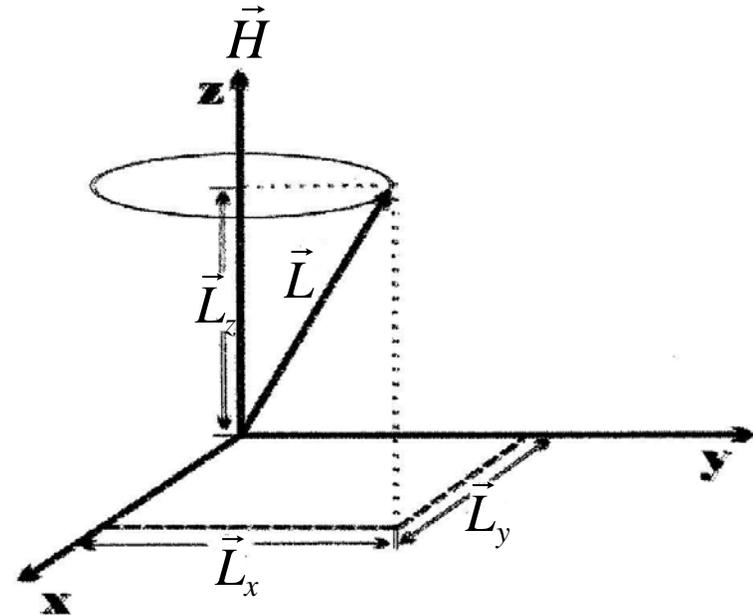
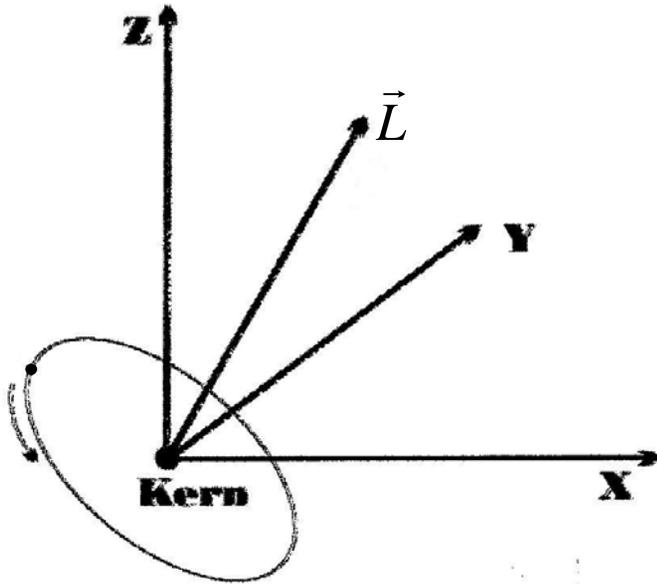


Bahndrehimpuls des H-Atoms



ℓ = Bahndrehimpuls-Quantenzahl

→ Symmetrie der Orbitale

→ Quantisierung des Drehimpulses
des Elektrons $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$

s-Orbital: $\ell=0 \Rightarrow$ kein Bahndrehimpuls

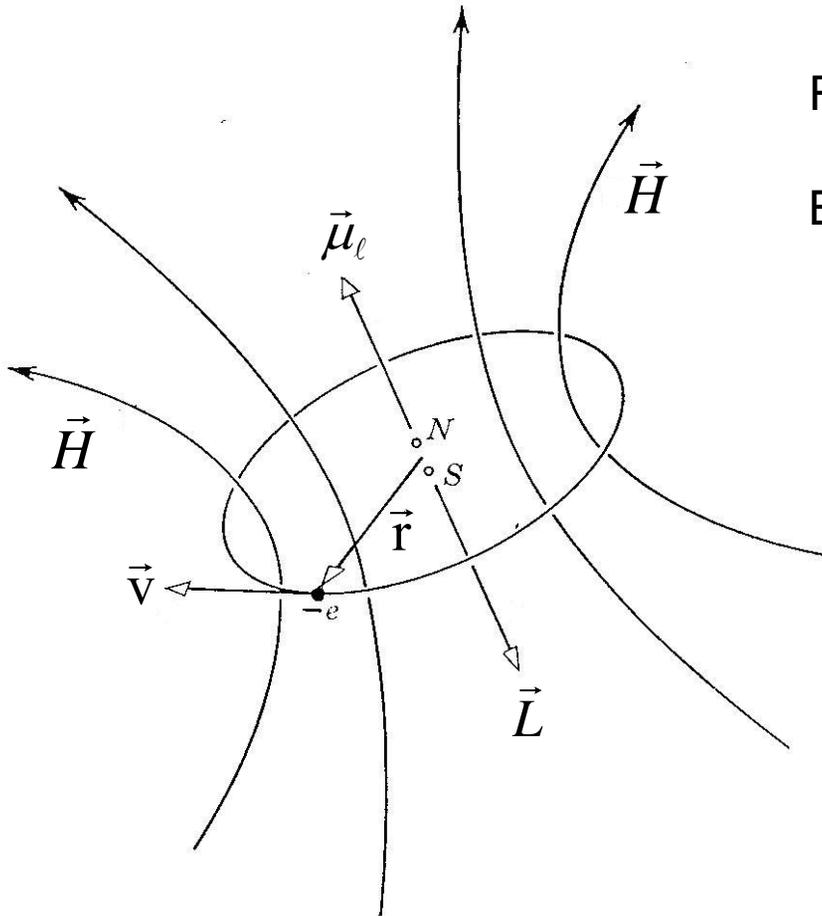
p,d,f,... $\ell \neq 0 \Rightarrow$ Bahndrehimpuls

