

Kapitel 2

2. MO-Theorie mehratomiger Moleküle

2.1. H₂O-Molekül

symmetrieäquivalente und symmetrieadaptierte AO und das "Aufblocken" des Eigenwertproblems (Lit. 3, S. 103-111)

MO-Schema des H₂O-Moleküls

2.2. Kanonische MO und lokalisierte MO, unitäre Transformation

2.3. Hybridorbitale, Bildung symmetrieadaptierter Linearkombinationen

[2.4. Walsh-Diagramm]

[*Computerübung*: Delokalisierte (symmetrieadaptierte) und lokalisierte Orbitale des Wassermoleküls]

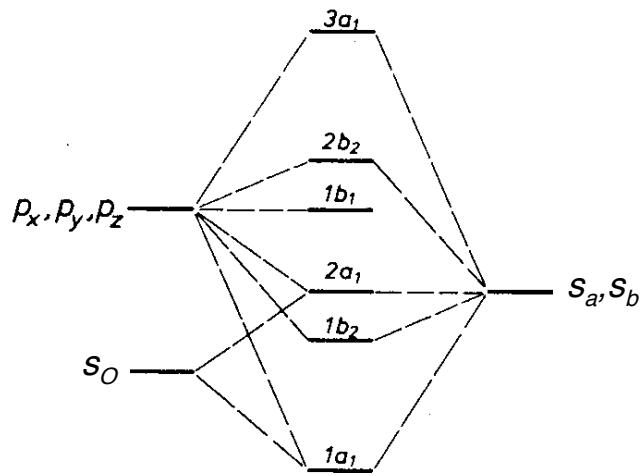
Valenz-MO des H₂O

$$\Psi_i = \underline{\chi} \cdot \underline{c}_i = \sum_{j=1}^8 \chi_j \cdot c_{ji}$$

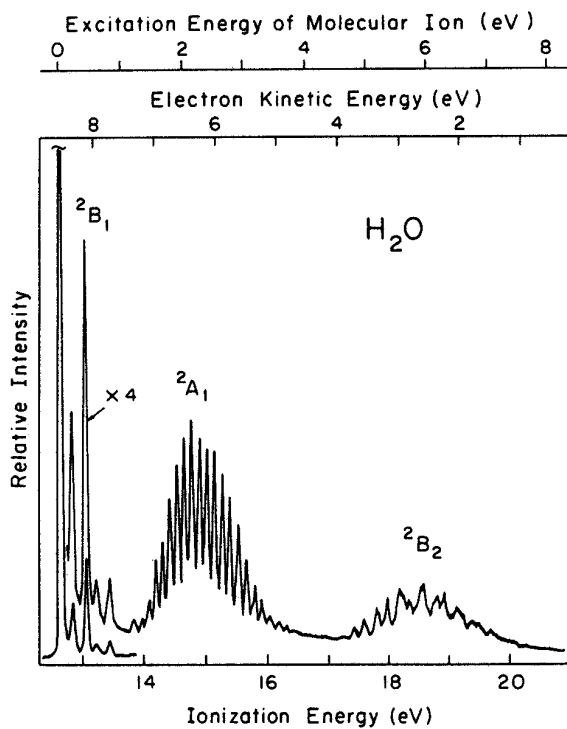
$$\Psi_i = c_{ai}s_1 + c_{bi}s_2 + c_{oi}s_o + c_{xi}p_x + c_{yi}p_y + c_{zi}p_z = \begin{pmatrix} s_a & s_b & s_o & p_x & p_y & p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \\ c_{oi} \\ c_{xi} \\ c_{yi} \\ c_{zi} \end{pmatrix}$$

	E _i	i	s ₁	s ₂	s _o	p _x	p _y	p _z
a ₁	-1.27	1	.11	.11	.87	.0	.0	.13
b ₂	-0.60	2	.32	-.32	.0	.0	-.62	.0
a ₁	-0.47	3	-.21	-.21	.54	.0	.0	-.76
b ₁	-0.40	4	.0	.0	.0	1.0	.0	.0
		5				

