -Orbitalen gibt es keine einfache Oktettregel mehr \Rightarrow Hier können neue Bindungstypen wichtig werden
 - Klassifizierung von Komplexen über deren Elektronenkonfiguration: d^n mit $n \in \{1, \dots, 9\}$ ist typisch

2.6.2 Kristallfeldmodell

- Ligandenfeldtheorie ist fancy Wort für Kristallfeldmodell
 - Modell wird in der Praxis nicht verwendet, da es nur Elektrostatik ist
- Modell: Zentralatom befindet sich im elektrostatischen Potential der Liganden
 - Kann im Hamilton-Operator des Zentralatoms auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigen
 - Wichtige Information: Geometrische Struktur der Liganden (Liganden-Potential ist nicht kugelsymmetrisch)
 - * Erwartung: Energieniveaus werden nicht in m_l entartet sein, da das Liganden-Potential nicht kugelsymmetrisch ist
- Energieniveaus und Wellenfunktionen von d^n -Komplexen
 - Schwierigkeit: Mehrteilchenproblem \Rightarrow Kann Lösungen des H-Atoms nicht verwenden
 - Empirisch: Energieniveaus der d -Orbitale spalten auf abhängig von m_l
 - Idee: Zwei konkurrierende Effekte, die nacheinander berücksichtigt werden können
 - * Aufspaltung der Orbitale durch nicht-kugelsymmetrisches Kristallfeld
 - * Mehrelektron-Effekte: Elektron-Elektron-WW und Konstruktion von Mehrelektron-Wellenfunktionen
 - * Grenzfall: Schwaches Ligandenfeld \Rightarrow Zuerst Mehrelektron-Effekte berücksichtigen
 - Gute Näherung: Berücksichtige nur den Grundzustand des Vielelektronenproblems in den folgenden Rechnungen
 - * Grenzfall: Starkes Ligandenfeld \Rightarrow Zuerst Kristallfeld-Aufspaltung berücksichtigen
 - Gute Näherung: Berücksichtige nur den Grundzustand der Kristallaufspaltung in den folgenden Rechnungen
 - Zusätzlicher Effekt: Spin-Bahn-Wechselwirkung
 - * Bekomme LS-Kopplung (schwaches Ligandenfeld) oder jj-Kopplung (starkes Ligandenfeld), je nach Stärke des Ligandenfeld
 - * Ein weiterer Freiheitsgrad für zu berücksichtigende Effekte
 - Spezialfall d^1/d^9 -Komplexe: Effektives Ein-Elektron/Ein-Loch-Problem \Rightarrow Kann Lösungen des Wasserstoff-Atoms verwenden
 - * Bsp Oktaeder: Aufspaltung in 3 Orbitale mit verschwindender Elektronendichte entlang der Kernverbindungsachse (stabiler) und 2 Orbitale mit nicht-verschwindender Elektronendichte entlang der Kernverbindungsachse (instabiler)
- Spektrochemische Reihe: Ordnung von Liganden und Zentralteilchen nach Ligandenfeldstärke Δ
 - Ligandenfeldstärke Δ : Energiedifferenz zwischen dem energetisch höchsten und niedrigsten d -Orbital
 - * Δ ist gut zur Charakterisierung von Komplexen, da die Aufspaltung der d -Orbitale ja die zentrale Eigenschaft ist
 - Spektrochemische Reihe für Liganden:
 $CO > CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > SCN^- > S^{2-} > Br^- > I^-$
 - Spektrochemische Reihe für Zentralatome:
 $Pt^{4+} > Re^{4+} > Ir^{3+} > Pd^{4+} > Mn^{4+} > Co^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$
- Spin Crossover: Übergang zwischen phänomenologisch stark verschiedenen Bereichen (unterschiedlicher Grundzustand) high spin und low spin
 - High spin Komplexe: Komplexe mit maximierter Zahl ungepaarten Elektronen (große Spin-Multiplizität) bzw. kleines Δ
 - Low spin Komplexe: Komplexe mit minimierter Zahl ungepaarten Elektronen (kleine Spin-Multiplizität) bzw. großes Δ
 - Übergang zwischen high- und low spin Komplexen bei $\Delta = 2B$ mit einem Energieparameter B (Racah-Parameter)

2.6.3 MO-Theorie für Komplexe

- Idee: Verwende üblichen MO-LCAO-Formalismus auch für Komplexe
- Wenn man die Hückel-Näherung verwendet, findet man nur im Grenzfall starker Ligandenfelder gute Ergebnisse
- Bei Metallcarbonylen braucht man MO-Theorie, um die Bindung(π -Rückbindung) zu verstehen
- Kombiniere Liganden-Molekülorbitale mit Zentralatom-Moleküloritalen mit gleicher Symmetrie und Besetzungszahl