m_ℓ = Magnetische Quantenzahl

→ Rotation um raumfeste Achse, z.B.
durch Magnetfeld \vec{H} definiert

→ Aufhebung der Entartung der Zu-
stände mit gleichem ℓ

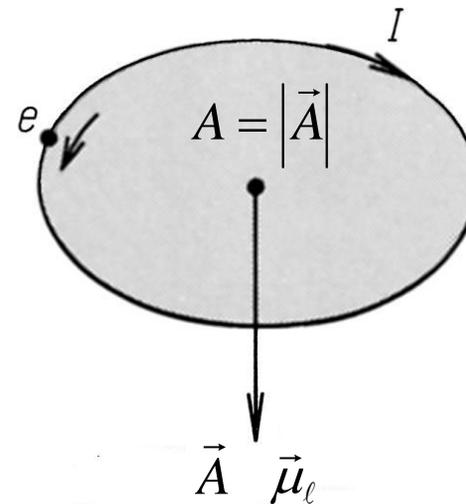
Magnetisches Moment des H-Atoms



Rotierendes Elektron \leftrightarrow kleiner Stabmagnet

Beschreibung durch magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_\ell = I \cdot \vec{A}$$



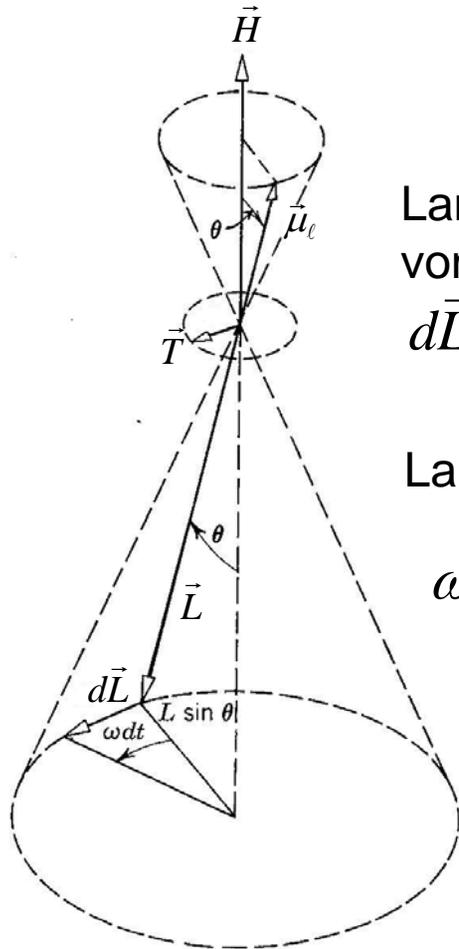
Magnetisches Moment im externen Magnetfeld - Lamorpräzession

Klassisch: Drehmoment $\vec{T} = d\vec{L}/dt$

$$\vec{T} = \vec{\mu}_\ell \times \mu_0 \vec{H} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \mu_0 \vec{H}$$

Quantenmechanisch: Richtungsquantelung

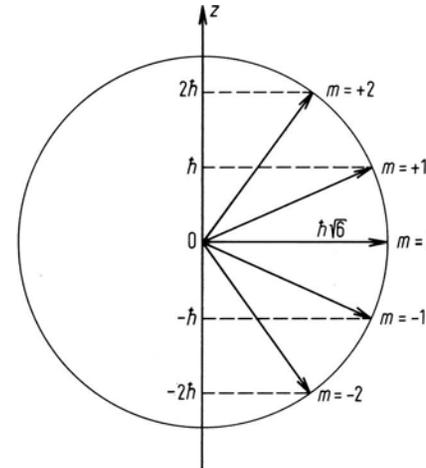
Beispiel: $\ell = 2$



Lamorpräzession
von \vec{L} um Winkel
 $d\vec{L} = \omega dt$

Lamorfrequenz

$$\omega = \frac{\mu_B}{\hbar} \mu_0 \vec{H}$$

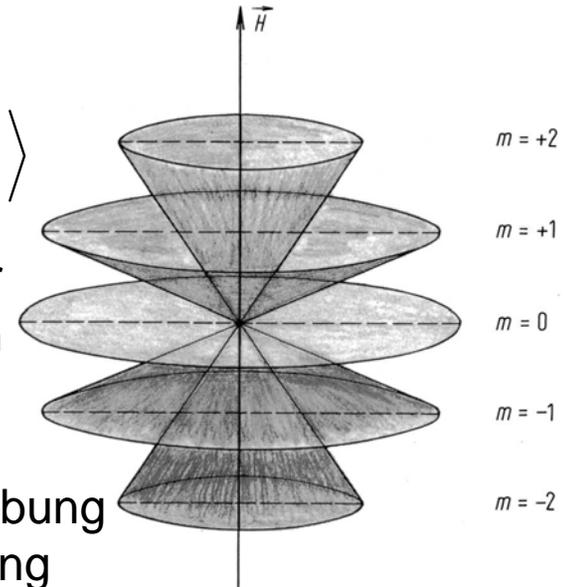


$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$$|\vec{L}_z| = \hbar|m_\ell|$$