MO-Schema - H₂O



© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 2 • Folie 3



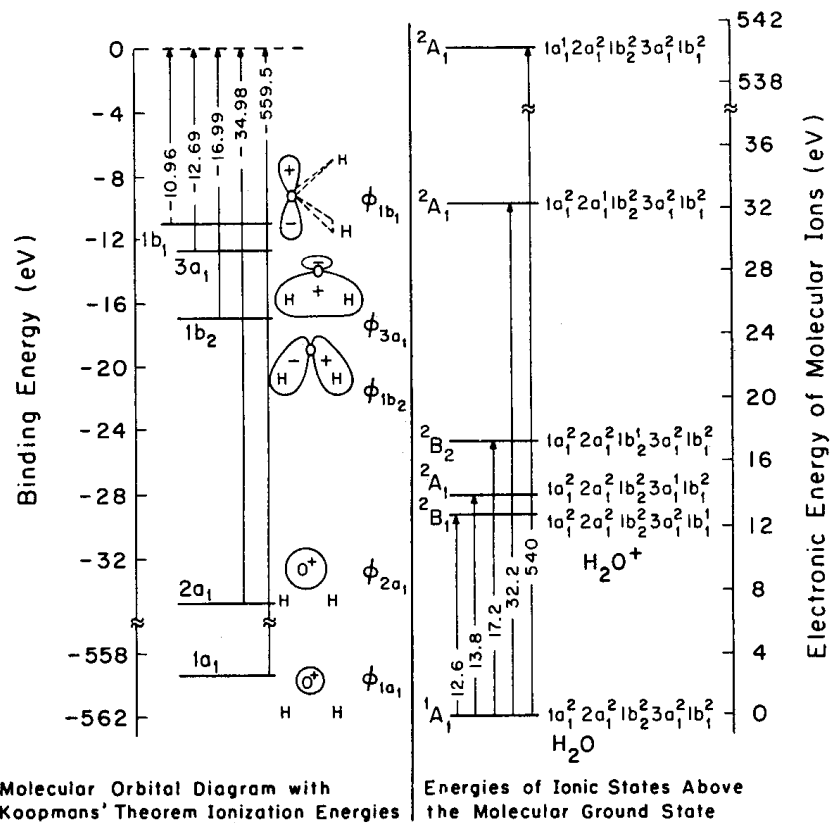
Intensivste Linie jeder Bande
(„vertikale“ Ionisierung):
12,6; 14,8 und 18,2 eV

Berechnung nach KOOPMANS
Theorem (Hartree-Fock/TZP Basis)
13,7; 15,7 und 19,5 eV

J. W. Rabalais, Principles of UV
Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New
York 1977, S.9 - 17

Fig. 1.2. He I photoelectron spectrum of water.

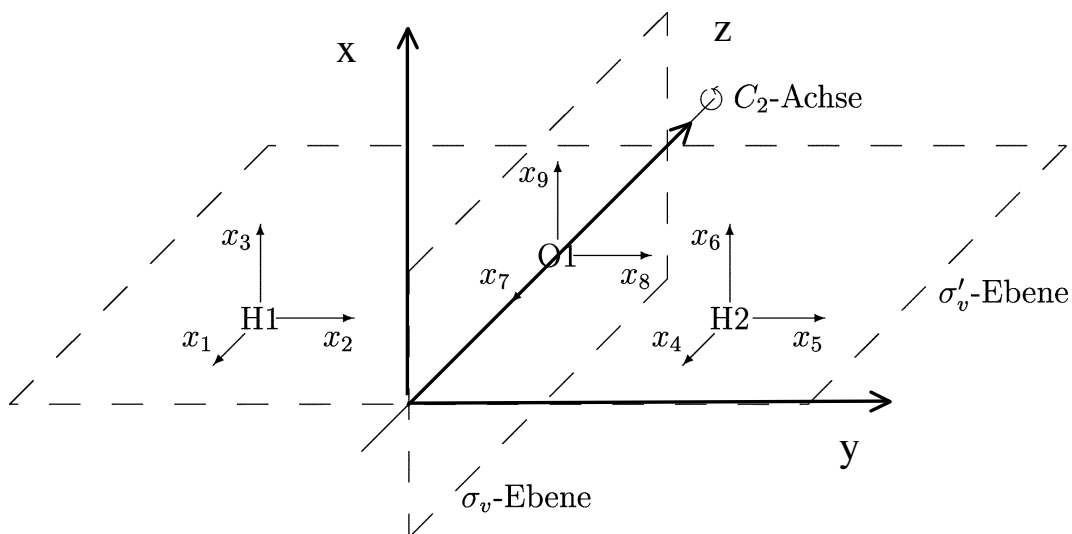
© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 2 • Folie 4



Molecular Orbital Diagram with Koopmans' Theorem Ionization Energies

Energies of Ionic States Above the Molecular Ground State

J. W. Rabalais, Principles of UV Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1977, Fig.1.3



Definitionen

Symmetrieoperation (Decktransformation) - SO

Operation (Transformation), die jeden Punkt eines Objektes in sich selbst oder in einen äquivalenten Punkt überführen.

