

4.2.2. Das Wasserstoff-Molekül H_2

Vergleich der Wellenfunktionen für antiparallele Spinkonfiguration

$$\psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad \text{Heitler-London} \quad d = 0$$

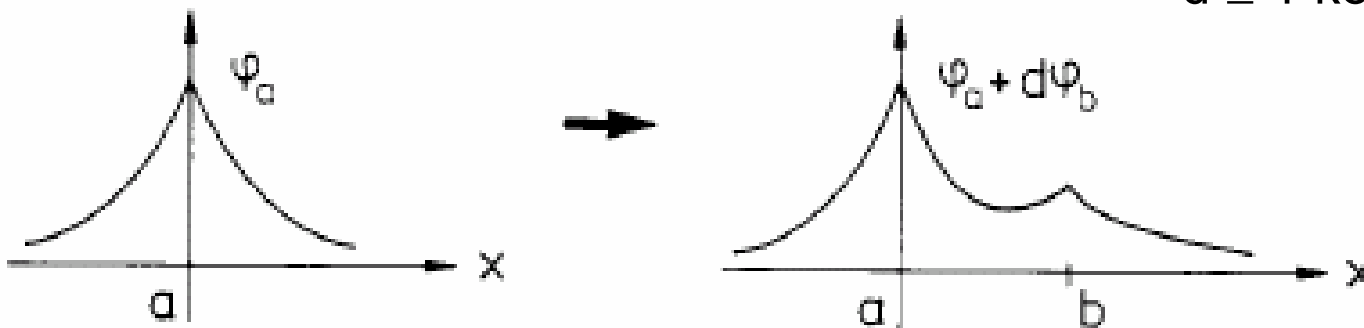
$$\psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + c[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad \text{Heitler-London + ionisch}$$

$$\psi_g = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \quad \text{Hund-Mulliken-Bloch} \quad d = 1$$

Allgemeine Wellenfunktion

$$\varphi_a \rightarrow \varphi_a + d\varphi_b, \quad \varphi_b \rightarrow \varphi_b + d\varphi_a$$

$d \leq 1$ konstanter Koeffizient



$$\begin{aligned} \psi_g = & [\varphi_a(1) + d\varphi_b(1)][\varphi_b(2) + d\varphi_a(2)] \\ & + [\varphi_a(2) + d\varphi_b(2)][\varphi_b(1) + d\varphi_a(1)] \end{aligned}$$

Chemische Bindung: Modelle

Valenzbindung-Theorie: die an der Bindung beteiligten Atomorbitale überlappen sich, bleiben aber als Atomorbitale erhalten.

- Heitler-London Modell

Molekülorbital-Theorie: die Atomorbitale wechselwirken und bilden neue Orbitale: die Molekülorbitale.

- Hund-Mulliken-Bloch Modell

Besetzung von Einelektronzuständen:

- aus Linearkombinationen von Atomorbitalen werden Molekülorbitale gebildet
- die Molekülorbitale werden ihrer energetischen Reihenfolge nach aufgefüllt, unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips
- die Besetzung energetisch entarteter Orbitale wird nach Hundschen Regel durchgeführt (Anordnung mit parallelen Spin bevorzugt)

4.2.3 Homonukleares zweiatomiges Molekül

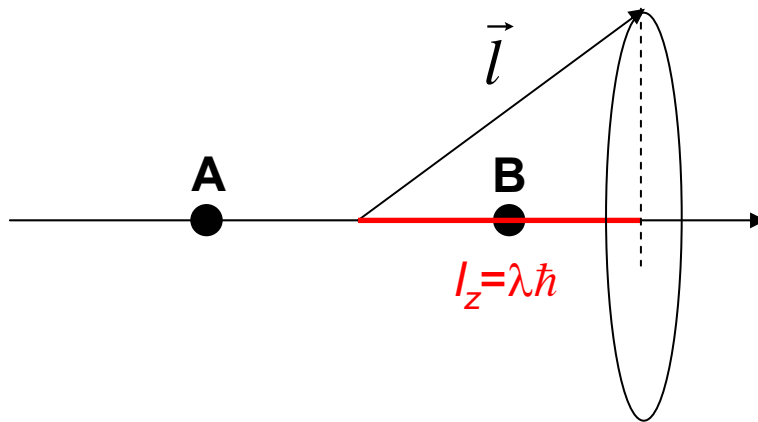
Atome A und B \rightarrow Molekül AB

- die zentrale Symmetrie des Coulomb-Feldes wird aufgehoben
- die Elektronen gehören gleichzeitig zu beiden Atomen
- die ursprünglich miteinander entarteten Zustände spalten auf

Quantenzahlen: $(n, l, m_l, m_s) \rightarrow (n, \lambda, m_s)$

l präzediert um die z-Achse mit einer gequantelten z-Komponente

l : keine gute Quantenzahl in AB



$$\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, \dots, l-1, l$$

m_λ	0	± 1	± 2	± 3
λ	0	1	2	3
Symbol	σ	π	δ	φ
e ⁻ Zahl	2	4	4	4

In nicht-rotierenden Moleküle sind die Drehimpulszustände (Ausnahme: σ) zweifach entartet.

Molekülorbitale: **Nomenklatur:**

getrennte Atome ($R \rightarrow \infty$)

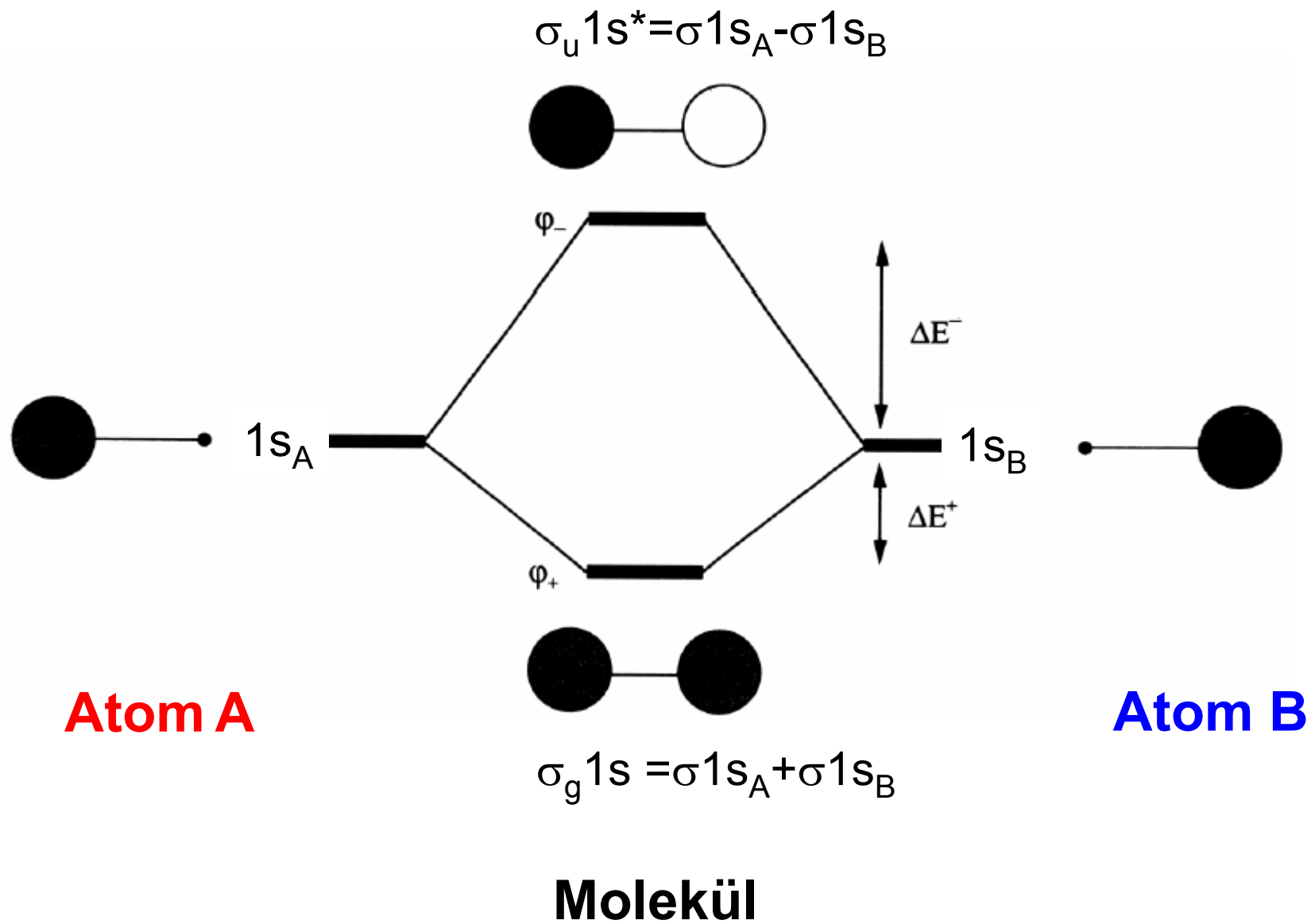
• $(n, \lambda)_{\text{parität}}$ Beispiel: $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 2\pi_g, \dots$

• (λ, n, l) Beispiel: $\sigma 1s_A, \sigma 2p_B$

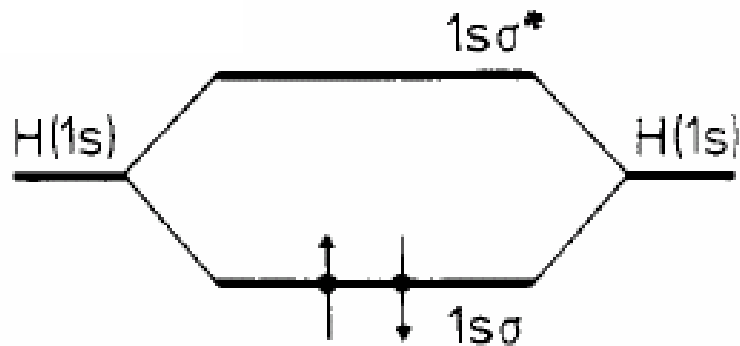
„vereinigtes“ Atom ($R \rightarrow 0$)

• (n, l, λ) Beispiel: $1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, \dots$

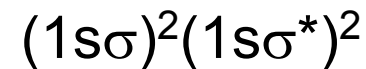
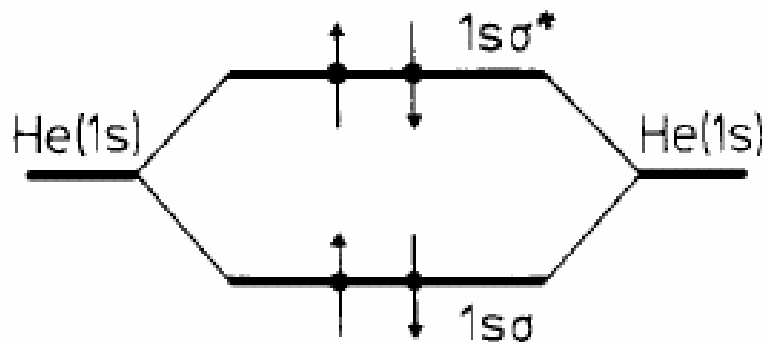
σ^* - *antibindend*



Molekülorbitale Nomenklatur: n, l, λ ,
 Beispiel: $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$,



Konfiguration:

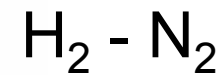
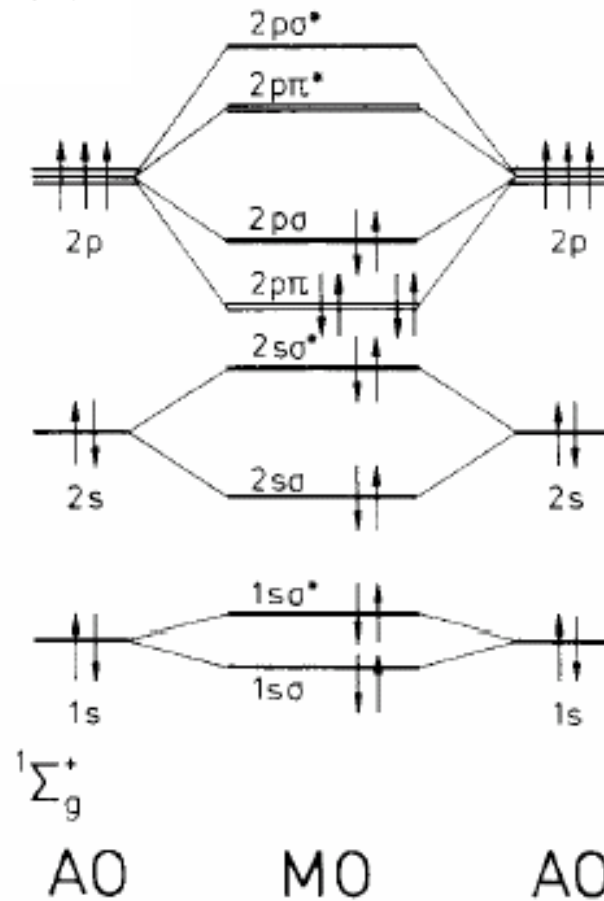


Stabil: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2 2s\sigma$
 (excimer)