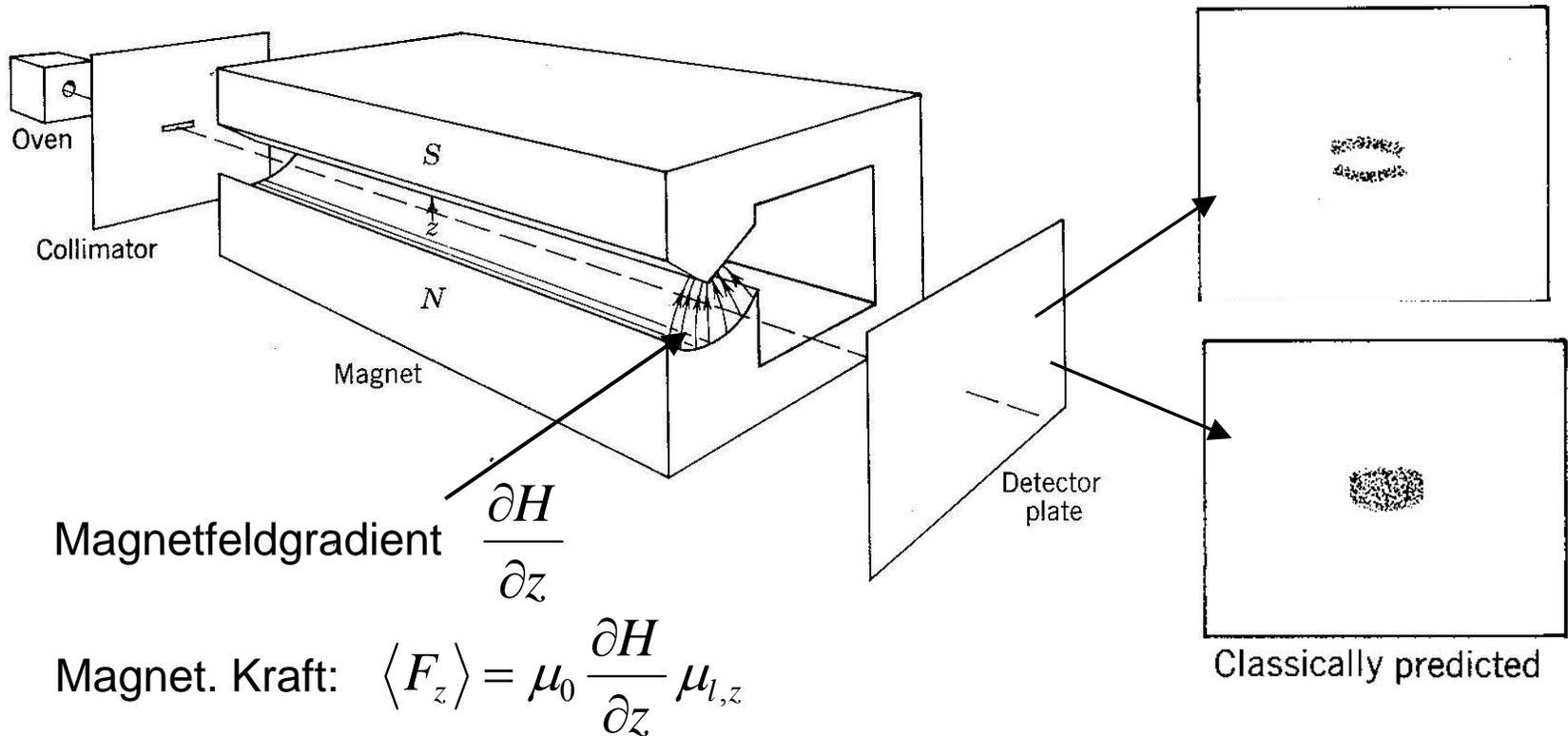
$$\langle \hat{L}_x \rangle = 0 = \langle \hat{L}_y \rangle$$

Verteilung der
magnetischen
Momente auf
Kegelmantel.
H-Feld: Aufhebung
der m-Entartung



