Molekülorbitaltheorie

Linearkombination
aller Atomorbitale

Basissatz
- Atomorbitale
- ggf. anreichern mit ähnlichen Funktionen

Lösung
- Praktisch: Hartree-Fock
- Aufbau-Prinzip
- Hund'sche Regel

Resultierende Orbitale
- typischerweise delokalisiert
- keineswegs eindeutig

Grenzorbitale
- HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- HOMO-n / LUMO+n
- Minimale Beschreibung von Strahlungsinteraktionen

O_2: besser als Lewis

- Doppelbindung, vier Elektronenpaare
- Alles Paare: kein Spin
- MO: Paramagnetisch, dank Hund'scher Regel

Ungerade Elektronenanzahl: besser als Lewis

- Lewis: .NO oder NO.
- MO: Aufbau-Prinzip, Bindungsordnung 2,5

Korrelierte Elektronen gelingt nicht

mehrere Slaterdeterminanten nötig

Homolytischer Bindungsbruch H_2

- Erlaubt Delokalisation für große Abstände
- Grund: Näherung, andere Reihenfolge

Valenzbindungstheorie

Vergleich zu MO

MO-Ansatz

- Produktwellenfunktion in delokalisierten Orbitalen
- Bindung: Paar in bindenden MO
- Gut für schwache Korrelation (Gleichgewicht)

VB-Ansatz

- Elektronenpaare auf Atomen lokalisiert
- Bindung: Überlap zwischen halbbesetzen Atomorbitalen
- Gut für lokalisierte korrelierte Elektronen (Bindungsbrüche)

Heitler-London-Ansatz

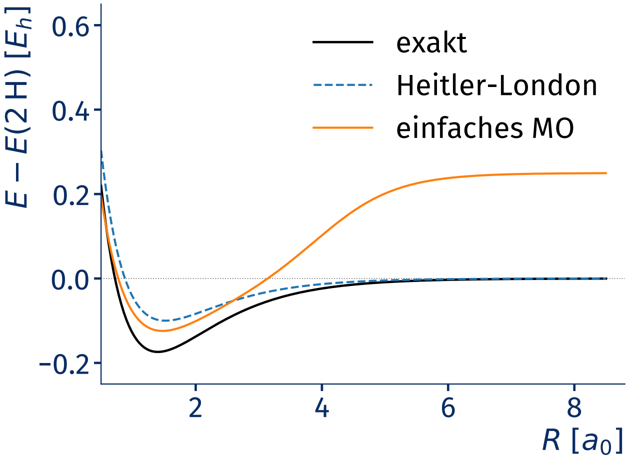
$$\Psi_{\mathsf{VB}} = \underbrace{\phi_A(1)}_{\text{Elektron 1 an Kern A}} \phi_B(2) \overbrace{+}^{\text{Elektronen ununterscheidbar}} \phi_B(1)\phi_A(2) \tag{106}$$

MO-Theorie:

$$\Psi_{\mathsf{MO}} = [\underbrace{\phi_A(1) + \phi_B(1)}_{\sigma(1)}][\underbrace{\phi_A(2) + \phi_B(2)}_{\sigma(2)}] = \Psi_{\mathsf{VB}} + \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2) \tag{107}$$

Grenzfall $R \to \infty$: disoziiert in 50% homolytisch und 50% heterolytisch

Potentialkurven: H_2



VB-Wellenfunktion als Linearkombination mehrerer Strukturen:

$$\Psi = \underbrace{c_1}_{\text{aus Variationsprinzip bestimmt}} \overbrace{\Psi_1}^{\text{VB-Strukturen (Lewis-Strukturen)}} + c_2\,\Psi_2 + \cdots \tag{108}$$

- Energie niedriger als jede Einzelstruktur: Resonanzstabilisierung
- Resonanz ist keine zeitliche Schwingung zwischen Strukturen
- Resonanz ist quantenmechanische Superposition — die Wellenfunktion ist immer Ψ

Gemeinsamer Grenzfall: MO und VB

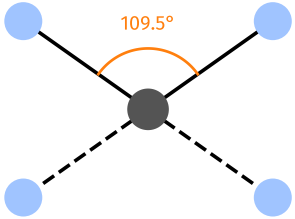
Beide Methoden entwickeln denselben N-Elektronen-Hilbert-Raum

	MO-Ansatz	**VB-Ansatz**
Grundlage	delokalisierte Molekülorbitale	lokalisierte Elektronenpaare
Ausgangspunkt	Produktwellenfunktion	kovalente Paarungsstruktur
Verbesserung	mehr Konfigurationen	mehr VB-Strukturen
Grenzfall	vollständige CI	vollständige VB