Atom A | Molekül | Atom B

AO	MO	$n l \lambda$		Multiplizität	
				Bahn	Spin
2p		$2p\sigma_u^*$	$\ominus \infty \oplus \quad \ominus \infty \oplus$	1	2
		$2p\pi_g^*$	$\oplus \quad \ominus$ $\ominus \quad \oplus$	2	2
		$2p\pi_u$	$\oplus \quad \oplus$ $\ominus \quad \ominus$	2	2
		$2p\sigma_g$	$\ominus \infty \oplus \quad \oplus \infty \ominus$	1	2
2s		$2s\sigma_u^*$	$\oplus \quad \ominus$	1	2
		$2s\sigma_g$	$\oplus \quad \oplus$	1	2
1s		$1s\sigma_u^*$	$\oplus \quad \ominus$	1	2
		$1s\sigma_g$	$\oplus \quad \oplus$	1	2

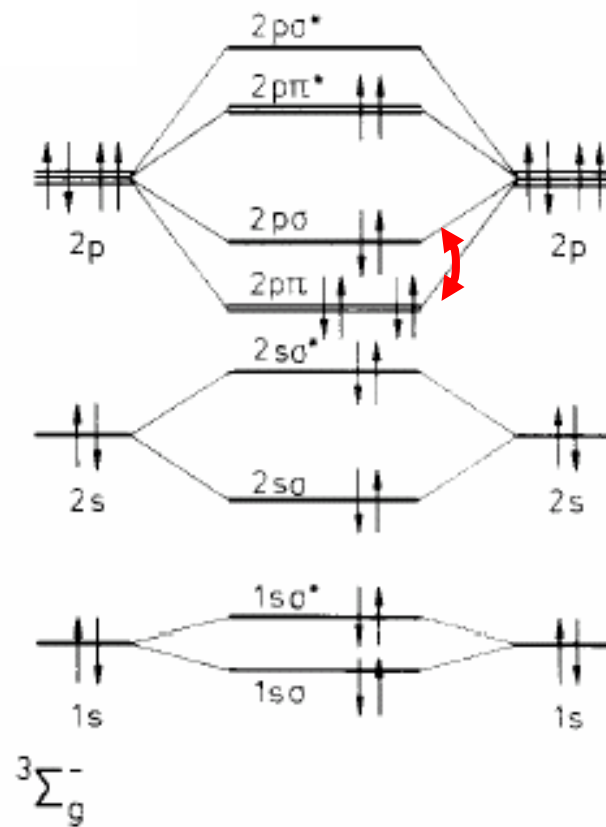
Besetzung der MOs



Bindungsordnung (BO) = Zahl der Elektronen in bindenden Orbitalen minus Zahl der Elektronen in antibindenden Orbitalen geteilt durch 2.

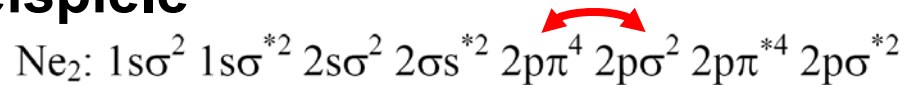
Die Bindungsordnung im N_2 -Molekül ist 3, elementarer Stickstoff ist im Grundzustand diamagnetisch (Singulett-Zustand).

Besetzung der MOs



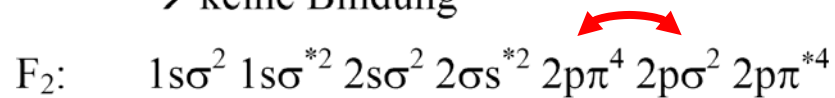
Die Bindungsordnung im O_2 -Molekül ist 2, elementarer Sauerstoff ist im Grundzustand paramagnetisch (Triplett-Zustand).

Beispiele



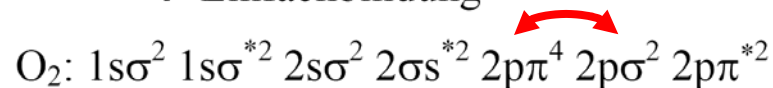
10 Elektronen in bindenden MOs, 10 Elektronen in antibindenden MOs

→ keine Bindung



10 Elektronen in bindenden MOs, 8 Elektronen in antibindenden MOs

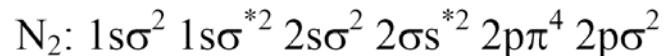
→ Einfachbindung



10 Elektronen in bindenden MOs, 6 Elektronen in antibindenden MOs

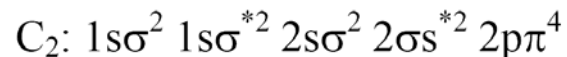
→ Doppelbindung

Einfachbesetzung der beiden $2p\pi^{*}$ -MOs → Triplett-Grundzustand (Hundsche Regel)



10 Elektronen in bindenden MOs, 4 Elektronen in antibindenden MOs

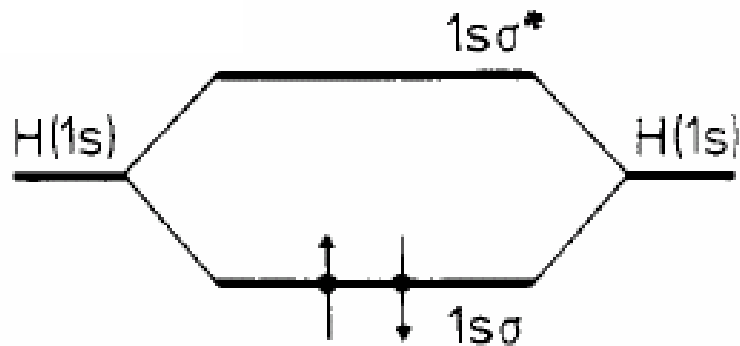
→ Dreifachbindung



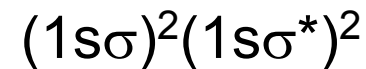
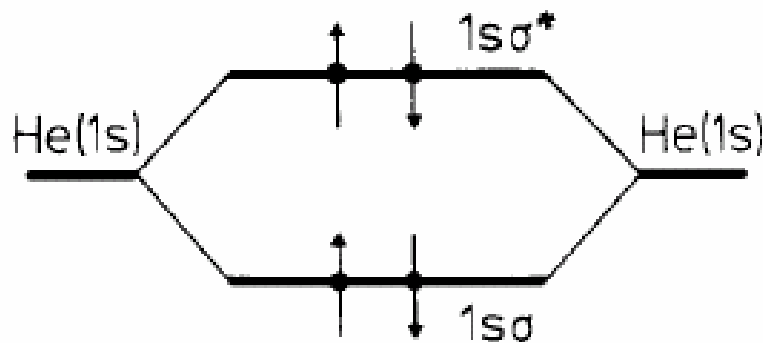
8 Elektronen in bindenden MOs, 4 in antibindenden MOs

→ Doppelbindung

Molekülorbitale Nomenklatur: n, l, λ ,
 Beispiel: $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$,



Konfiguration:

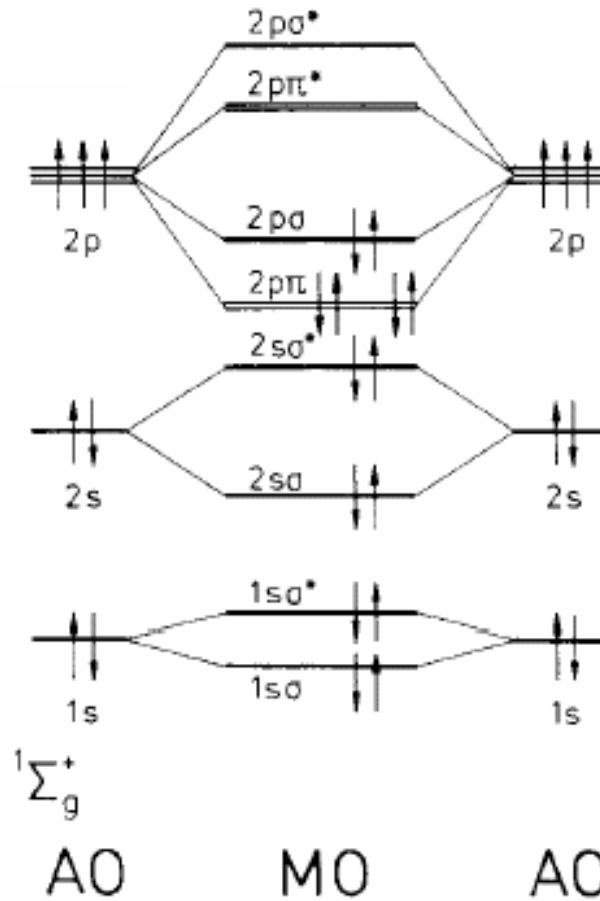


Stabil: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2 2s\sigma$
 (excimer)

Atom A | Molekül | Atom B

AO	MO	$n l \lambda$		Multiplizität	
				Bahn	Spin
2p		$2p\sigma_u^*$	$\ominus \infty \oplus \quad \ominus \infty \oplus$	1	2
		$2p\pi_g^*$	$\oplus \quad \ominus$ $\ominus \quad \oplus$	2	2
		$2p\pi_u$	$\oplus \quad \oplus$ $\ominus \quad \ominus$	2	2
		$2p\sigma_g$	$\ominus \infty \oplus \quad \oplus \infty \ominus$	1	2
2s		$2s\sigma_u^*$	$\oplus \quad \ominus$	1	2
		$2s\sigma_g$	$\oplus \quad \oplus$	1	2
1s		$1s\sigma_u^*$	$\oplus \quad \ominus$	1	2
		$1s\sigma_g$	$\oplus \quad \oplus$	1	2

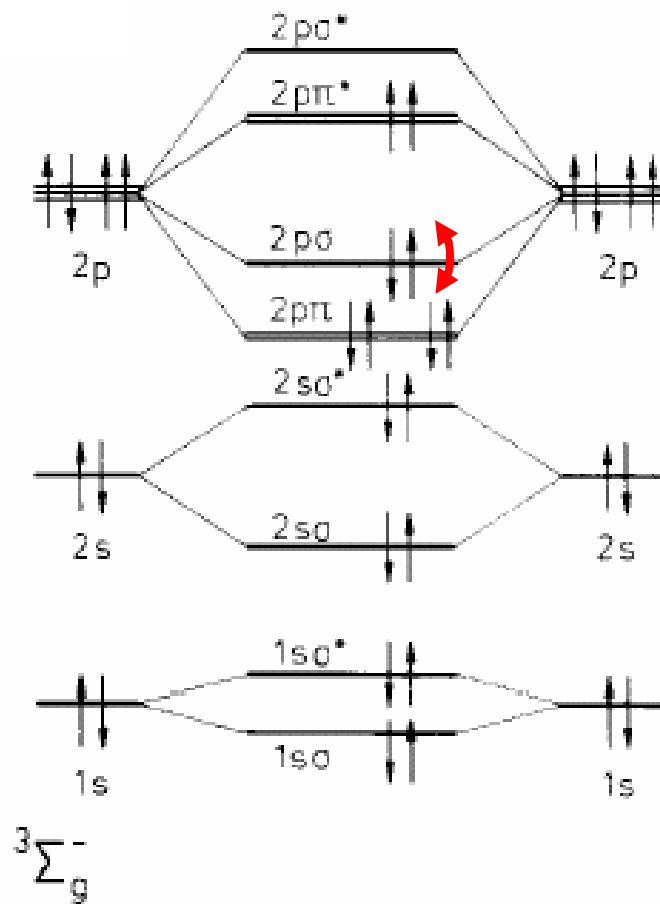
Besetzung der MOs


$$\text{H}_2 - \text{N}_2$$

Bindungsordnung (BO) = $\frac{\text{Zahl der Elektronen in bindenden Orbitalen} - \text{Zahl der Elektronen in antibindenden Orbitalen}}{2}$

Die Bindungsordnung im N_2 -Molekül ist 3, elementarer Stickstoff ist im Grundzustand diamagnetisch (Singulett-Zustand).

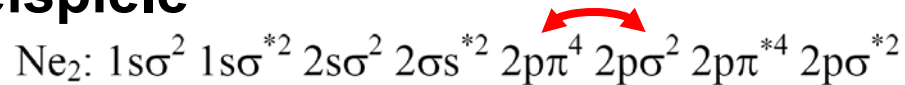
Besetzung der MOs



O_2, F_2

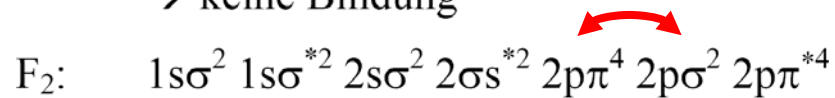
Die Bindungsordnung im O_2 -Molekül ist 2, elementarer Sauerstoff ist im Grundzustand paramagnetisch (Triplett-Zustand).