Stern-Gerlach-Experiment und der Elektronenspin

1922 Stern&Gerlach: Messung des Magnet. Moments von Ag-Atomen

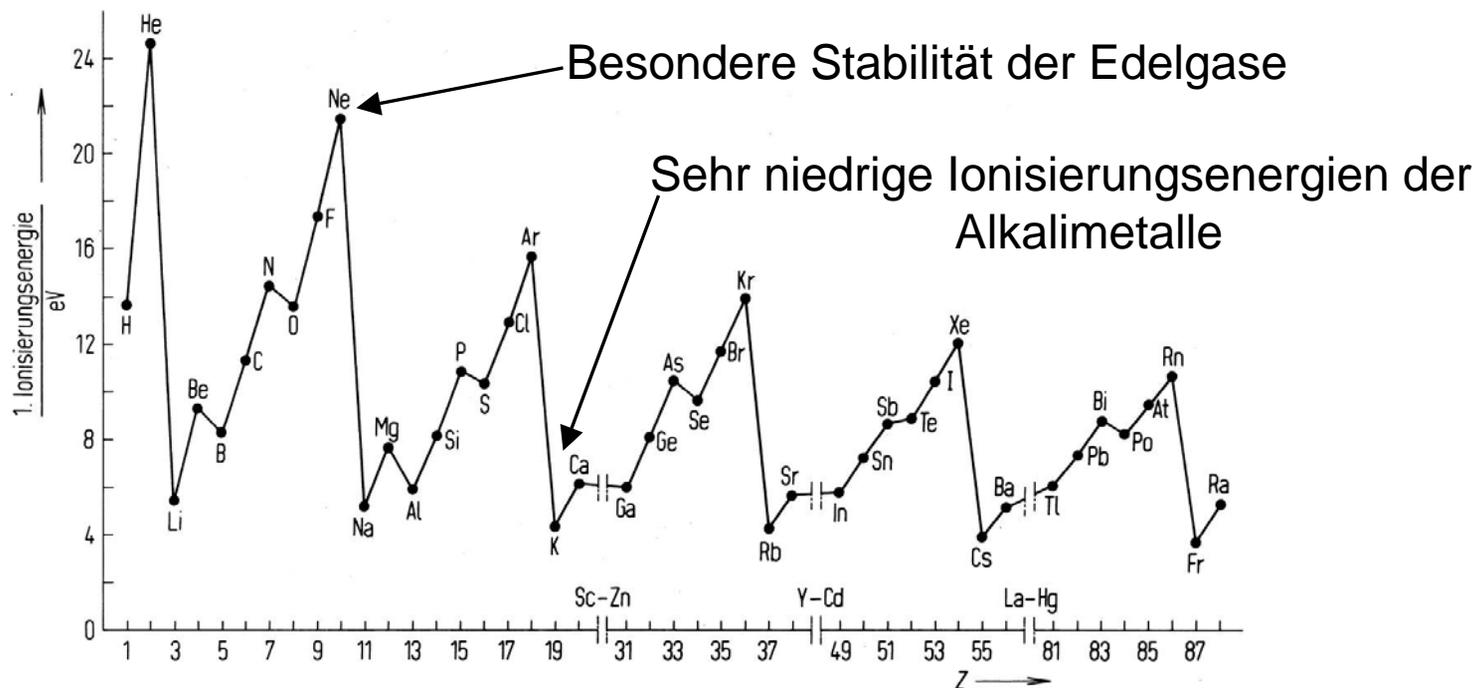


Ag klassisch: alle Orientierungen erlaubt \Rightarrow Abbildung des Spalts erwartet
 Ag quantenmech.: $2\ell + 1$ erlaubte Orientierungen \Rightarrow ungerade Bandenzahl
 1927 Phipps&Taylor – H-Atom im Grundzustand $\ell = 0 \Rightarrow \mu_\ell = 0$
 aber: 2 Banden im Expt.

Periodensystem der Elemente - Historie

1869 Meyer&Mendeleev: Konstruktion des Periodensystems aus der Periodizität chemischer und physikalischer Eigenschaften

- Wertigkeit der Ionen
 - formale Wertigkeit von Atomen in Verbindungen
 - Reaktives Verhalten
 - Atomvolumen
 - Ionisierungsenergien
- } ⇒ Anordnung der Elektronen in Schalen



Näherungsverfahren zur Lösung der SGL

1. Variationsmethode

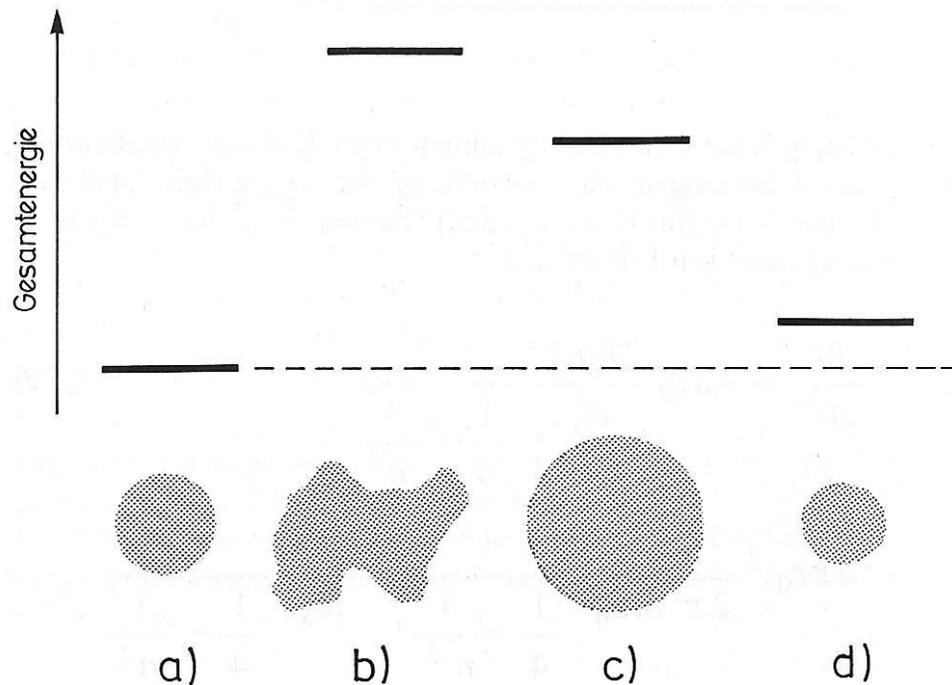


Abb. 3.13a – d. Gesamtenergie des Elektrons im H-Atom. (a) Exakte Energie bei Lösen der Schrödinger-Gleichung (exakte Wellenfunktion ψ). (b – d) Näherungswert ε für die Energie nach der Beziehung (3.35) für verschiedene Testfunktionen ϕ (dargestellt durch Elektronenwolken, schematisiert).

Berechnung des Erwartungswerts der Energie mit Testfunktion $\phi = \phi(c_1, c_2, \dots, c_k)$

$$\langle E_\phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} > E_n$$

Energieminimierung durch Koeffizientenvariation

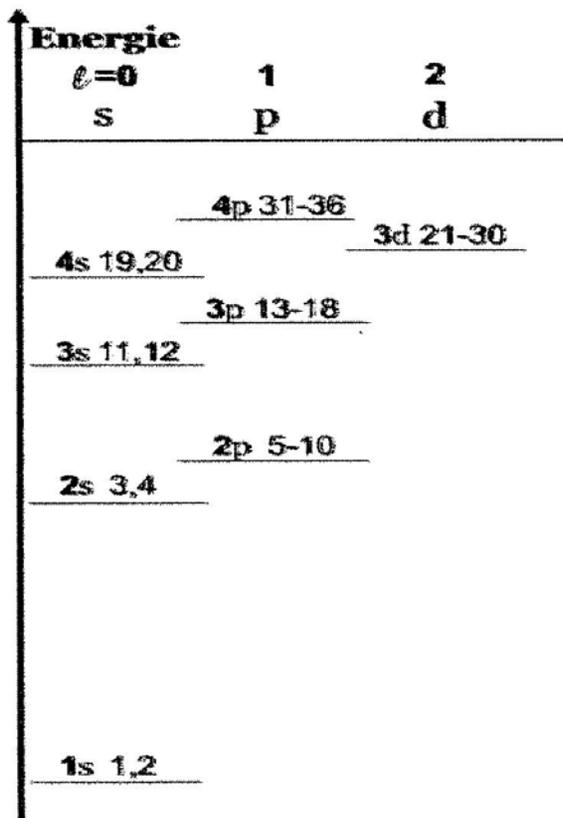
$$\left(\frac{\partial \langle E_\phi \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0$$

$$\langle E_\phi \rangle = \textit{Minimum}$$

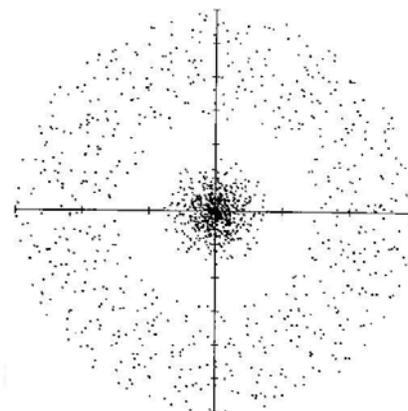
$\Rightarrow \phi$ beste Approximation von ψ_n

