

## Symmetrien + Quantenzahlen

Molekül  $\rightarrow$  nicht kugelsymmetrisch,  $\rightarrow$   $L$  Drehimpuls nicht mehr gute Quantenzahl  
 Aber: Rotationsachse  $\rightarrow$   $L_z$  ist definiert. ( $\hat{L}_z \propto \frac{\partial}{\partial \phi}$  um Rotationsachse)

$$\langle L_z \rangle = m \hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (54)$$

analog zu H-Atom im Magnetfeld, aber hier:  $\hat{L}_z = \pm m \hbar$  selbe Energie für  $\pm m$ .

$$\rightarrow |\langle L_z \rangle| = \lambda \hbar$$

d.h. man unterscheidet  $\pm$  nicht. Bezeichnung:  $\lambda = 0$  :  $\sigma$ -Elektronen  
 $\lambda$  ausstelle von  $l$   $\lambda = 1$  :  $\pi$ -Elektronen (55)  
 $\lambda = 2$  :  $\delta$ -Elektronen

Analog für Spin:  $\lambda > 0$  : Magnetfeld  $z$ -Richtung (Achse Kern)  
 Spin präzediert um  $z$ -Richtung  
 nur Projektion  $m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$  definiert. (56)

$\rightarrow$  Zustand Elektron zweiatomiges Molekül:  $(l, \lambda, m_\lambda)$  (57)

Parität (Spiegelung aller Koordinaten am Ursprung) nur für homonukleare  
 (= Moleküle mit gleichen Kernen)

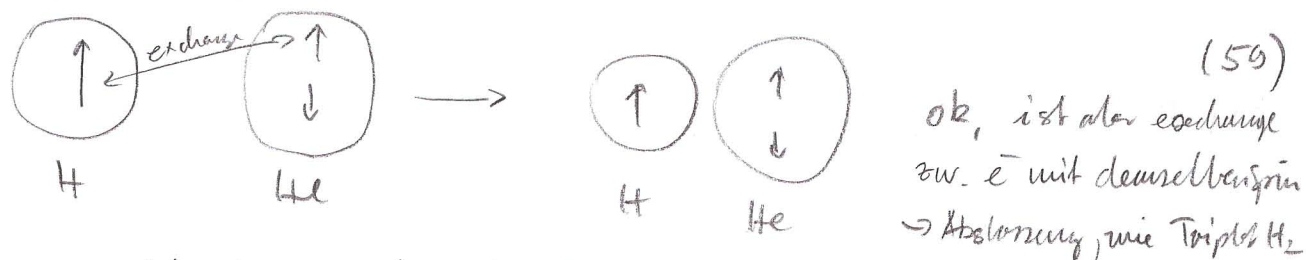
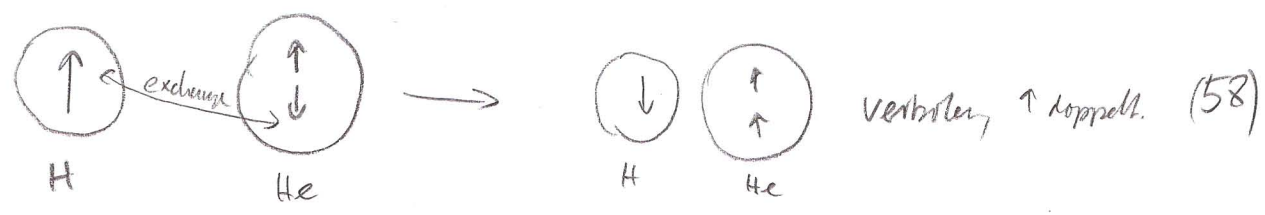
Einfache kovalente Moleküle

Ausgehend von der kovalenten Bindung im  $H_2$  lassen sich verschiedene andere Moleküle verstehen.

Elektron Paarung, kovalente Bindung

$H_2$ : großer Überlapp zweier  $e^-$  im Singletzustand (d.h. symm. Ortswellenfkt.) führt zu starker Anziehung / Bindung, während großer Überlapp im Triplet (d.h. antisymm. Ortswellenfunktion) führt zu Abstoßung. entgegengesetzte Spins  
↓  
selbe Spin Richtung

HHe Molekül: He:  $2e^-$  in  $1s$ -He (Singlet), schon doppelt besetzt, d.h. kann kein Singlet mit H bilden.  
(nicht bindend) H:  $1e^-$  in  $1s$ -H



andere Zugang:  $\lim_{R \rightarrow 0} HHe \rightarrow Li$  mit  $2e^-$  in  $1s$ ,  $1e^-$  in  $2s$  schwach gebunden,  $0,4 Rg$   
d.h.  $\epsilon(R) - \frac{Ze^2}{R}$  muss bei  $R=0$  relativ grossen Wert haben  $\rightarrow$  kein Minimum für  $\epsilon(R)$