Beispiele



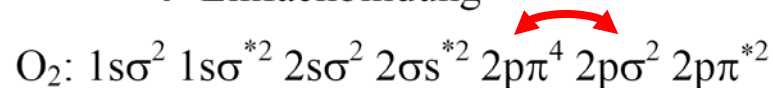
10 Elektronen in bindenden MOs, 10 Elektronen in antibindenden MOs

→ keine Bindung



10 Elektronen in bindenden MOs, 8 Elektronen in antibindenden MOs

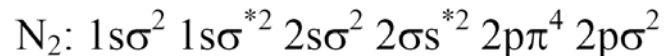
→ Einfachbindung



10 Elektronen in bindenden MOs, 6 Elektronen in antibindenden MOs

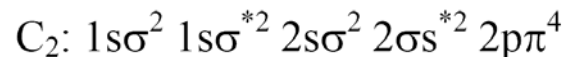
→ Doppelbindung

Einfachbesetzung der beiden $2p\pi^{*}$ -MOs → Triplett-Grundzustand (Hundsche Regel)



10 Elektronen in bindenden MOs, 4 Elektronen in antibindenden MOs

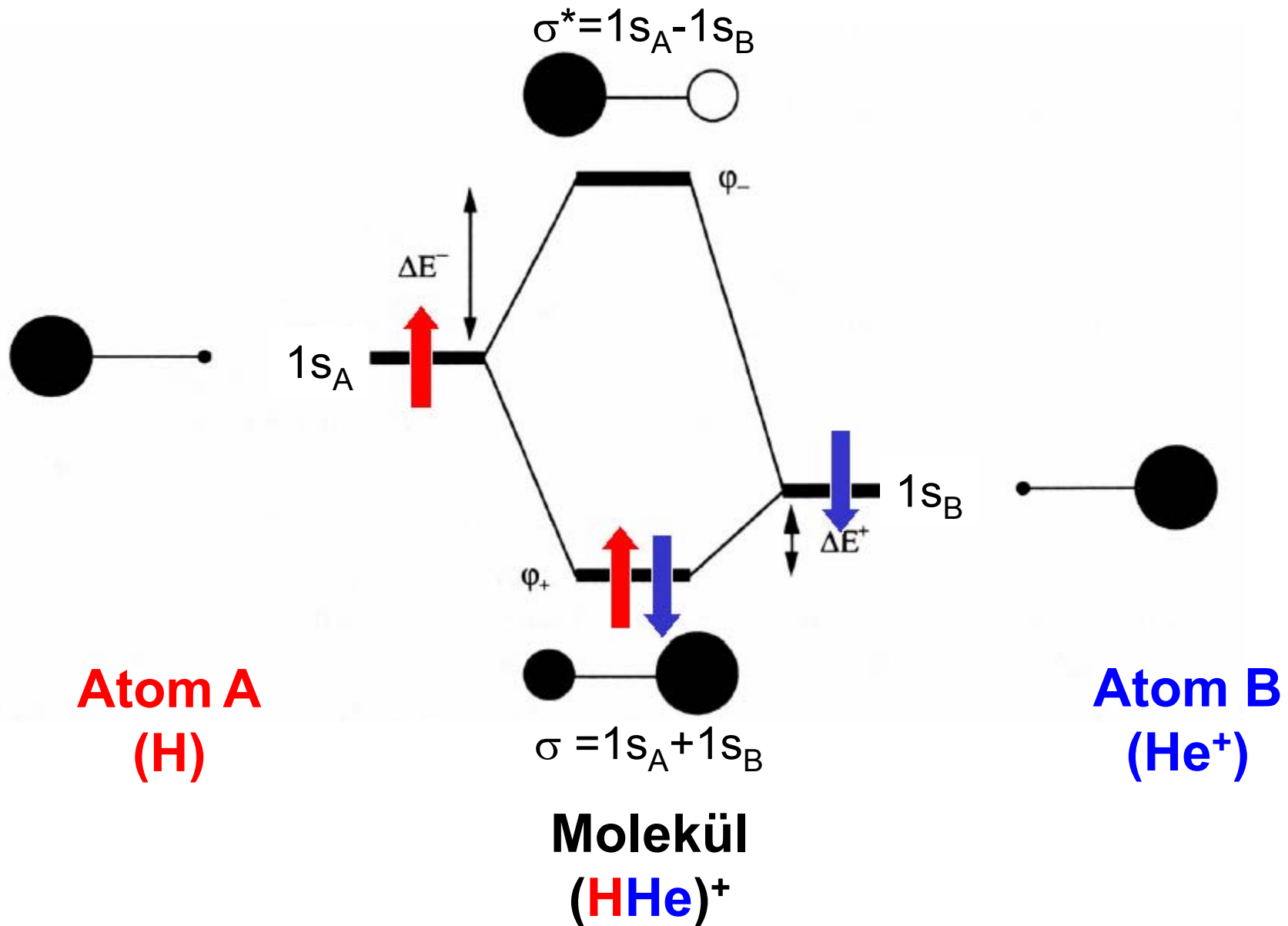
→ Dreifachbindung



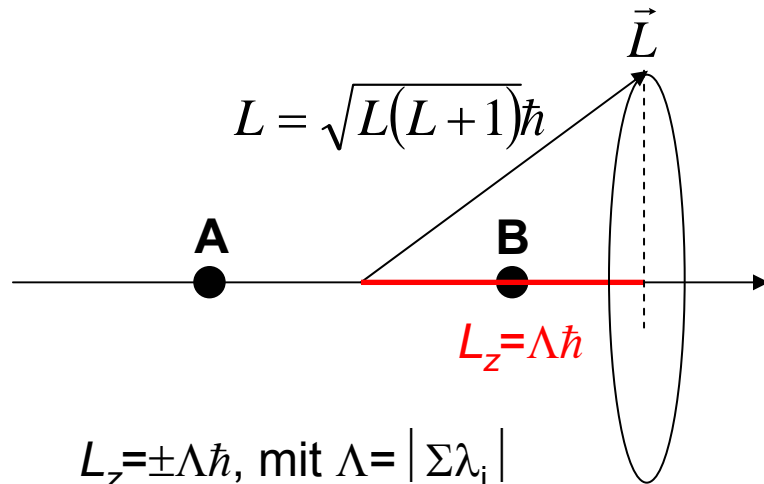
8 Elektronen in bindenden MOs, 4 in antibindenden MOs

→ Doppelbindung

4.2.4. Heteronukleares zweiatomiges Molekül



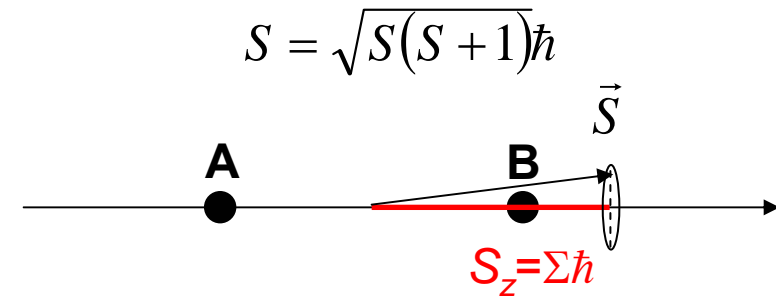
4.2.5. Mehrelektronenzustände von zweiatomigen Molekülen



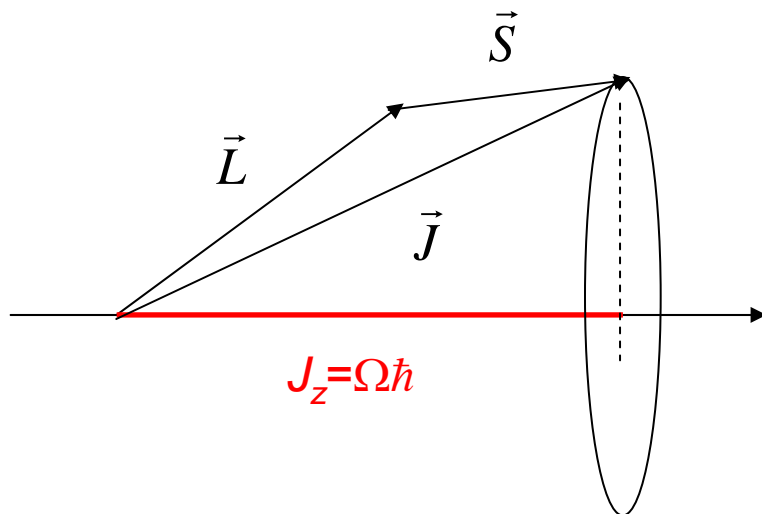
$$L_z = \pm \Lambda\hbar, \text{ mit } \Lambda = |\Sigma \lambda_i|$$

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Symbole: $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$



$$S_z = \Sigma\hbar, \text{ mit } \Sigma = S, S-1, \dots, -S$$



Spektroskopischer Term:
 $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

g, u: Parität d. Gesamtwellenfunktion
 +, - : symmetrisch bzw. antisymmetrisch
 gegenüber einer Spiegelung an
 einer Spiegelebene durch die
 Kernverbindungsline

Spektroskopischer Term: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

Beispiel: Ein Zustand sei durch $(2p\pi)(3s\sigma)(3d\pi)$ mit $^4\Delta_{3/2}$ bezeichnet.

Es gibt 3 Valenzelektronen mit:

$n=2, l=1, \lambda=1$

$n=3, l=0, \lambda=0$

$n=3, l=2, \lambda=1$

Für den Bahndrehimpuls gilt: $\Lambda=1+1=2$, daher Δ

Für den resultierenden Spin gilt: $S=1/2+1/2+1/2=3/2$, daher $2S+1=4$

Wegen der Multiplizität 4 sind die folgende Konfigurationen möglich:

$^4\Delta_{7/2}, ^4\Delta_{5/2}, ^4\Delta_{3/2}, ^4\Delta_{1/2}$

Aufspaltung: $W=A \cdot L \cdot S$

W = Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie

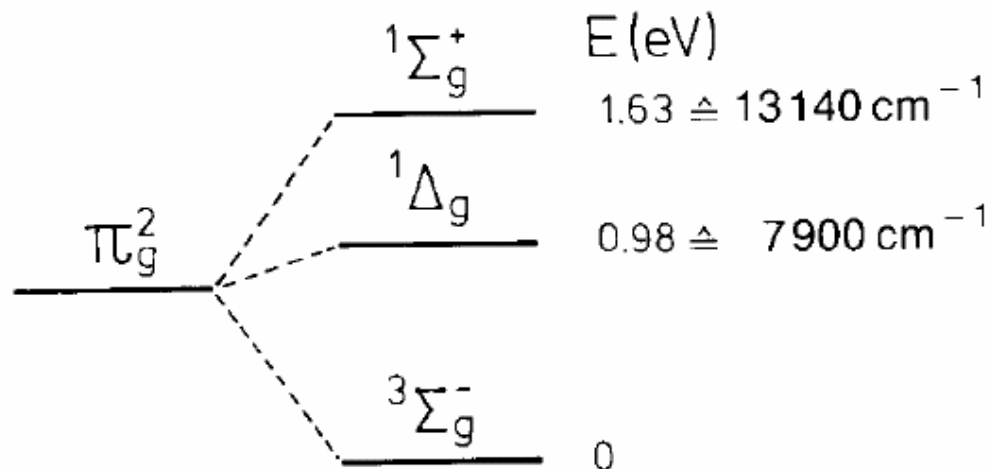
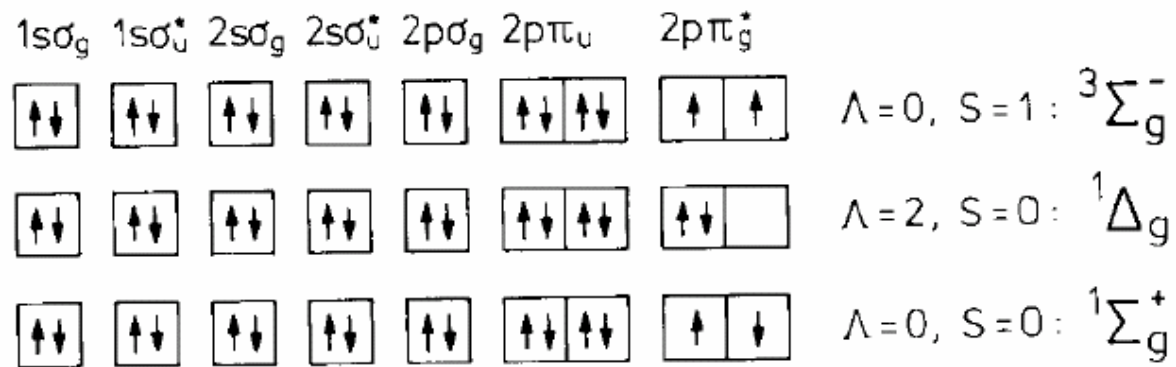
Spektroskopischer Term:

$$2S+1\Lambda_{\Omega}$$

Tabelle 13.2. Mögliche Kombinationen und Quantenzahlen bei der Elektronen-Konfiguration $(\pi 2p)^2$. Entspricht der Konfiguration von O_2 im Grundzustand. 5 weitere Pauli-verbotene Konfigurationen sind nicht eingetragen

m_{l1}	m_{l2}	s_1	s_2	Λ	Σ	Zustand
1	1	+	+	Pauli	verboten	–
1	1	+	–	2	0	${}^1\Delta$
1	1	–	+			
–1	–1	+	–	–2	0	
–1	–1	–	+			
1	–1	+	+	0	1	${}^3\Sigma^-$
–1	1	+	+			
1	–1	–	–	0	–1	
–1	1	–	–			
1	–1	+	–	0	0	${}^1\Sigma^+$
1	–1	–	+	0	0	