Energiediagramm von Mehrelektronenatomen

Zahl und Art der Orbitale wie bei H-Atom;
Aber: Aufhebung der Entartung

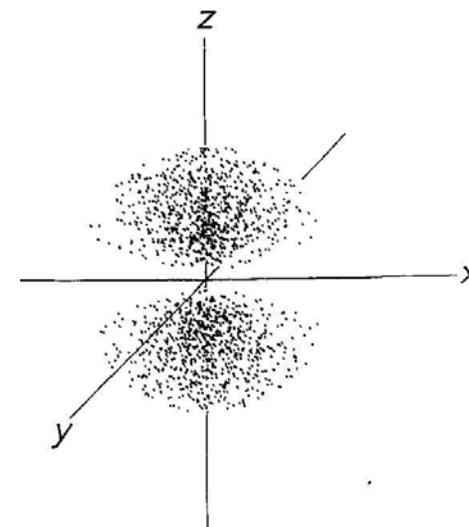


Ursache: unterschiedliche Abschirmung von s-, p- und d-Orbitalen



2s

größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort \Rightarrow geringere Abschirmung \Rightarrow niedrigere Energie

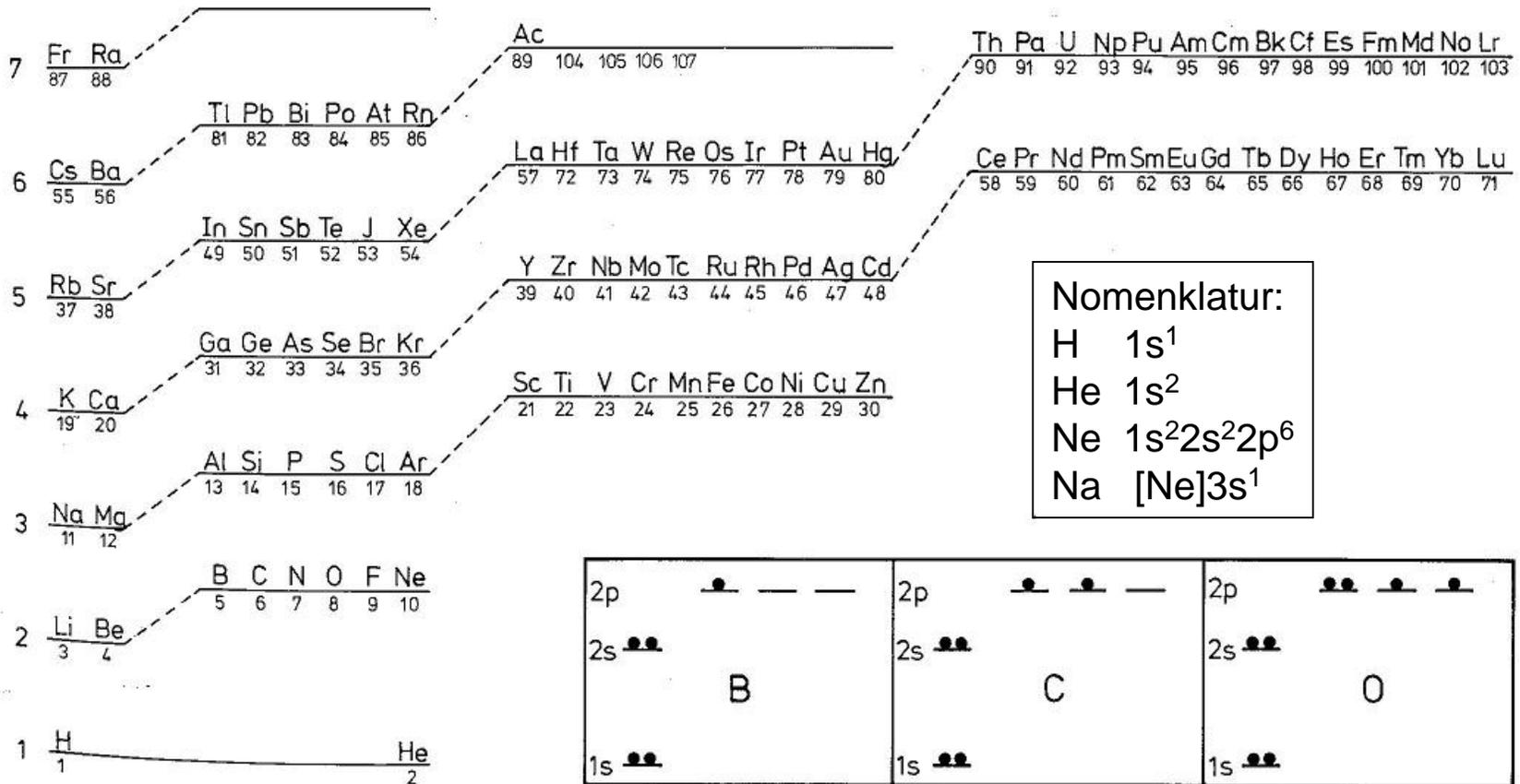


2p_z

Knotenebene am Kernort \Rightarrow stärkere Abschirmung \Rightarrow höhere Energie