Hybridisierung

Kohlenstoff: Grundzustand $1s^2\,2s^2\,2p^2$

vier äquivalente Bindungen im Tetraeder beobachtet



Mischungskoeffizienten (unitäre Matrix: $\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{1}$)

Atomorbitale (2s, 2p$_x$, 2p$_y$, 2p$_z$)

$$h_i = \sum_j c_{ij} \psi_j \tag{109}$$

Hybridorbital i am selben Atom

Eigenschaften

- $\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}$
- Unitäre Transformation: gleiche Gesamtelektronendichte
- Gerichtet

2s + 2p$_x$ + 2p$_y$ + 2p$_z$ $\rightarrow$ vier äquivalente Hybridorbitale

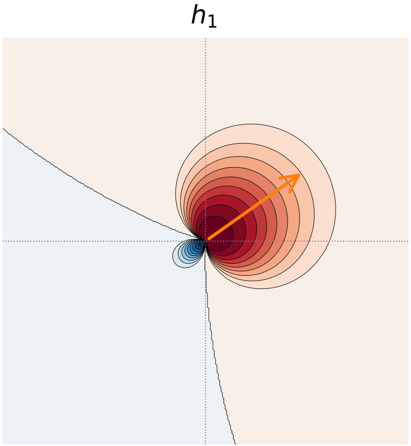
$$h_1 = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}\right) \tag{110}$$

$$h_2 = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}\right) \tag{111}$$

$$h_3 = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}\right) \tag{112}$$

$$h_4 = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}\right) \tag{113}$$

Gestalt der sp^3-Hybridorbitale



Nur Winkelanteil Jedes Orbital: großer Hauptlappen in Bindungsrichtung, kleiner Gegenlappen

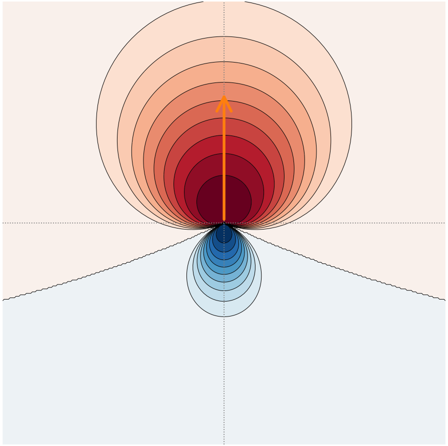
sp^2-Hybridisierung

2s + $2p_x$ + $2p_y$ $\rightarrow$ drei Hybridorbitale in der Ebene; $2p_z$ unveränderlich

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi_{2p_x} \tag{114}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\,\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_{2p_y} \tag{115}$$

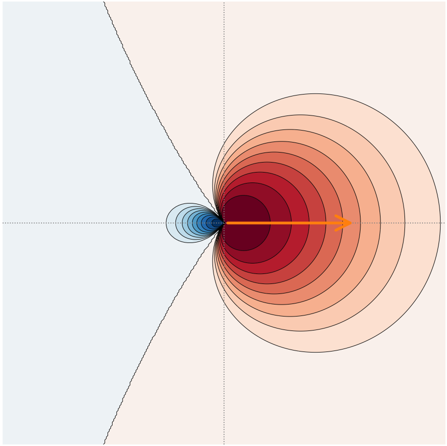
$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\,\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_{2p_y} \tag{116}$$



sp-Hybridisierung

2s + 2p$_z$ $\rightarrow$ zwei Hybridorbitale entlang der Achse; 2p$_x$, 2p$_y$ unveränderlich

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_z}) \qquad h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_z}) \tag{117}$$



Übersicht: Hybridisierungstypen

Hybridtyp	AOs gemischt	Hybride	Geometrie	Winkel	Freie p	Beispiel
sp	s, p_z	2	linear	180°	2	C_2H_2, CO_2
sp^2	s, p_x, p_y	3	trig. planar	120°	1	C_2H_4, BF_3
sp^3	s, p_x, p_y, p_z	4	Tetraeder	109.5°	0	CH_4, NH_3

π-Bindung erfordert parallele p-Orbitale: Torsion unterbricht den seitlichen Überlapp

Valence Shell Electron Pair Repulsion

- Alle Elektronenpaare am Zentralatom maximieren ihren gegenseitigen Abstand
- Geometrie folgt direkt aus der Gesamtzahl der Elektronenpaare
- Freie Elektronenpaare: VB-Konzept

Abweichungen

- Freie Paare beanspruchen mehr Raumwinkel
- CH_4 (0 freie Paare): 109,5°
- NH_3 (1 freies Paar): 107,3°
- H_2O (2 freie Paare): 104.5°