Mögliche Konfigurationen der beiden äußersten Elektronen im O_2 -Molekül



Spektroskopische Terme

Grundzustand und tiefste elektronische Anregungs- Zustände
des H_2 -Moleküls

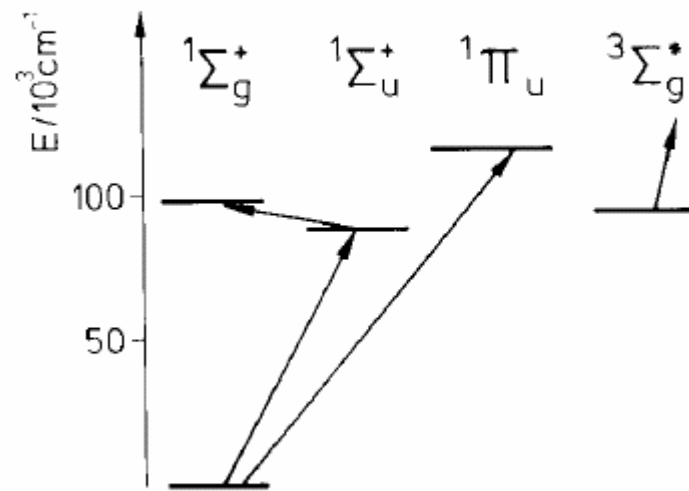
Konfigurationen

$1s\sigma_g$ $2s\sigma_g$ $2p\sigma_g$ $2p\pi_u$

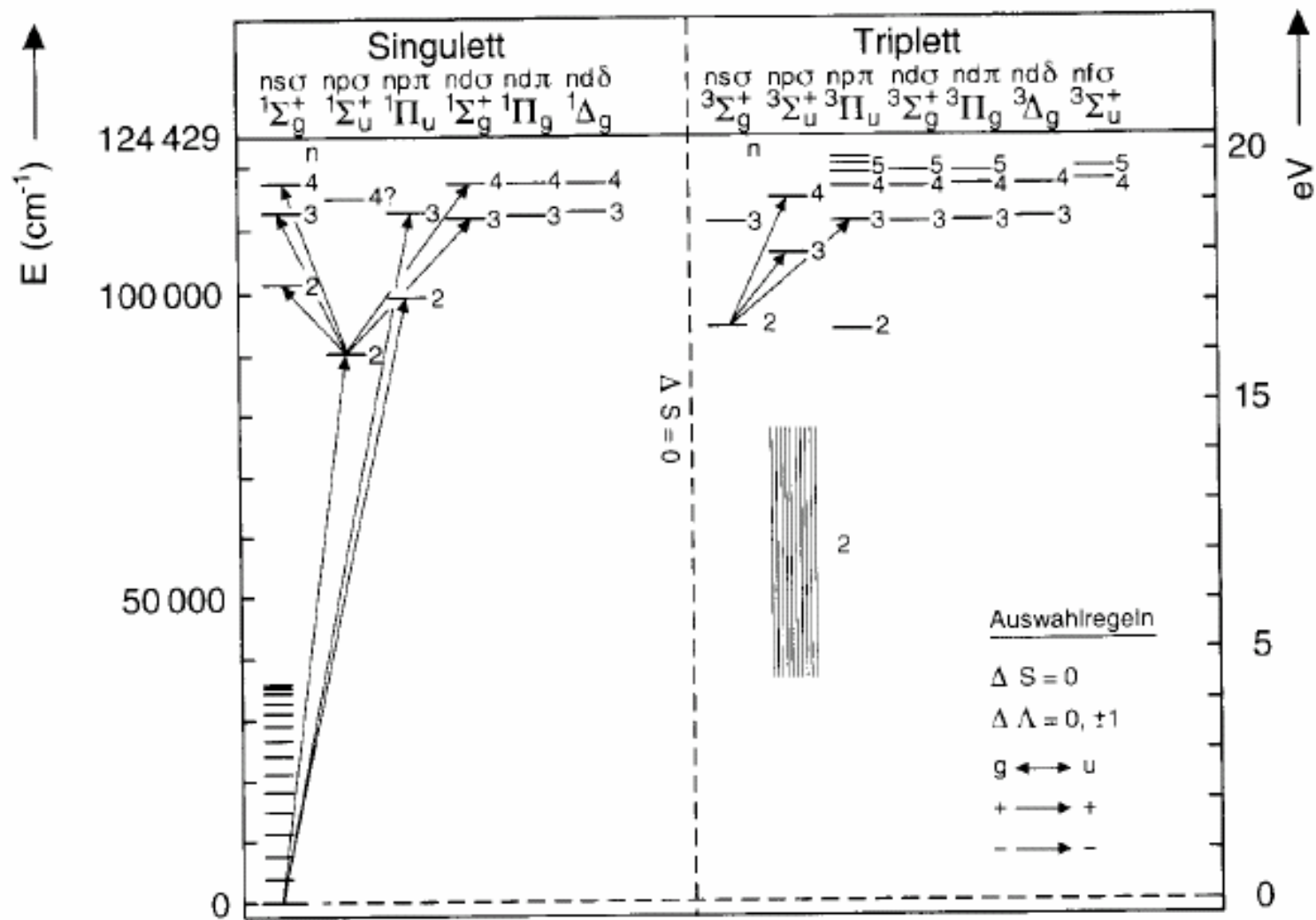
$\uparrow\downarrow$				$1\Sigma_g^+$
\uparrow	\downarrow			$1\Sigma_g^+$
\uparrow	\uparrow			$3\Sigma_g^+$
\uparrow		\downarrow		$1\Sigma_u^+$
\uparrow			\downarrow	$1\Pi_u$

($1s\sigma_u^*$ $2s\sigma_u^*$ instabil)

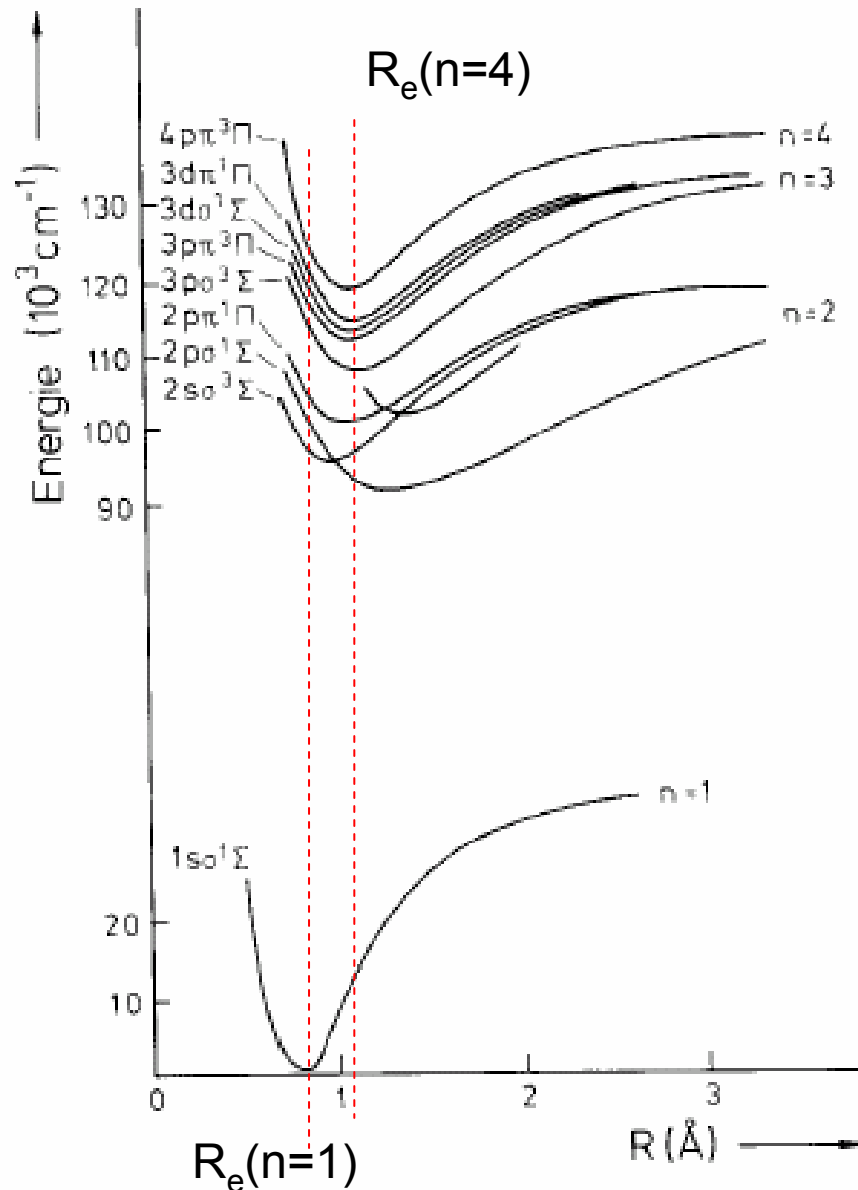
Termschema



Elektronische Terme des H₂-Moleküls



Berechnete Potentialflächen für verschiedene Anregungszustände des H₂-Moleküls



Spektroskopische Terme

Elektronenkonfiguration homonuklearer zweiatomiger Moleküle

Molekül	Konfiguration								Grundzustand
	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u^* 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u^* 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	$\pi_g^* 2p$	$\sigma_u^* 2p$	
H_2^+	\uparrow								$^2\Sigma_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$								$^1\Sigma_g$
He_2^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow							$^2\Sigma_u$
(He_2)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$							$^1\Sigma_g$
Li_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$						$^1\Sigma_g$
(Be_2)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					$^1\Sigma_g$
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$				$^3\Sigma_g$
C_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$				$^1\Sigma_g$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			$^1\Sigma_g$
O_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		$^3\Sigma_g$
F_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$		$^1\Sigma_g$
(Ne_2)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$^1\Sigma_g$

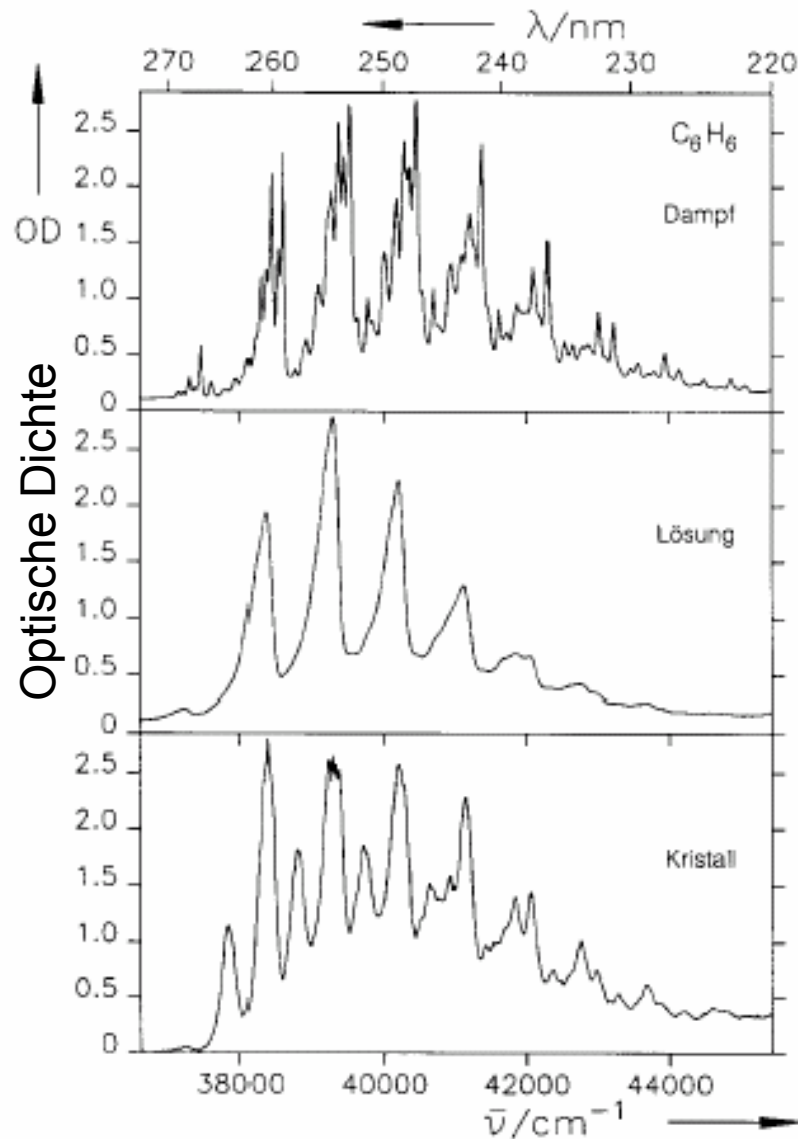
Die eingeklammerten Moleküle sind nicht stabil.