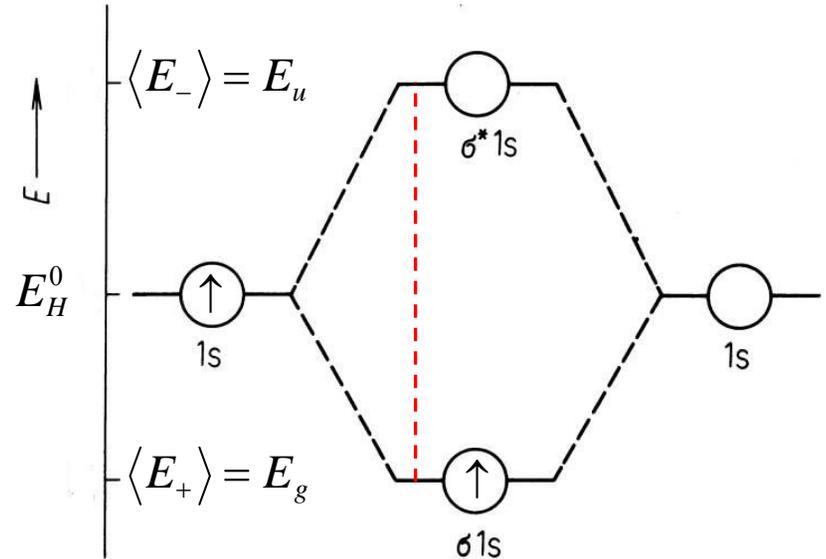
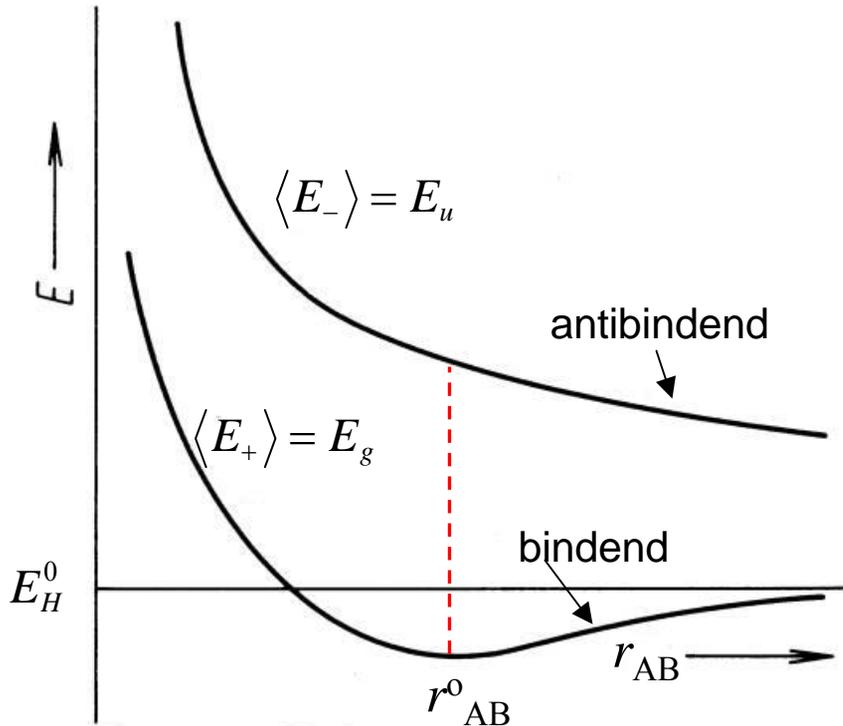
Aufbau des Periodensystems

- Aufbauprinzip:
- 1) Energieniveau-Schema
 - 2) Pauli-Verbot
 - 3) Hundsche Regel



LCAO-MO Ergebnisse für H_2^+

Energien der Molekülorbitale



$$\langle E_+ \rangle = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} = E_H^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + \frac{C + A}{1 + S}$$

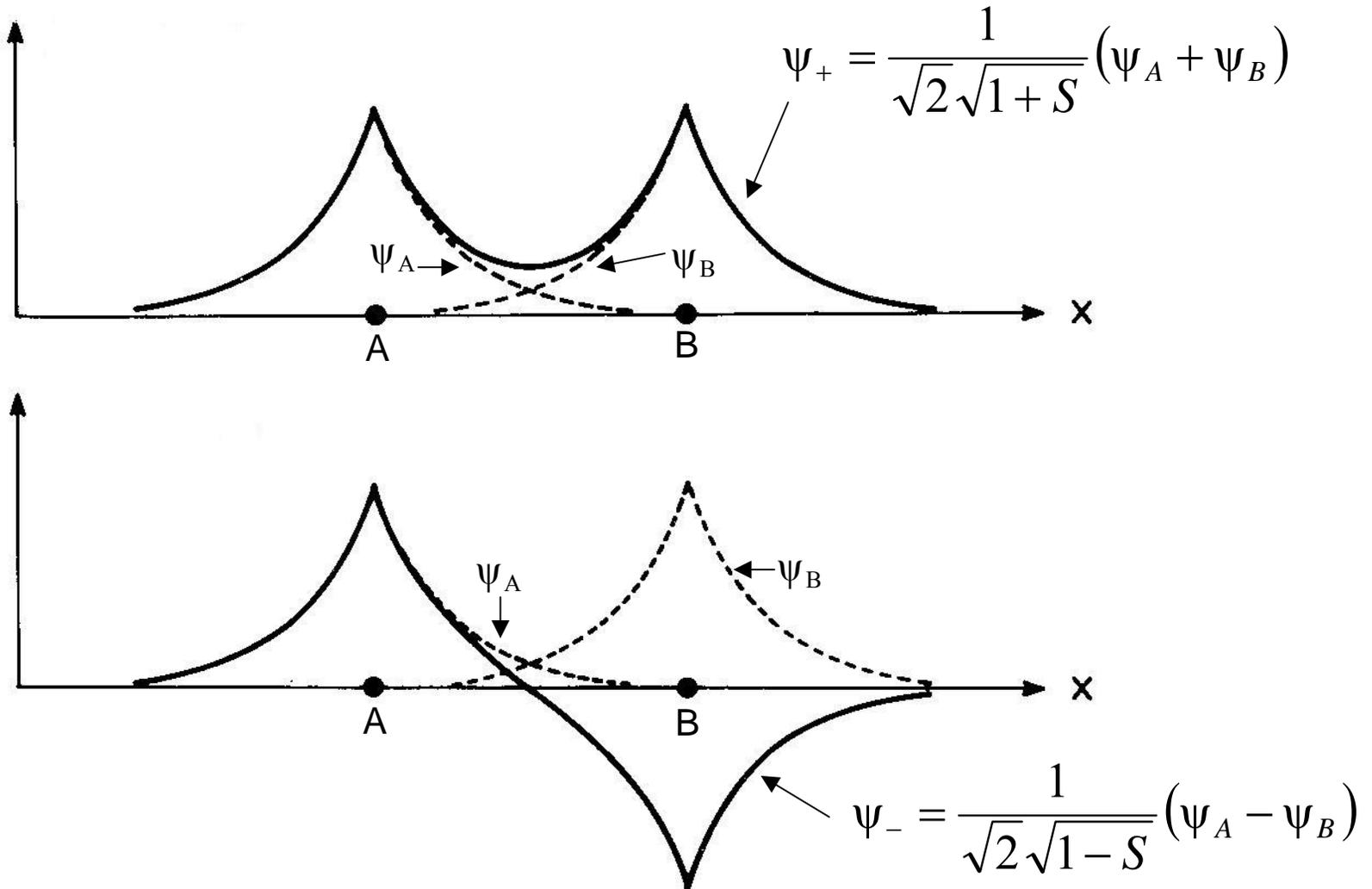
$$\langle E_- \rangle = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} = E_H^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + \frac{C - A}{1 - S}$$