(mathematischer Zugang: zur Abstoßung zw. H und He: wähle als Ansatz Slater Determinante:

$$\psi(1,2,3) = C \det \begin{pmatrix} \psi_A(1)\chi_{\uparrow}(1) & \psi_A(2)\psi_{\downarrow}(2) & \psi_B(3)\chi_{\uparrow}(3) \\ \psi_A(2)\chi_{\uparrow}(2) & \psi_A(1)\psi_{\downarrow}(1) & \psi_B(3)\chi_{\uparrow}(3) \\ \psi_A(3)\chi_{\uparrow}(3) & \psi_A(1)\psi_{\downarrow}(1) & \psi_B(2)\chi_{\uparrow}(2) \end{pmatrix} \quad (60)$$

↑ alle Permutationen  $1(23-32) - 2(13-31) + 3(12-21)$

$$= \psi_A(1)\chi_{\uparrow}(1) \{ \psi_A(2)\psi_{\downarrow}(2)\psi_B(3)\chi_{\uparrow}(3) - \psi_A(3)\psi_{\downarrow}(3)\psi_B(2)\chi_{\uparrow}(2) \}$$

$$- \psi_A(2)\chi_{\uparrow}(2) \{ \psi_A(1)\psi_{\downarrow}(1)\psi_B(3)\chi_{\uparrow}(3) - \psi_A(3)\psi_{\downarrow}(3)\psi_B(1)\chi_{\uparrow}(1) \}$$

$$+ \psi_A(3)\chi_{\uparrow}(3) \{ \psi_A(1)\psi_{\downarrow}(1)\psi_B(2)\chi_{\uparrow}(2) - \psi_A(2)\psi_{\downarrow}(2)\psi_B(1)\chi_{\uparrow}(1) \}$$

auflösen in Ort + Spin:

$$\psi(1,2,3) = \left[ \psi_A(1) \psi_A(2) \psi_B(3) \left\{ \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) \chi_{\uparrow}(3) - \chi_{\uparrow}(2) \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(3) \right\} \right. \\ \left. - \psi_A(1) \psi_A(3) \psi_B(2) \left\{ \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(3) \chi_{\uparrow}(2) - \chi_{\uparrow}(3) \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \right\} \right. \\ \left. + \psi_A(2) \psi_A(3) \psi_B(1) \left\{ \chi_{\uparrow}(2) \chi_{\downarrow}(3) \chi_{\uparrow}(1) - \chi_{\uparrow}(3) \chi_{\downarrow}(2) \chi_{\uparrow}(1) \right\} \right] \quad (61)$$

Ziel ist,  $\langle H \rangle$  auszurechnen. Dazu brauchen wir Normierung  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

Wir verwenden:

$$\langle \chi_{\uparrow}(i) | \chi_{\downarrow}(j) \rangle = 0 \quad \begin{array}{l} i, j \text{ unabh.} \\ \text{Teilchen} \end{array} \quad (62)$$

$$\langle \chi_{\uparrow}(i) | \chi_{\uparrow}(j) \rangle = \delta_{ij} \quad (63)$$

$$\langle \chi_{\downarrow}(i) | \chi_{\downarrow}(j) \rangle = \delta_{ij} \quad (64)$$

Dann bleibt beim  $\langle \psi | \psi \rangle$  Produkt ausmultiplizieren jeweils nur der direkte Term (gibt 6 Terme) und eine weitere Permutation (nochmals 6 Terme), alle anderen Terme (24 Terme) sind = 0 wegen (62). Die 6 Terme sind bei Integration alle identisch... reell

$$C^{-2} = 6 \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \psi_A(1) \psi_A(2) \psi_B(3) \left\{ \psi_A(1) \psi_B(3) - \psi_A(3) \psi_B(1) \right\} \psi_A(2) \\ = 6(1-S^2) \quad \text{mit } S = \int d^3r \psi_A(r) \psi_B(r) \quad (65)$$

und ganz analog für  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ , (da in  $H$  der Spin nicht vorkommt)

$$E(R) = \frac{1}{1-S^2} \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \psi_A(1) \psi_A(2) \psi_B(3) \hat{H} \left\{ \psi_A(1) \psi_B(3) - \psi_B(1) \psi_A(3) \right\} \psi_A(2) \quad (66)$$

$\rightarrow$  Coulomb-Term  $\quad \rightarrow$  Ex. Term  
nur zur.  $e^-$  mit identischem Spin

Somit wie für  $H_2$

$$E(R) = \text{konst.} + \frac{\text{Coul.} - E_x}{1-S^2}, \quad E_x < 0 \text{ allg.} \rightarrow \text{nicht bindend} \quad (67)$$

$\rightarrow E(R)$  nicht bindend, wie  $\psi$ - $H_2$  oder Triplet.

Zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spin im selben Orbital (wie z.B. zwei  $1s$   $e^-$  in He) heißen "gepaart", und führen zu Bindung. Dagegen führt der Überlapp eines Elektrons auf einem Atom mit zwei gepaarten Elektronen auf einem anderen Atom zu Abstoßung. (68)

Dies erklärt z.B. warum die Edelgase (gefüllte Schale, gepaarte Elektronen) keine Bindung eingehen, d.h. inaktiv sind.

Chemische Aktivität eines Atoms hängt von ungepaarten äußeren Elektronen ab, da nur diese zu bindenden Wechselwirkungen führen,  $\rightarrow$  Valenz Elektronen



Elektronen in abgeschlossenen Schalen spielen in chemischen Bindungen kleine Rollen, da diese Elektronen näher beim Kern sind als die Valenz-Elektronen. Die Überlapp zw. Elektronen eines Atoms und einer gefüllten Schale des anderen Atoms klein sein und kaum zur Bindung beitragen. Ebenso sind die repulsiven von Elektronen einer gefüllten Schale klein. Grössenteils behalten die Atome ihre Identität im Molekül, nur die äusseren Elektronen überlappen wesentlich mit Elektronen der anderen Atome.

Valenzzahl = Anzahl ungepaarter äusserer Elektronen, s oder p.  
 (d und f bei den Übergangselementen halten sich zu nahe beim Kern auf um chemisch aktiv zu sein)

(65)

d.h. die Valenz ist gerade zwei Mal der grösstmögliche Spin der Konfiguration.

Nachdem zwei ungepaarte (valenz) Elektronen von verschiedenen Atomen in einem Molekül ein Singlet bilden und Bindung erzeugen sind diese beiden Elektronen gepaart; ein Elektron eines dritten Atoms wird nur abtrennbare Wechselwirkung erzeugen, d.h. chemische Bindungsbrücke saturieren. Jede kovalente Bindung in einem Molekül braucht ein anderes Elektronen-Pärchen auf, und jedes Elektron nimmt nur in einer Bindung teil.

Im Allgemeinen haben Moleküle, die sich aus nicht-Übergangselementen bilden,  $S_{\text{Spin}} = 0$ , da jedes bonding-Paar in einem Singlet Zustand ist

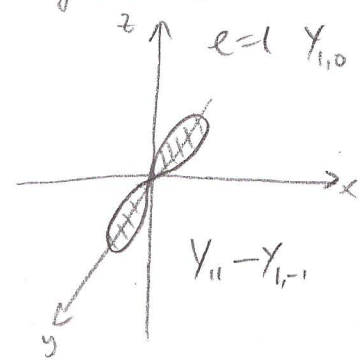
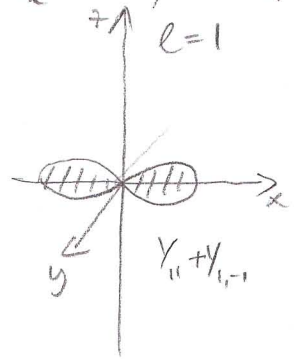
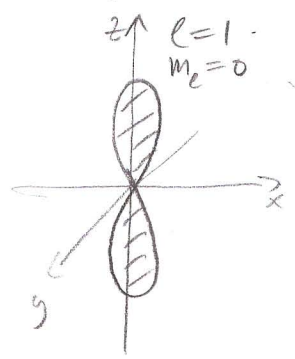
(70)

Ausgerichtete Orbitale

Alkali-Erden Metalle (2. Spalte): nur abgeschlossene Schalen im  $GZ$ , inert.

Aber: es fordert nur  $\sim eV$  um eines der äusseren s Elektronen in einen p-Zustand anzuheben und dabei die Valenz auf zwei zu erhöhen.

p-Elektron:  $m_l = 0, \pm 1$ , nicht sphärisch symmetrisch



$Y_{1,0} = |p_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$  (71)

$|p_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$  (72)

$|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$  (73)

Das p-Elektron in Bindung mit einem Elektron eines anderen Atoms kann maximalen Überlapp haben, was stärkste Bindung gibt, in dem es in einem Zustand  $m_l = 0$  entlang der Kern-Kern Achse liegt.