Diese Reihenfolge der Orbitale ist nicht in allen Fällen die energetische Sequenz.

zB. O_2, F_2

5. Elektronen- und Rotations-Spektren von Molekülen

Absorptionsspektren



Elektronischer Übergang $S_0 \rightarrow S_2$
von Benzol:

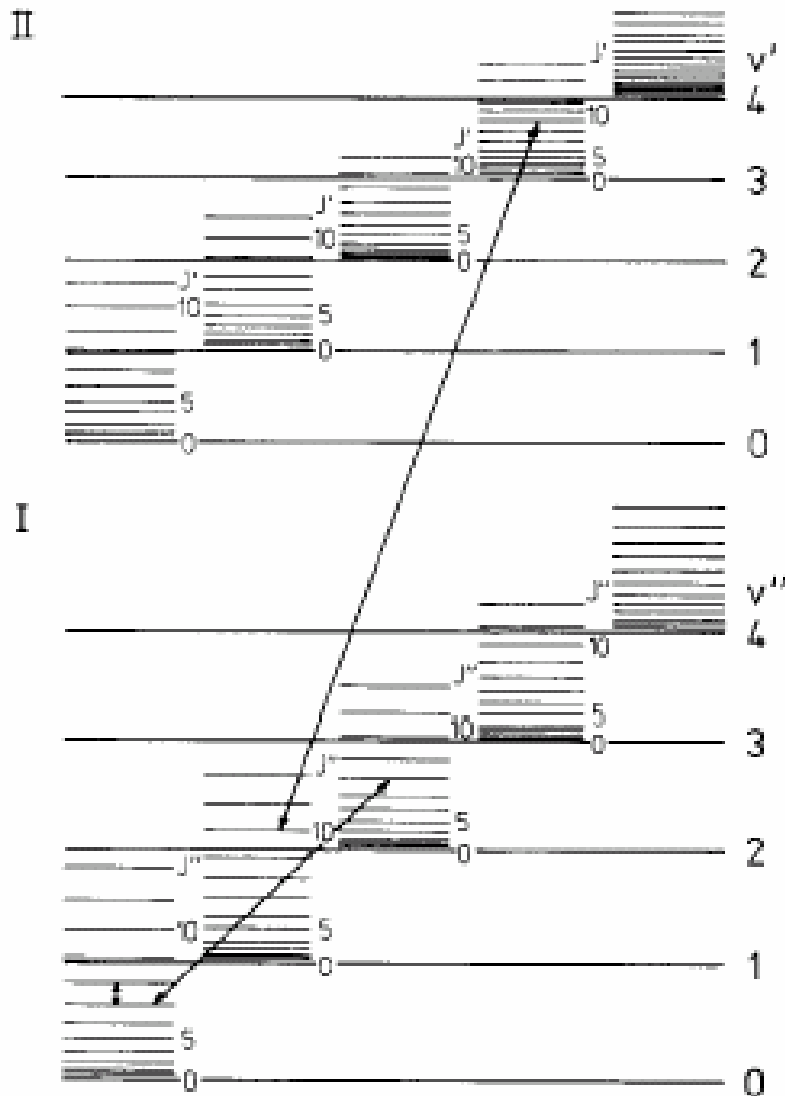
In der Gasphase:

- Rotations-Schwingungsstruktur

Im Kristall:

- Spektrale Verschiebung gegenüber dem Lösungsspektrum
- Zweite Progression von Schwingungsbändern:
Kristallsymmetrie beeinflusst die Symmetrie der Schwingungszustände

Energetische Niveaus in Moleküle



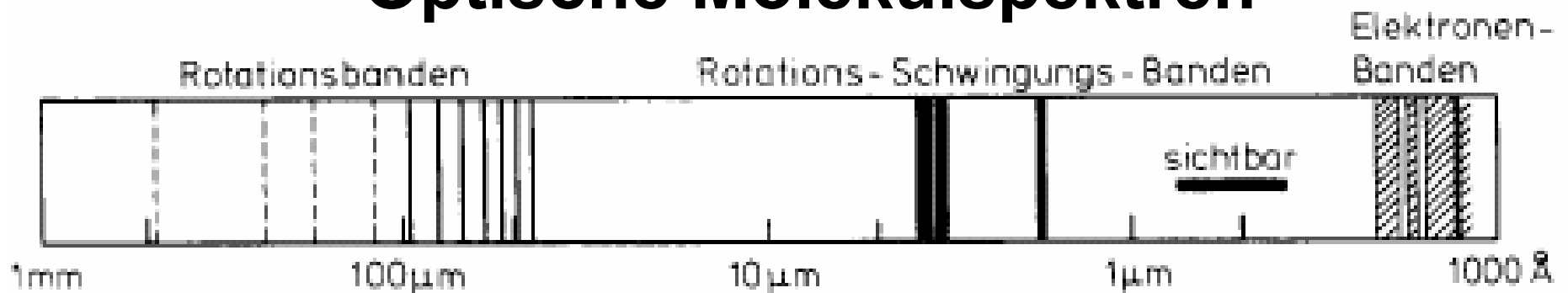
I und II: Elektronische Zustände

v : Quantenzahl der Schwingungsniveaus

J : Quantenzahl der Rotationsniveaus

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Optische Molekülspektren



Beispiel: HCl

Rotationsspektren:

- Übergänge zwischen den Rotationsniveaus eines gegebenen Schwingungsniveaus
- Mikrowellen, Ferninfrarot

Rotationsschwingungsspektren:

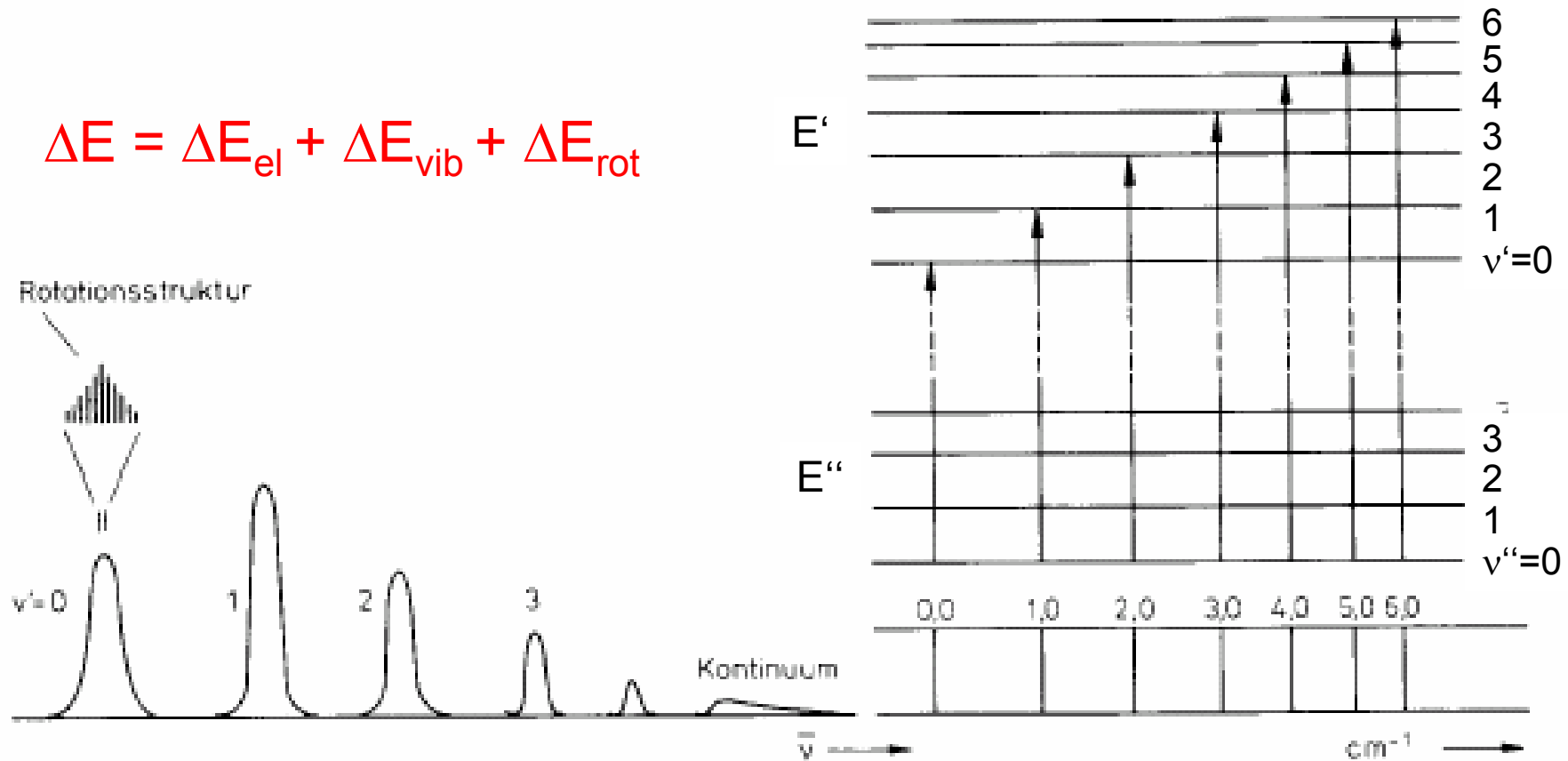
- Übergänge zwischen den Rotationsniveaus eines bestimmten Schwingungsniveaus zu den Rotationsniveaus eines anderen Schwingungsniveaus im gleichen Elektronenzustand
- Infrarot

Elektronenspektren:

- Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen
- Sichtbar, UV, Röntgenstrahlen

5.1. Lichtabsorption: Elektronische Banden

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

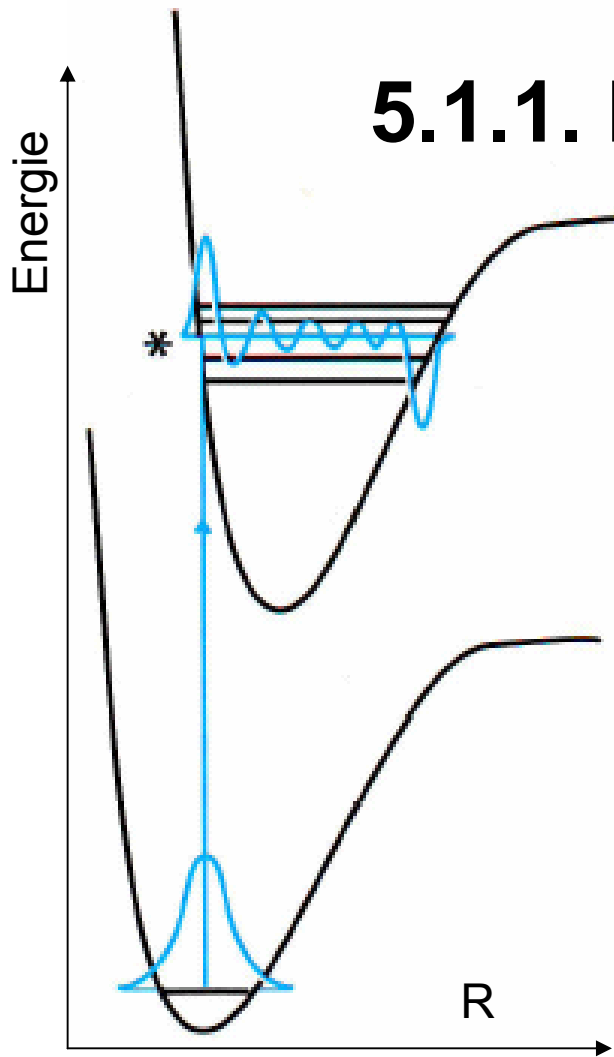


Intensität: bestimmt durch die Übergangsmatrixelemente und durch die Auswahlregeln:

$$\Delta S = 0; \Delta \Lambda = 0; \pm 1;$$

$$g \leftrightarrow u; + \rightarrow +; - \rightarrow -$$

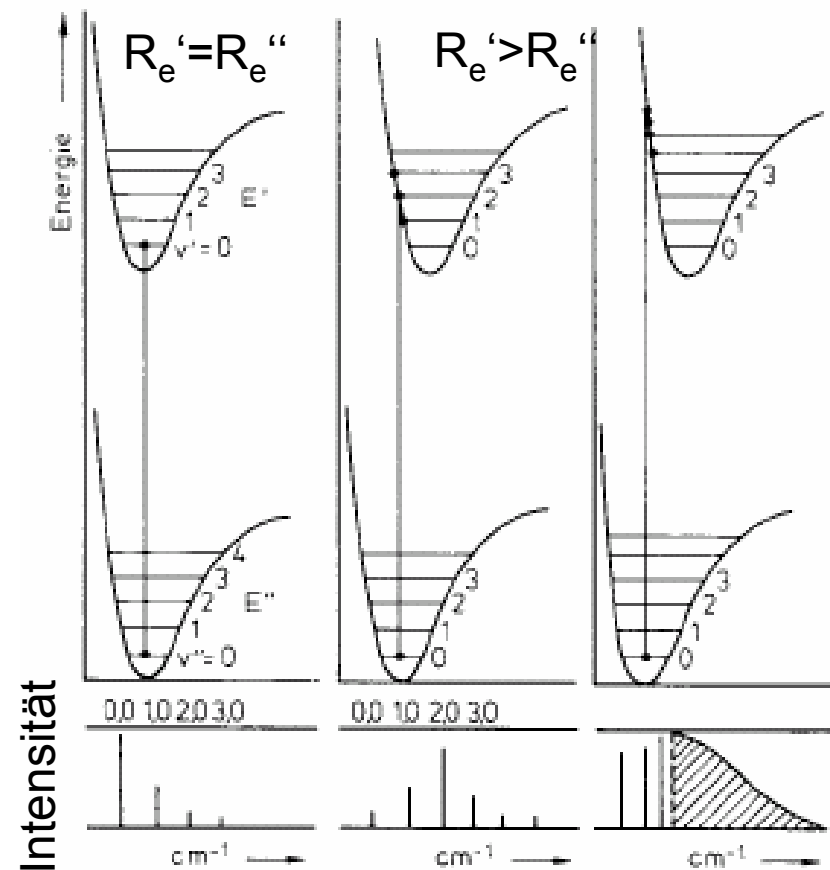
5.1.1. Franck-Condon Prinzip



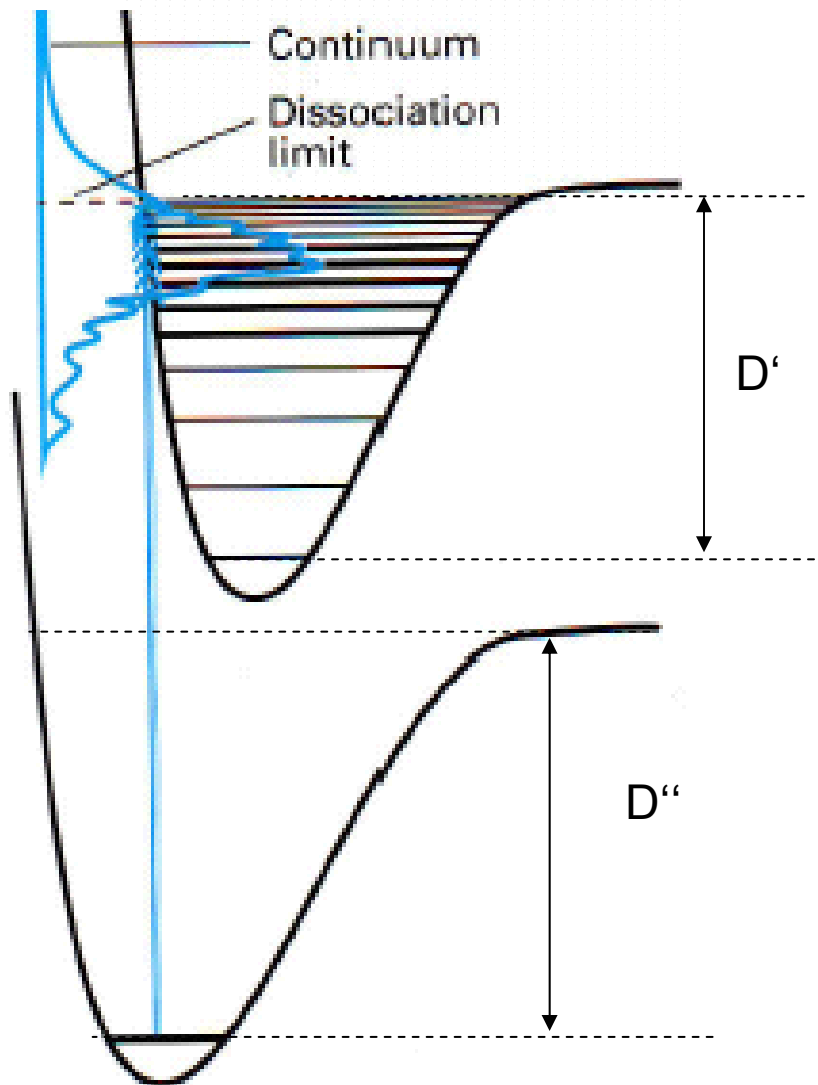
Elektronenübergänge erfolgen **senkrecht** unter Erhaltung des Kernabstandes R und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen den Bereichen der Wellenfunktion $\chi(R)$ in denen die Amplitude am größten ist.

Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\int \chi_{v'}(R) \chi_{v''}(R) dV_{\text{Kerne}}$$

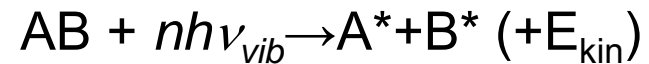


5.1.2. Photodissoziation



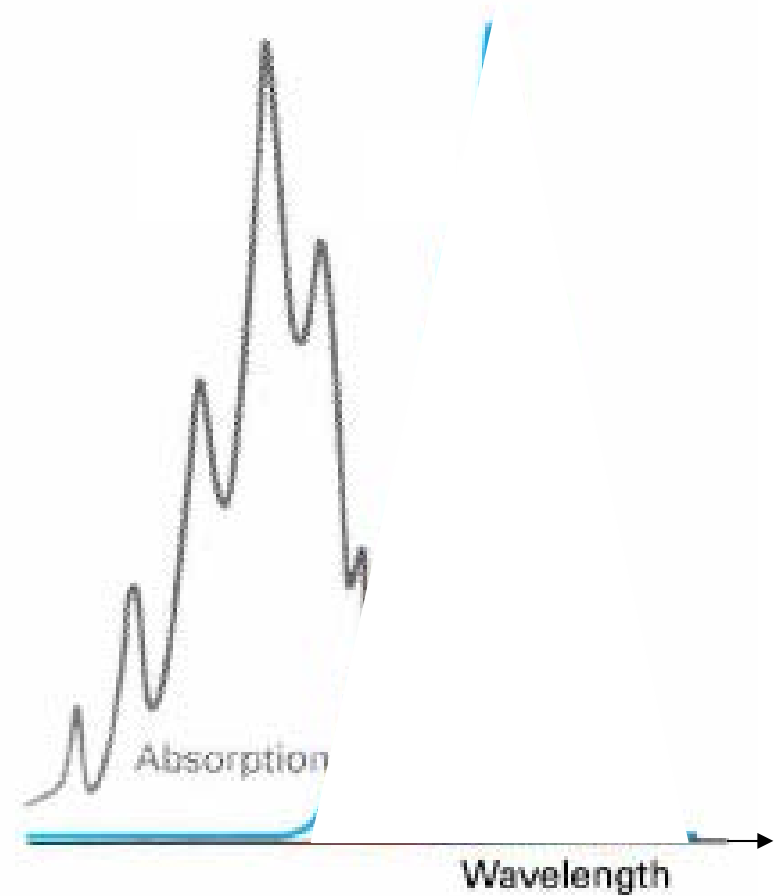
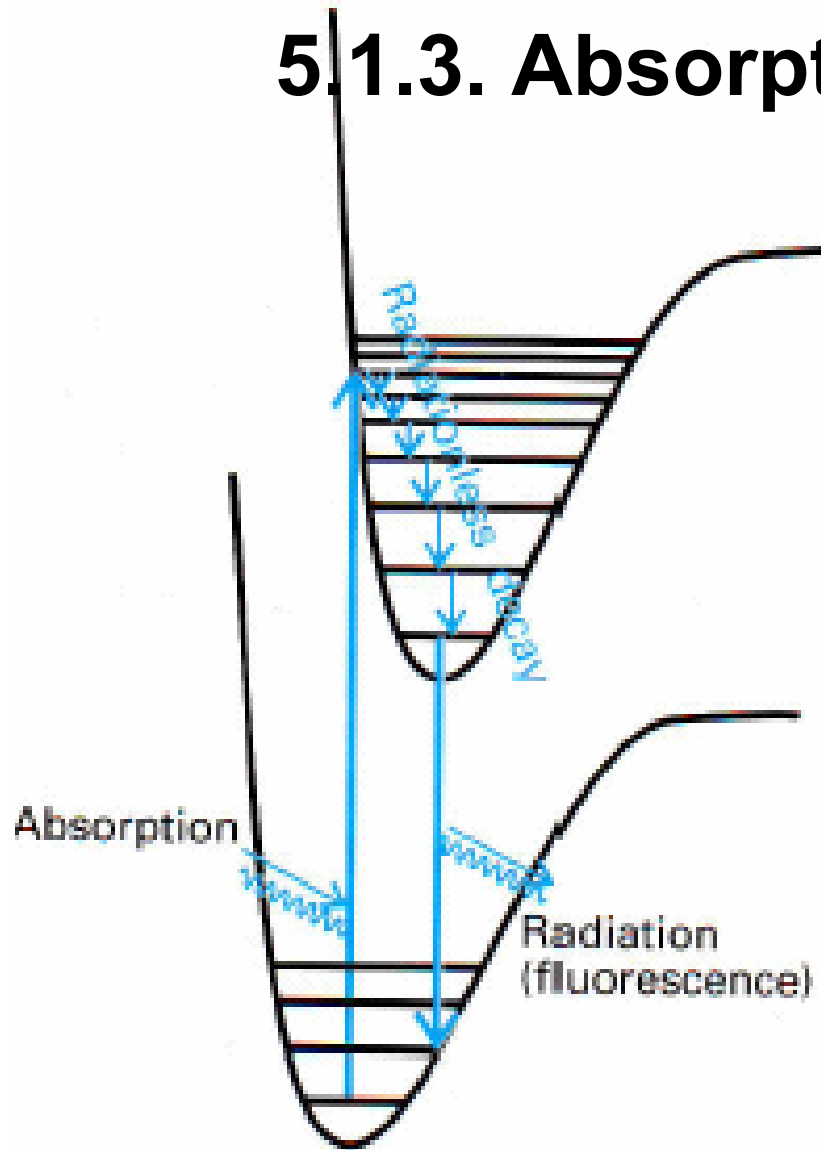
Direkte Photodissoziation durch Rotations-Schwingungs-Anregung nur durch Mehrquantenabsorption unter großen Photonenfluss möglich!

z.B. mit Hilfe CO_2 Laser



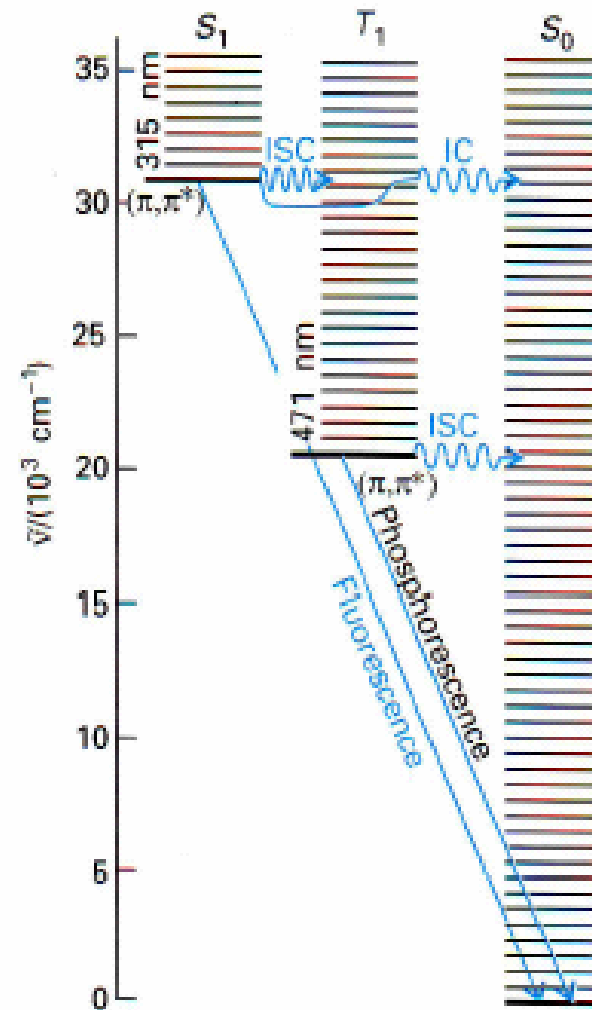
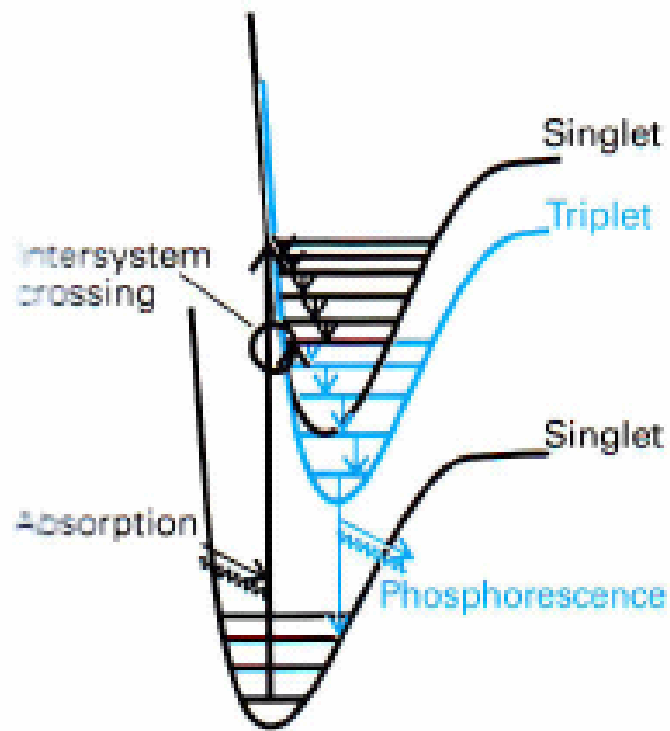
Photodissoziation durch eine elektronische Anregung viel wahrscheinlicher!