$$C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau$$

$$A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau$$

LCAO-MO Ergebnisse für H_2^+

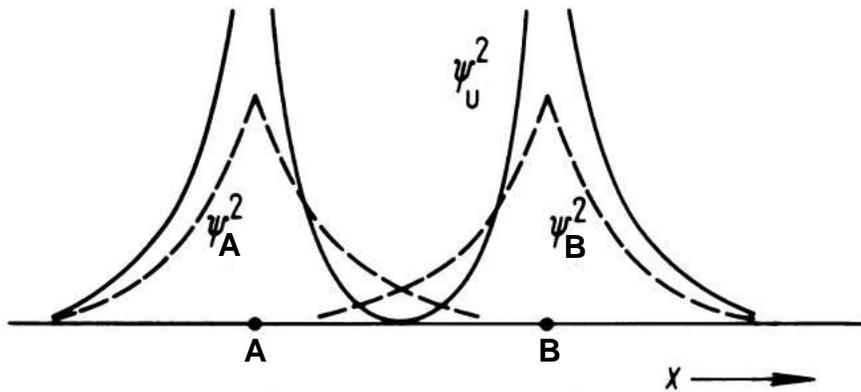
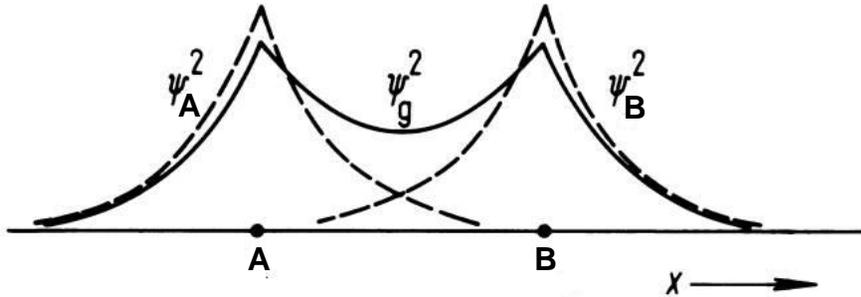
Form der Molekülorbitale



LCAO-MO Ergebnisse für H_2^+

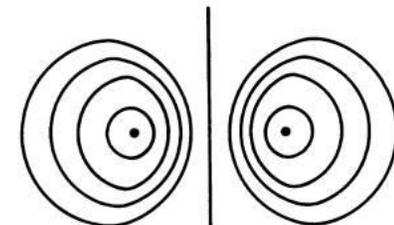
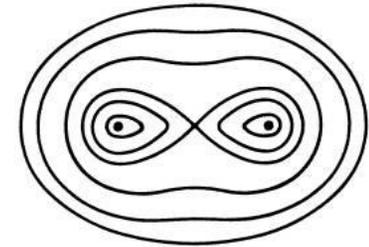
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\Psi_g^2 \equiv \Psi_+^2$

$\Psi_u^2 \equiv \Psi_-^2$



a)

"Höhenlinien",
 $\Psi = \text{konstant}$



b)

Atom A

Atom B

Bedeutung der Terme in $\langle E_+ \rangle$ und $\langle E_- \rangle$

Hamilton-Operator von H_2^+ in der Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2}_{\text{Hamilton-Operator des H-Atoms}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A}}_{\text{Kernabstoßung}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{AB}}}_{V_{KK} = \text{const}} = \hat{H}_H - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Einsetzen von \hat{H} : (i) Coulombintegral

$$\begin{aligned} \alpha = H_{AA} = H_{BB} &= \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau = \\ &= \underbrace{\int \psi_A \hat{H}_H \psi_A d\tau}_{= E_H^0} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau}_{= C} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_{AB}} \psi_A d\tau}_{= V_{KK}} \end{aligned}$$