Objekt vor und nach der Operation ist ununterscheidbar.

Symmetrieelement - SE

Geometrisches Gebilde (Punkt, Linie, Ebene), bezüglich dessen eine Symmetrieoperation ausgeführt wird

Punkte, die zu einem SE gehören, bleiben bei der SO unverändert.

Symmetrieäquivalente u. symmetrieadaptierte Orbitale

Symmetrieäquivalent heißt eine Menge von Orbitalen, die durch die Symmetrieoperationen (SO) der Punktgruppe eines Moleküls ineinander überführt werden.

Die s-Orbitale der beiden H-Atome sind symmetrieäquivalent.

Aus symmetrieäquivalenten Orbitalen lassen sich symmetrieadaptierte Orbitale linear kombinieren. Das geschieht am einfachsten durch Anwendung von Projektionsoperatoren auf die entsprechenden Unterräume.

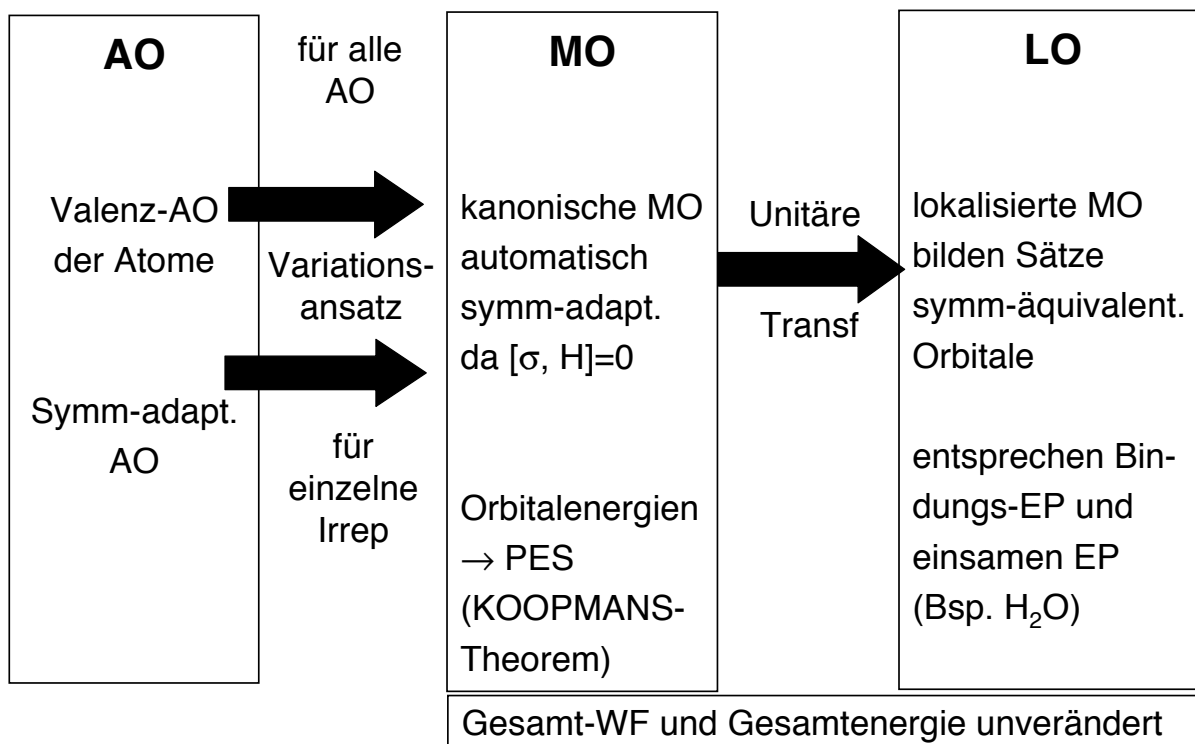
$$s_+ = 1/2 (s_a + s_b); s_- = 1/2 (s_a - s_b)$$