5.1.3. Absorption und Fluoreszenz

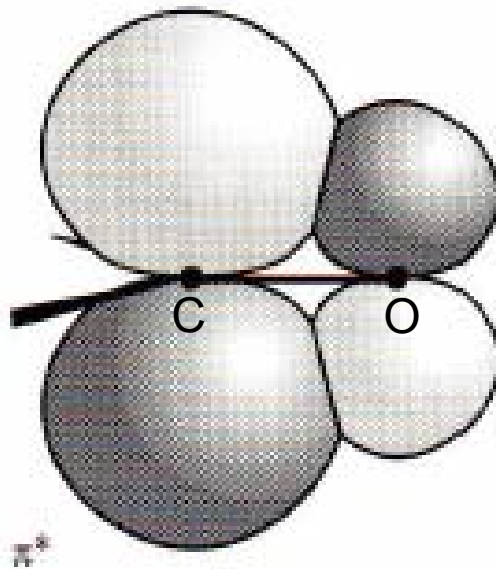


Absorptionsspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Anregungszustandes
Fluoreszenzspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustandes

Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz



5.1.4. Elektronische Spektren größerer Moleküle: Chromophore

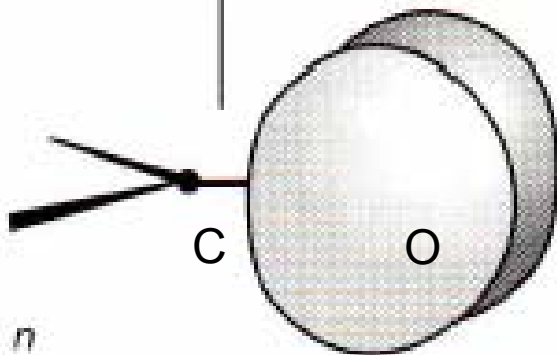


Absorption durch **nicht-bindende Elektronen**, die zu einer lokalisierten Gruppe im Molekül gehören

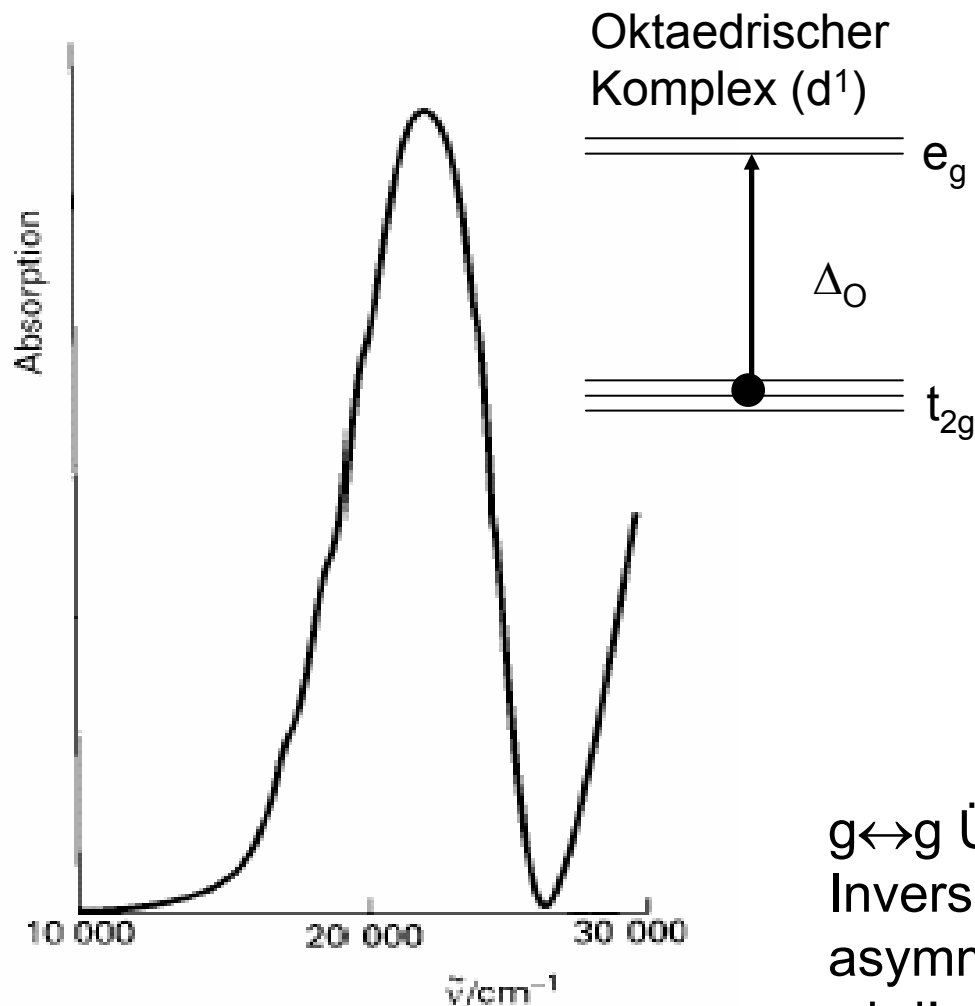
Beispiel: Carbonyl - Gruppe

Ein Elektron von O wird in ein leeres Orbital der C=O Bindung angeregt

⇒ Absorption bei ~290 nm (4.3 eV)



Elektronische Spektren größerer Moleküle: $d \rightarrow d$ Übergang



$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ in Lösung

Die energetische Entartung der d-Orbitale wird im Metall-Komplexe der d-Gruppe aufgehoben

Δ_O - Ligandenfeldaufspaltungs-Parameter

Charakteristische Absorption:
~500 nm (2.5 eV)

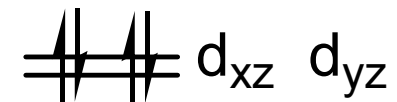
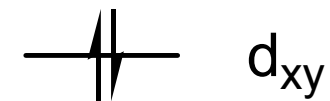
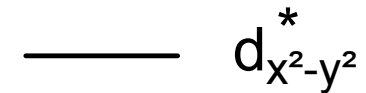
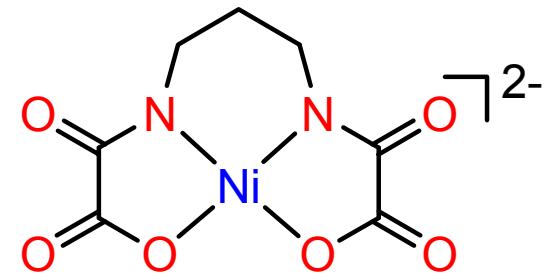
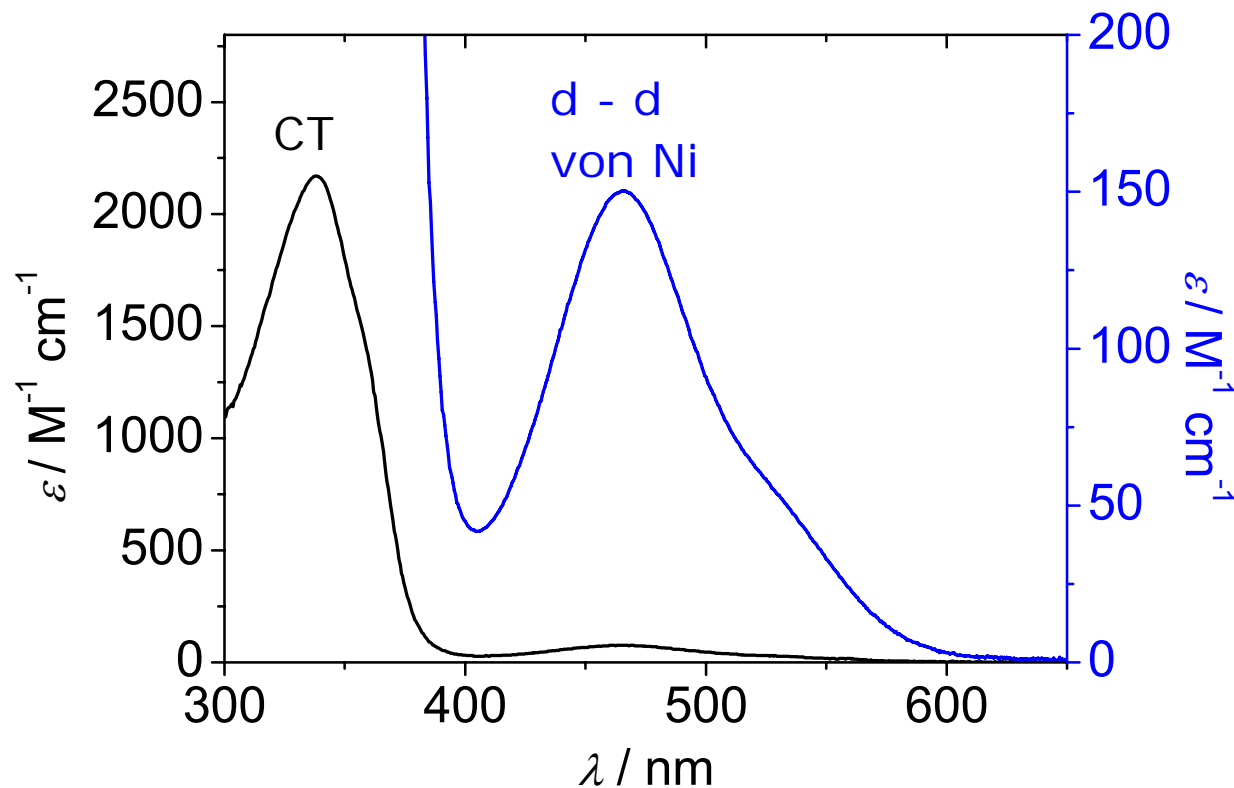
$g \leftrightarrow g$ Übergang nur möglich wenn das Inversionszentrum durch eine asymmetrische Schwingung aufgehoben wird!

\Leftrightarrow **Vibronischer Übergang**

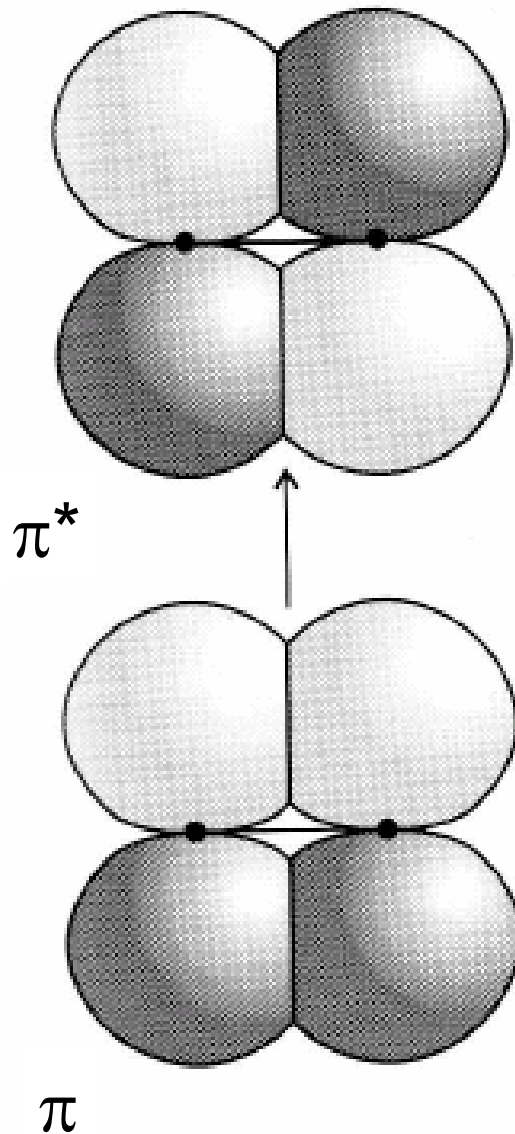
d→d und Ladungs-Transfer- (CT-) Übergang

Absorption: ein Elektron wird vom Liganden zu einem d-Orbital des zentralen Atoms übertragen (Ligand zu Metall-Ladungs-Transfer = LMCT) oder umgekehrt (Metall zu Ligand-Ladungs-Transfer = MLCT)

