

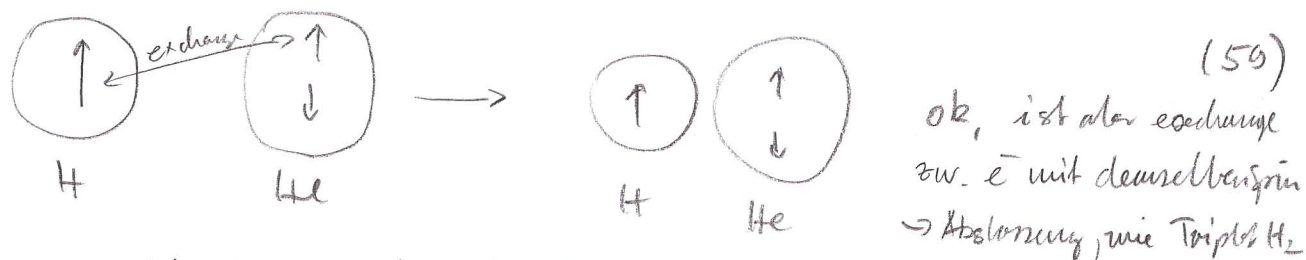
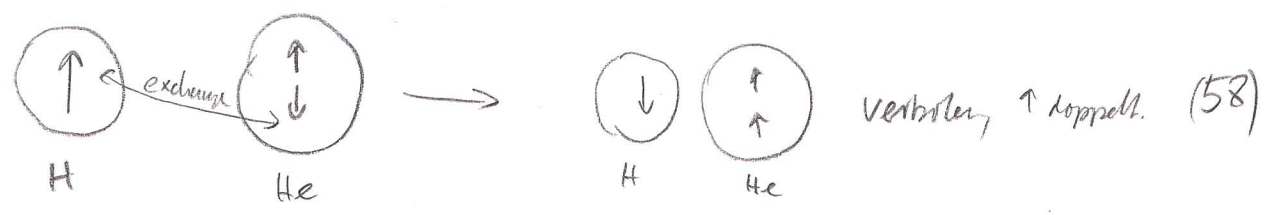
Einfache kovalente Moleküle

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:

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

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

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

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 \rightarrow Ex. Term
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 ψ - 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-Paarchen 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

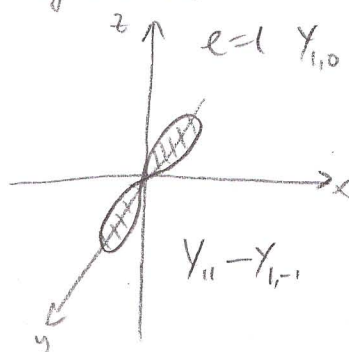
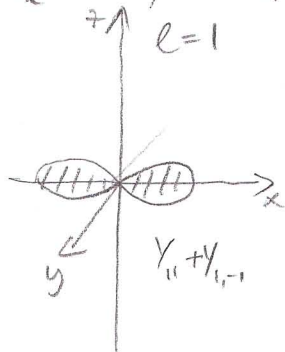
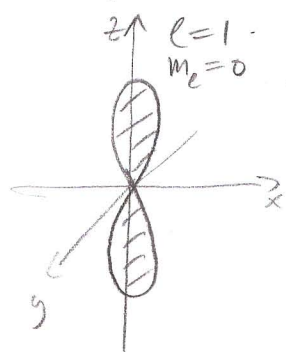
(70)

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



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

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

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

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

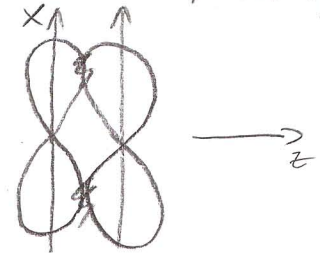
Welche Wahl von p-Zuständen hat minimale Energie?
(oder genauer gesagt: welche Anzahl Wellenfunktion auf gebaut aus Determinanten der p-Zustände wird die kleinste Energie ergeben?)

- 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.



σ -Bond zweier p-Elektronen

$$m_l = 0 \rightarrow \sigma$$



π 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 σ und zwei π Bindungen
die π 's haben 90° \neq gegen einander und gegen σ -Bindung

O_2 : Sauerstoffmolekül

4 x 2p-Elektronen, ein σ und zwei π -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 σ^* in H_2^+) senkrecht auf einander, in einem Triplet und die gegenseitige WW/Energie zu minimieren, \rightarrow Spin 1, paramagnetisch (Ausnahme von (σ))

Hybridisierung

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

↳ linear Kombination

Es kann ev. energetisch günstiger sein, ein s-Elektron aus abgesenkter 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)