Die Atomorbitale des O-Atoms sind im H₂O-Molekül bereits symmetrieadaptiert (das O-Atom liegt im Schnittpunkt aller Symmetrieelemente)

Symmetriotyp	Symmetrieadaptierte Orbitale	Dimension des Unterraumes
a_1	$s_O, p_z, \frac{1}{2}(s_a + s_b)$	3
a_2	-	0
b_1	p_x	1
b_2	$p_y, \frac{1}{2}(s_a - s_b)$	2

Folgerung: Nur die AO eines Symmetriotyps "mischen" miteinander bei der Bestimmung der Molekülorbitale, d.h. das p_x -Orbital des O-Atoms bleibt im Molekül unverändert.

LCAO-Ansatz und Symmetrie



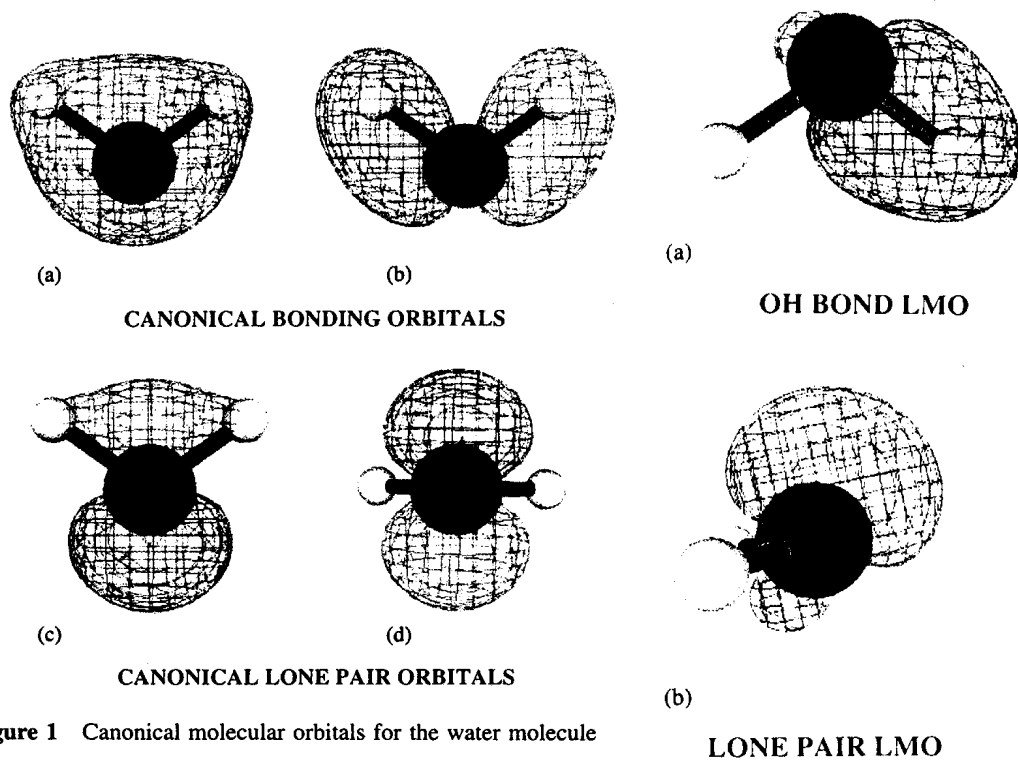


Figure 1 Canonical molecular orbitals for the water molecule

Normalized equivalent hybrid orbitals formed from primitive $2s$ and $2p$ atomic orbitals

Hybrid designation	n	θ	Normalized hybrid	Usual name	$n(n+1)$
sp^3	3	$109^\circ 28'$	$\frac{1}{2}(\phi_{2s} + \sqrt{3}\phi_{2p_j})$	Tetrahedral	12
sp^2	2	120°	$3^{-1/2}(\phi_{2s} + \sqrt{2}\phi_{2p_j})$	Trigonal	6
sp	1	180°	$2^{-1/2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_j})$	Digonal	2
sp^n	n	$\sec^{-1}(-n)$	$(n+1)^{-1/2}(\phi_{2s} + \sqrt{n}\phi_{2p_j})$	—	$n(n+1)$
sp^∞	∞	90°	ϕ_{2p}	$2p$ AO	