- Großes Übergangsdipolmoment
- Starke Absorption



Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang



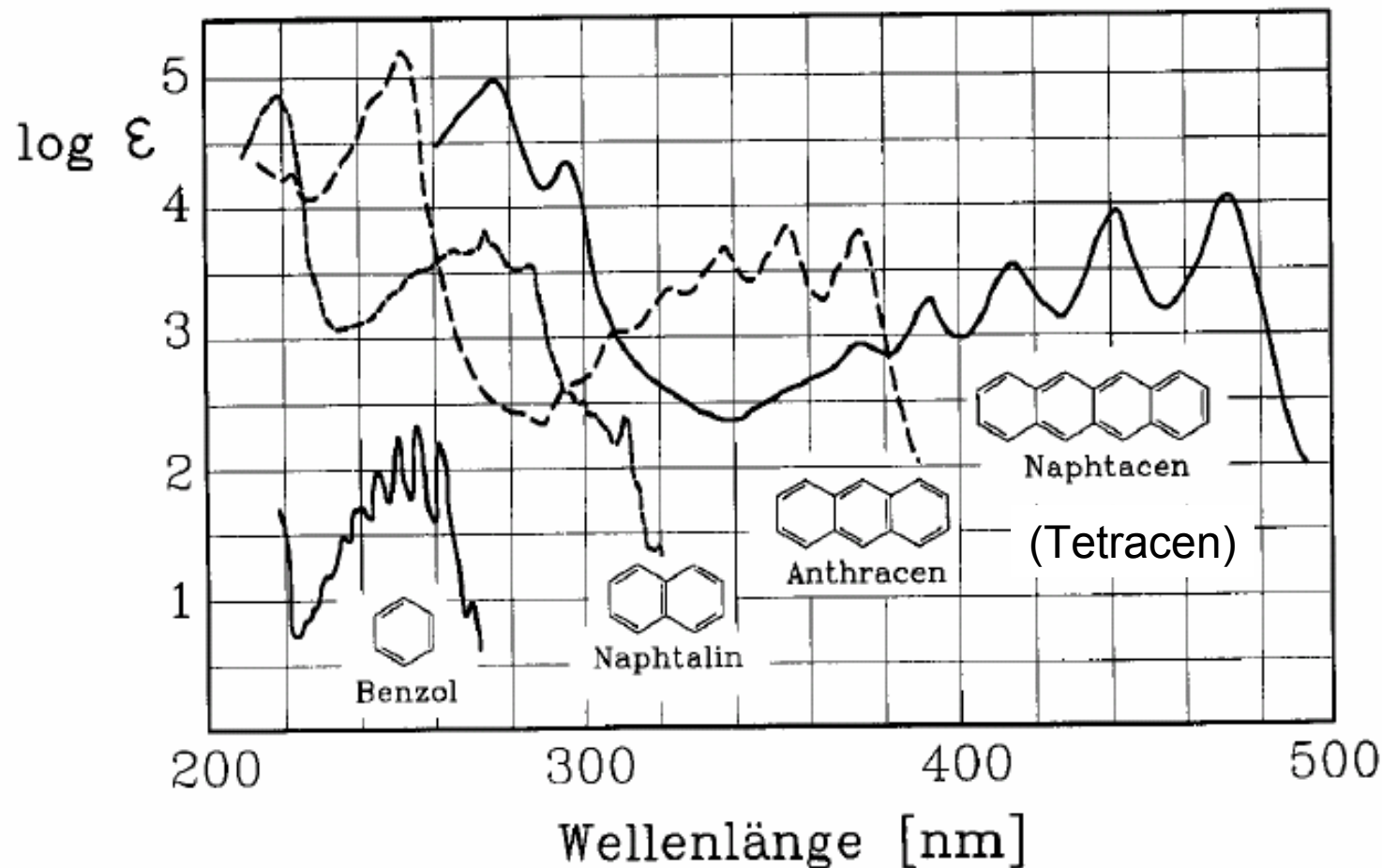
Absorption durch ein Elektron einer π -Bindung und Anregung des Elektrons in ein anti-bindendes π^* -Orbital

Charakteristische Absorption für C=C:
180 nm (7 eV)

Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang

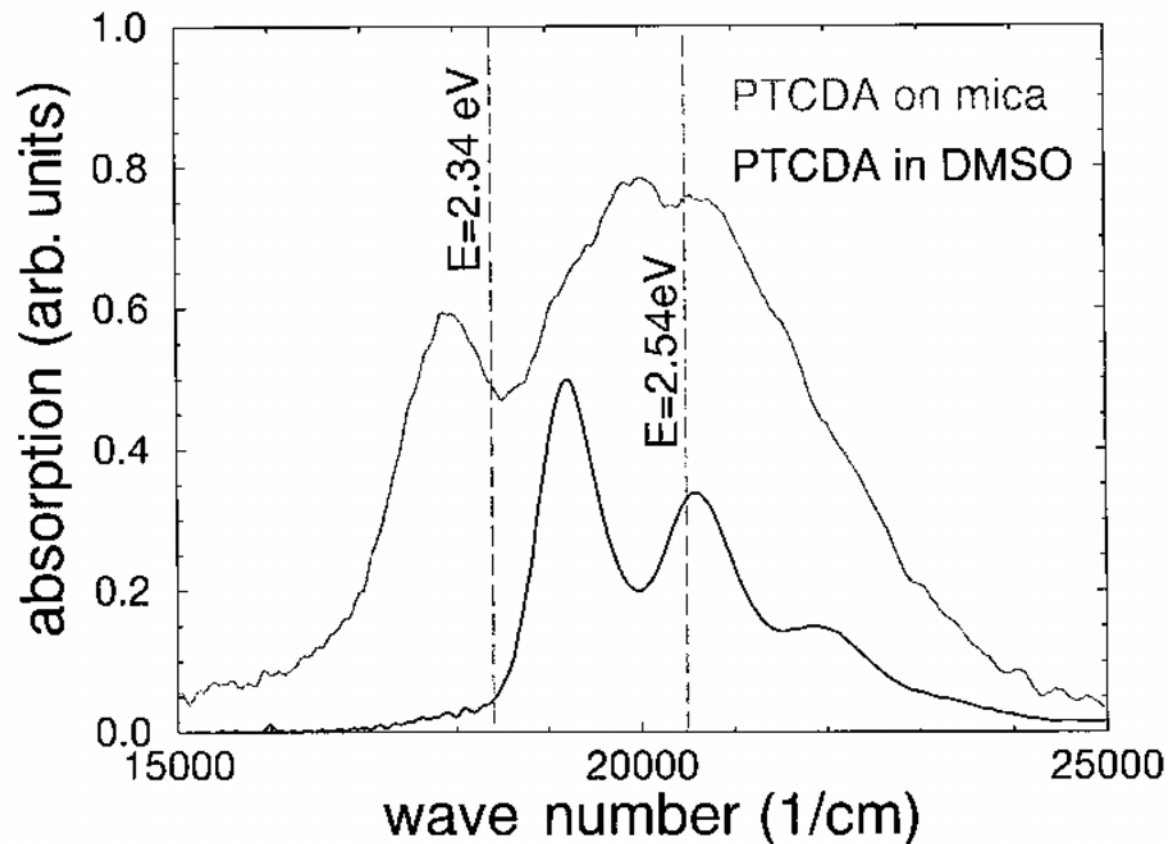
Absorption durch nicht-bindende aber über das ganze Molekül delokalisierte Elektronen

π^* : tiefste elektronische Anregungen **aromatischer Molekülen**

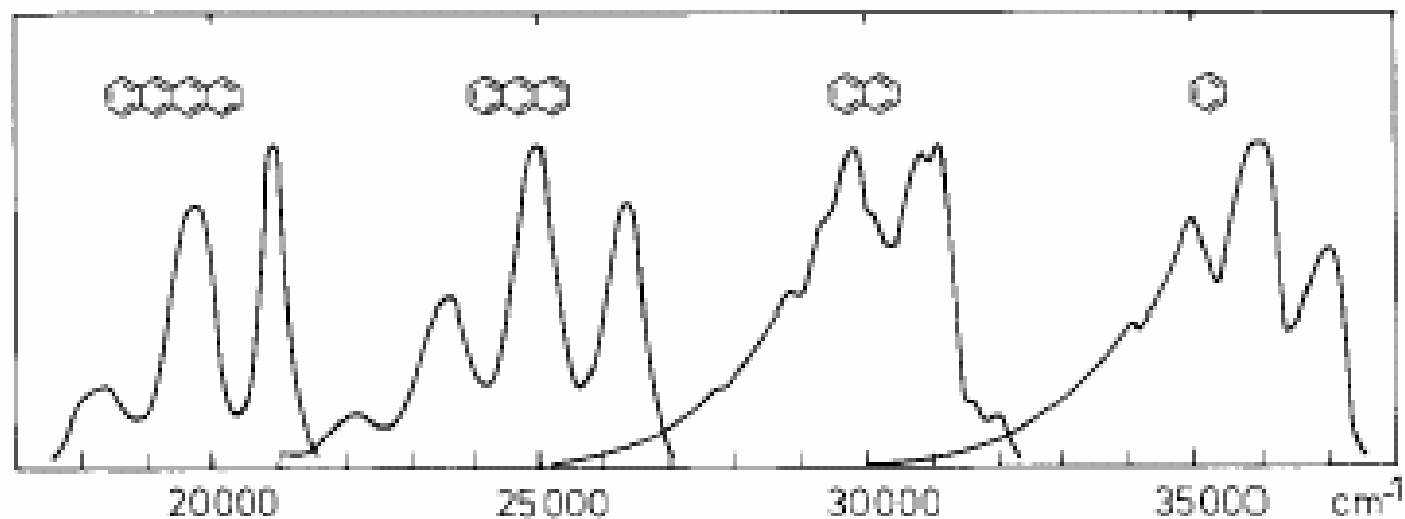


Elektronische Spektren größerer Moleküle: Kristallochromie

- Rot-Verschiebung der Absorptionsbanden in Kristallen im Vergleich zu den Banden in Lösung durch intermolekulare Wechselwirkung

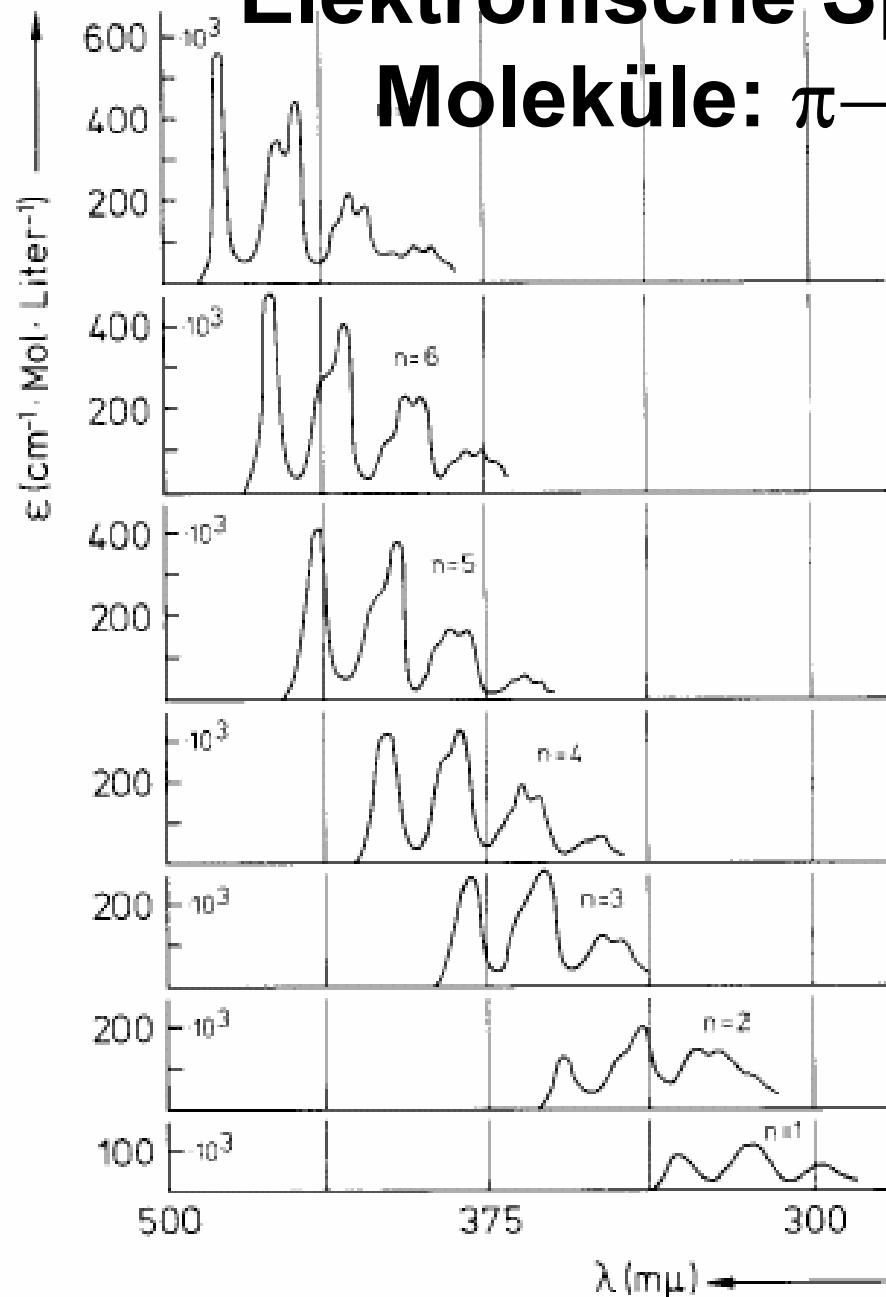


Elektronische Spektren größerer Moleküle: Fluoreszenz



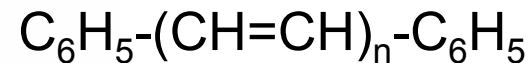
Spektrale Verschiebung mit zunehmender Ausdehnung des π -Elektronensystems

Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang



Konjugierte Ketten:

z. B. lineare Polyene



- Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Konjugationszahl