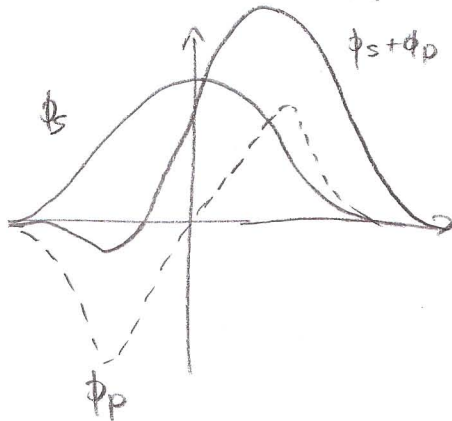
sp $\phi_1 = c_1 \phi(s) + c_2 \phi(p)$ eines der p-Orbitale (75)
 $\phi_2 = c_3 \phi(s) + c_4 \phi(p)$

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

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

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

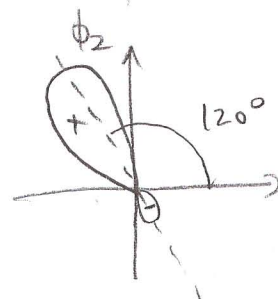
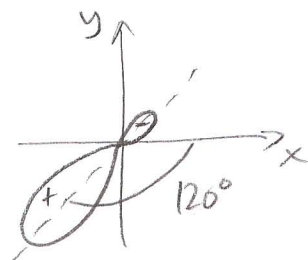
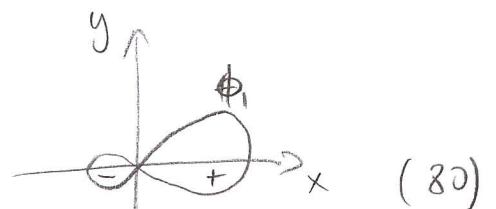
$\phi_{1,2}(\vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} (1 \pm 3 \cos \vartheta)$  (78)



 (79)

analog:

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



sp^3

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

tetraedrische Anordnung, $109.5^\circ \neq$

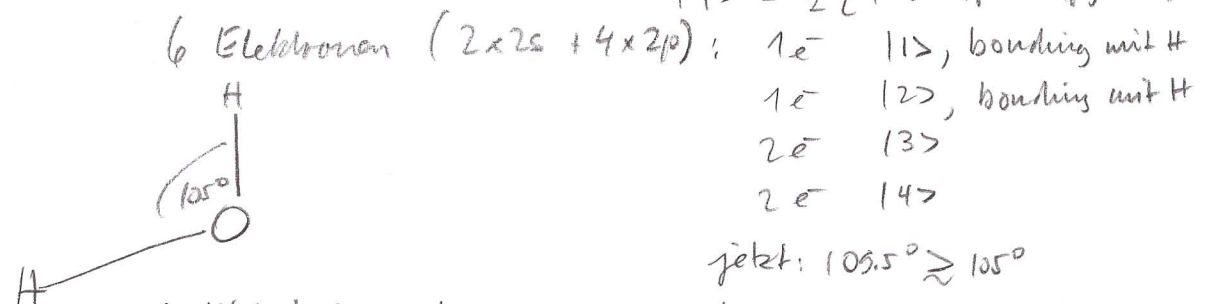
Beispiel: Li₂ $2s \rightarrow 2p$ kostet nur wenig Energie.
 $\rightarrow \psi \propto |s\rangle + \lambda |p_z\rangle, \lambda \sim 0.3 \rightarrow E_{\min}$ (82)

Wasser H₂O Molekül O: 4x 2p Elektron, gemessener $\neq = 105^\circ$

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

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

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

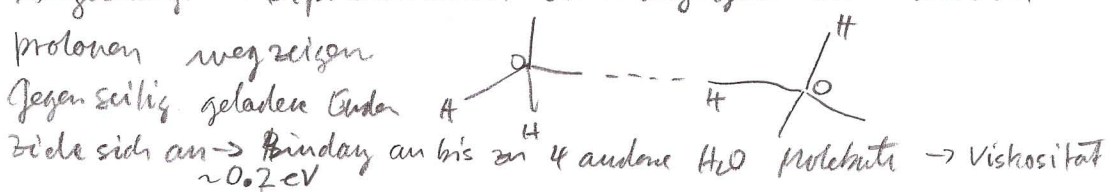


in Wahrheit: es kostet zu viel Anregungsenergie, volle |s> Beimischung zu haben. 3 der 4 Orbitale werden eher p-artig sein, Ring-ebers artig. Die H-Atome binden mit den p-artigen, \rightarrow Winkel zw. 90° und 109.5°

flüssiges Wasser Molekül: total 10 e^- , 1s 0 e^- : stark gebunden ($8 O + 2 H$)

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

Wasserstoffbrücke
 bel. schwach



Kohlenwasserstoffe („hydrocarbons“)

wie im Wasser H_2O gesehen: Geometrie des Moleküls kommt aus der Art der Hybridisierung der Elektron-Orbitale heraus.