Beispiel  $C_2$  Molekül: C:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , Valenz=2

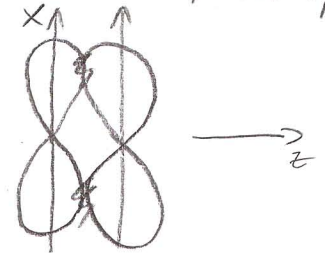
Welche Wahl von p-Zuständen hat minimale Energie?  
(oder genauer gesagt: welche Anzahl Wellenfunktion auf gebaut aus Determinanten der p-Zustände wird die kleinste Energie ergeben?)

- i) je ein p-Elektron jedes Atoms in  $|p_z\rangle$  ( $\hat{z}$  Verbindungsachse Kerne)  
→ großer Überlapp, Singlett → starke Bindung
- ii) diese beiden Elektronen sind nun gepaart, d.h. ergeben nur noch abstoßende WW mit weiteren Elektronen
- iii) d.h. Rest der  $e^-$  kann nicht in  $|p_z\rangle$  sein, also z.B. beide verbleibenden Elektronen in einem (bindenden) Singlet in  $|p_x\rangle$ . Das ergibt zwar nicht so großen Überlapp wie die beiden  $|p_z\rangle$  Elektronen, aber es ergibt sich trotzdem ein endlicher Überlapp der zur Bindung beiträgt.
- iv) je ein  $e^-$  in  $|p_x\rangle$  und in  $|p_y\rangle$  ergäbe wesentlich weniger Überlapp und somit schwächere Bindung.



$\sigma$ -Bond zweier p-Elektronen

$m_l = 0 \rightarrow \sigma$



$\pi$  Bindung zweier p-Elektronen

$|m_l| = 1 \rightarrow \pi$

- v) In erster Näherung addieren sich die Bindungsenergien verschiedener kovalenter Bindungen in einem Molekül, da diese relativ gut lokalisiert sind.

$N_2$ : Stickstoffmolekül

3 x 2p-Elektronen,  $\Rightarrow$  ein  $\sigma$  und zwei  $\pi$  Bindungen  
die  $\pi$ 's haben  $90^\circ$   $\neq$  gegen einander und gegen  $\sigma$ -Bindung

$O_2$ : Sauerstoffmolekül

4 x 2p-Elektronen, ein  $\sigma$  und zwei  $\pi$ -Bindungen,  
dann bleiben immer noch zwei Elektronen übrig, aber alle bindenden Zustände sind schon besetzt. Was nun?

In der günstigsten Anordnung vermeiden sich diese beiden  $e^-$  so gut wie möglich, z.B. in antibindenden Orbitalen (wie  $\sigma^*$  in  $H_2^+$ ) senkrecht auf einander, in einem Triplet und die gegenseitige WW/Energie zu minimieren,  $\rightarrow$  Spin 1, paramagnetisch (Ausnahme von  $(\uparrow\downarrow)$ )

# Hybridisierung

(Mischung aus verschiedenen Orbitalen, meist s- und p)

↳ linear Kombination

Es kann ev. energetisch günstiger sein, ein s-Elektron aus abgesondelter Schale zu einer Bindung hinzuzuziehen (kosten s → p Energie, gewinnt mehr Überlapp / Bindungs-E.)

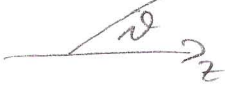
Es gibt  $sp, sp^2, sp^3, sp^2d, sp^3d, \dots$  Hybride (74)

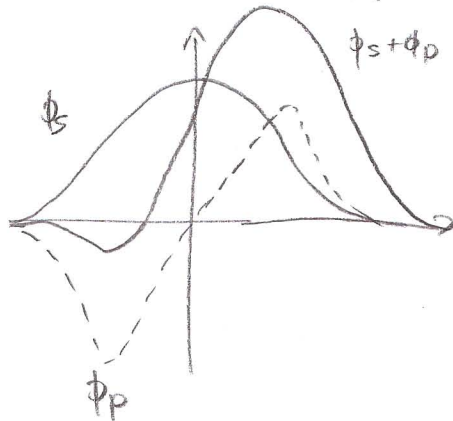
sp  $\phi_1 = c_1 \phi(s) + c_2 \phi(p)$  eines der p-Orbitale (75)  
 $\phi_2 = c_3 \phi(s) + c_4 \phi(p)$

$\int d^3r |\phi_i|^2 = 1, \int \phi_1^* \phi_2 d^3r = 0$  (76)

$\Rightarrow \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p))$  (77)

$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p))$

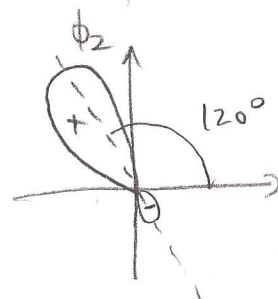
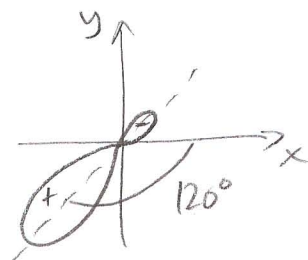
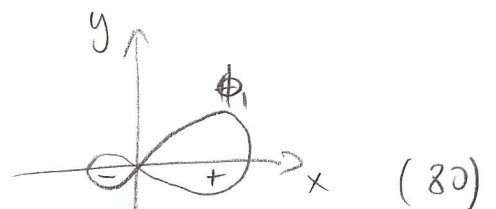
$\phi_{1,2}(\vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} (1 \pm 3 \cos \vartheta)$   (78)



 (79)

analog:

sp<sup>2</sup>:  $\phi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(p_x)$   
 $\phi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y)$   
 $\phi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y)$





sp<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2} \phi(s) + \frac{\sqrt{3}}{2} \phi(p_z) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2} \phi(s) + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(p_x) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z) \end{aligned} \quad (81)$$

tetraedrische Anordnung, 109.5°

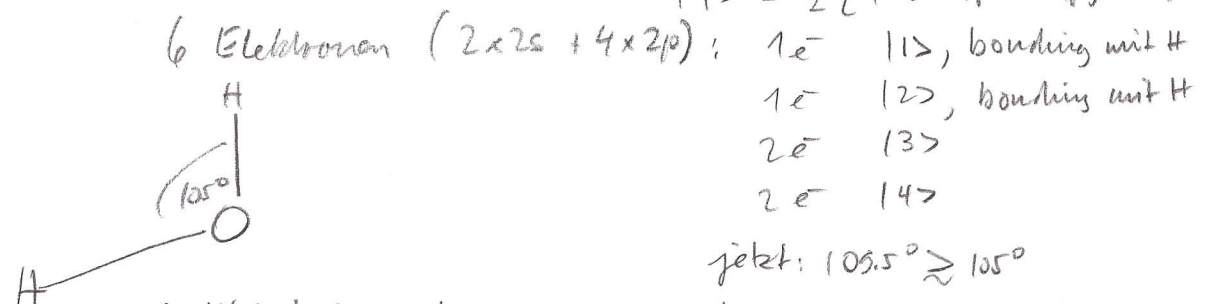
Beispiel: Li<sub>2</sub>      2s → 2p kostet nur wenig Energie.  
 →  $\psi \propto |s\rangle + \lambda |p_z\rangle$  ,  $\lambda \sim 0.3 \rightarrow E_{\min}$ .      (82)

Wasser      H<sub>2</sub>O Molekül      O: 4 x 2p Elektron, gemessener  $\angle = 105^\circ$

i) einfacher Ansatz:  $\begin{matrix} |p_x\rangle & 1e^-, \text{ bonding mit H} \\ |p_y\rangle & 1e^-, \text{ bonding mit H} \\ |p_z\rangle & 2e^- \text{ in Singlet} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} 90^\circ \rightarrow \text{Abstossung p} \\ \rightarrow \text{größerer } \angle$

ii) besserer Ansatz: 2s und 2p: nahe energetisch → Hybridisierung

einfacher Ansatz Hybrid:  $\begin{matrix} |1\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle \} \\ |2\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle \} \\ |3\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle \} \\ |4\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle \} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} 109.5^\circ \quad (83)$



in Wahrheit: es kostet zu viel Anregungsenergie, volle |s> Beimischung zu haben. 3 der 4 Orbitale werden eher p-artig sein, Rinn-ebers artig. Die H-Atome binden mit den p-artigen, → Winkel zw. 90° und 109.5°

flüssiges Wasser      Molekül: total 10 e<sup>-</sup>, 1s 0 e<sup>-</sup>: stark gebunden (8 O + 2 H)

die übrigen 8 gefüllten Orbitale (83), d.h. O hat vier geladene Arme in Tetraeder. Protonen kleben an zwei Enden wegen Coulombs Anziehung. → Dipolmoment: zwei neg. gel. Arme die von Protonen wegweisen

Wasserstoffbrücke  
 bel. schwach