C-kettige Moleküle: ähnliche Verbindung zw. Geometrie und Elektronischer Struktur.

C I $(1s^2) 2s^2 2p^2 \rightarrow$ divalent ($V=2$)
 aber $1s^2 2s^1 2p^3$ $V=4$, nahe bei Grundzustandsenergie
 in diesem Zustand geht Kohlenstoff die meisten Verbindungen ein

CH₄ (Methan)

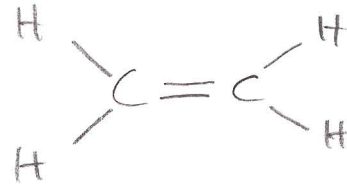
komplett hybridisiert, wie in (83)

jedes der $n=2$ Elektronen des C bindet an ein H

\rightarrow tetragonale Struktur, $\approx 109.6^\circ$, σ -bonds

C₂H₄ (Ethylen)

planare Struktur



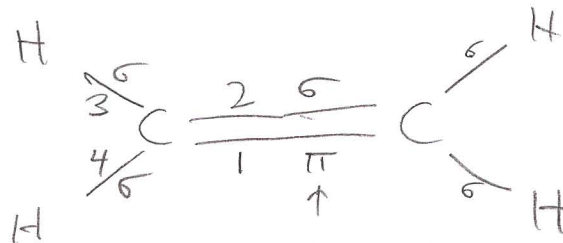
Hybridisierung:

$$|1\rangle = |p_z\rangle$$

in $\pm z$ Richtung

in x, y Ebene $\approx 120^\circ$

$$\begin{cases} |2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |p_x\rangle \\ |3\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} |p_x\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} |p_y\rangle \\ |4\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} |p_x\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} |p_y\rangle \end{cases} \quad (84)$$



(85)

aus $x-y$ Ebene raus
 bindet nur, wenn die Normalen der CH_2
 Untermoleküle parallel sind. jede Rotation
 eines Untermoleküls um die x -Achse würde
 den π -Bond brechen.

C₂H₂ (Acetylen)

lineare Molekül H-C≡C-H → x (86)

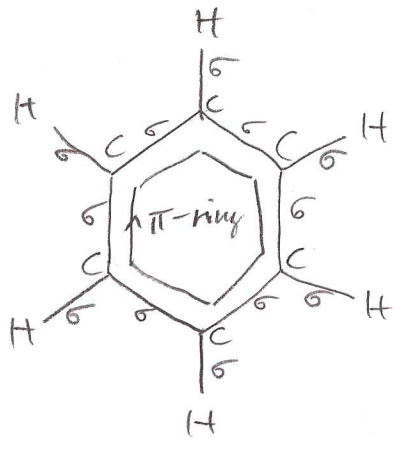
|s> ist nur mit |px> gemischt: $\frac{1}{2}(|s> + |p_x>)$

(Lenkung ±x)

→ σ-Bonds in ±x Richtung

die übrigen e⁻: in Überlagerung von |p_y> und |p_z> in π-Bond

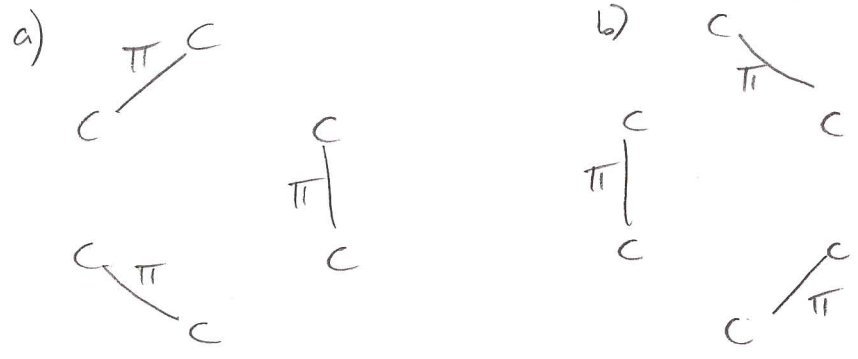
bis jetzt waren alle Molekülorbitale relativ gut örtlich lokalisiert. Eine interessante Situation tritt in Benzol („benzene“) und anderen, sog. aromatischen Verbindungen auf:



(87)

Hybridisierung wie in (84): ein Orbital in z-Richtung π-Bonds
3 in x-y Ebene $\approx 120^\circ$ → σ-Bonds

π-Bond-Möglichkeiten



Welche Paare bilden sich? Zustand mit tiefer Energie: Linearkombination von a) und b), weil durch das Ausschmieren der Elektronenwellenfunktion die kinetische Energie erniedrigt wird. D.h. die π-Elektronen können rund um den Benzol Ring herum hüpfen, von einem C zum Nächsten, oder delokalisiert.

→ große diamagnetische Suszeptibilität, weil ein Elektron das im Ring herumhüpft eine große Fläche aufspannt und daher ein großes magnetisches Moment erzeugt