Energie des H-Atoms
im Grundzustand

Coulomb-Anziehung des
Kerns B auf Elektron an
Kern A

Coulomb-Abstoßung
der Atomkerne = const

Bedeutung der Terme in $\langle E_+ \rangle$ und $\langle E_- \rangle$

(ii) Austausch-Integral

$$\beta = H_{AB} = H_{BA} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \hat{H} \psi_A d\tau =$$

$$= \underbrace{E_H^0 \int \psi_A \psi_B d\tau}_{= E_H^0 S} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau}_{= A} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_{AB}} \psi_B d\tau}_{= V_{KK} S}$$

Energie des H-Atoms
im Grundzustand • S

Zusatzbeitrag zur elektro-
statischen WW durch
Austausch des Elektrons
zwischen ψ_A und ψ_B

Coulomb-Abstoßung
der Atomkerne • S

(iii) Überlappungsintegral

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau = \text{Maß für die Überlappung der Wellenfunktionen } \psi_A \text{ und } \psi_B$$

$$r_{AB} \rightarrow \infty \Rightarrow S \rightarrow 0$$

$$r_{AB} \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 1$$

Vergleich der MO-Theorie mit der exakten Lösung des H_2^+

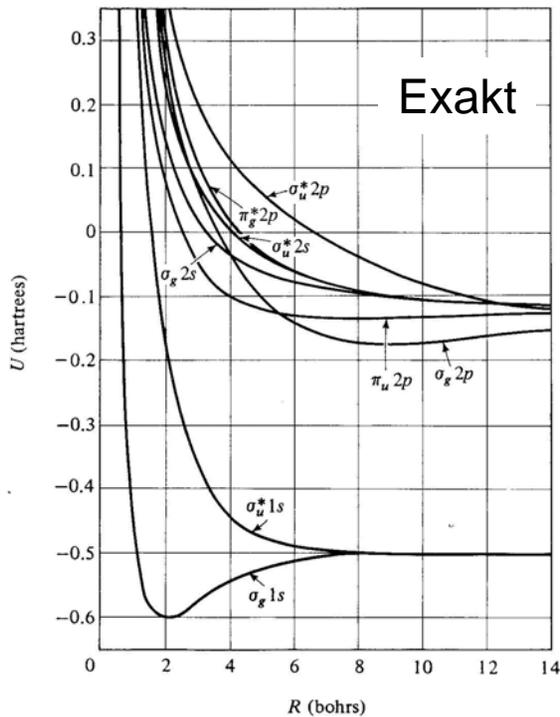
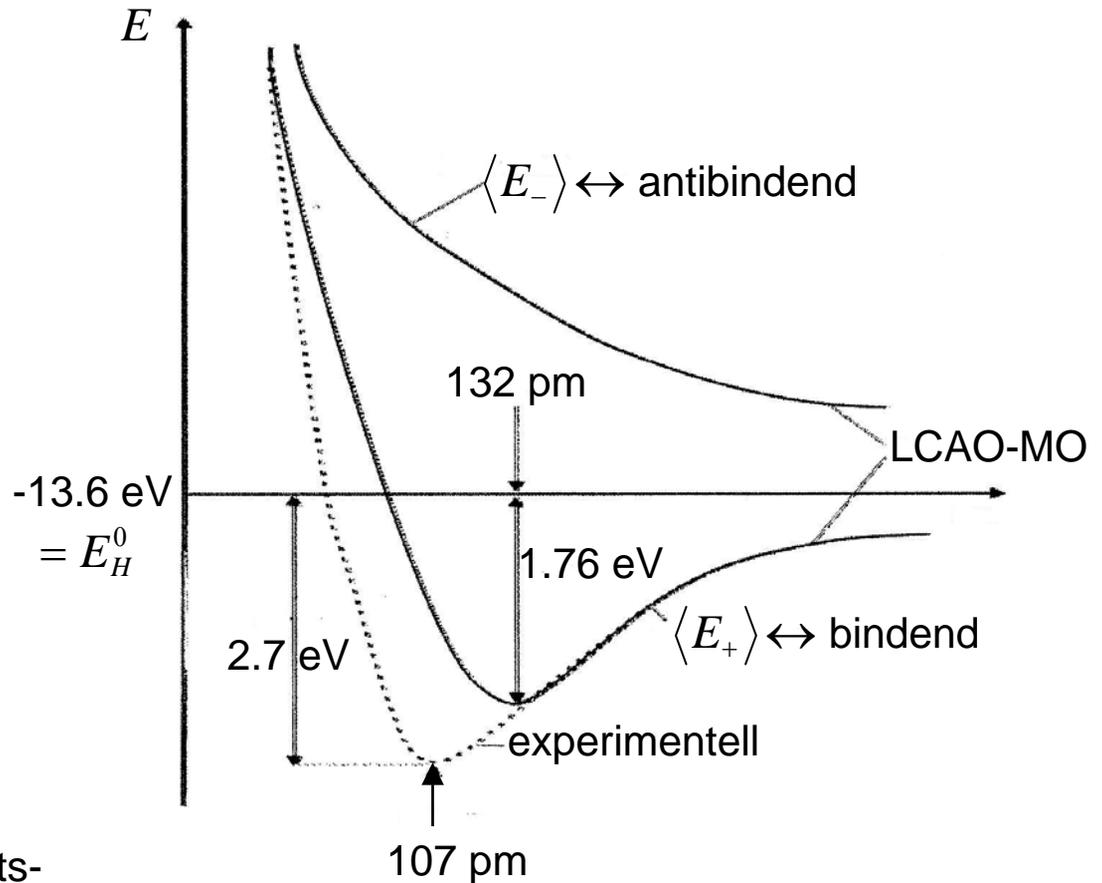


FIGURE 13.4 Potential-energy curves for several H_2^+ electronic states. [Curves taken from J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963. Used by permission.]



Bindungsabstand = Gleichgewichts-
Abstand r_{AB}^0 im Grundzustand

$$r_{AB}^0 = 1.9972 \text{ Bohr} \approx 2.0 \text{ Bohr} = 106 \text{ pm}$$

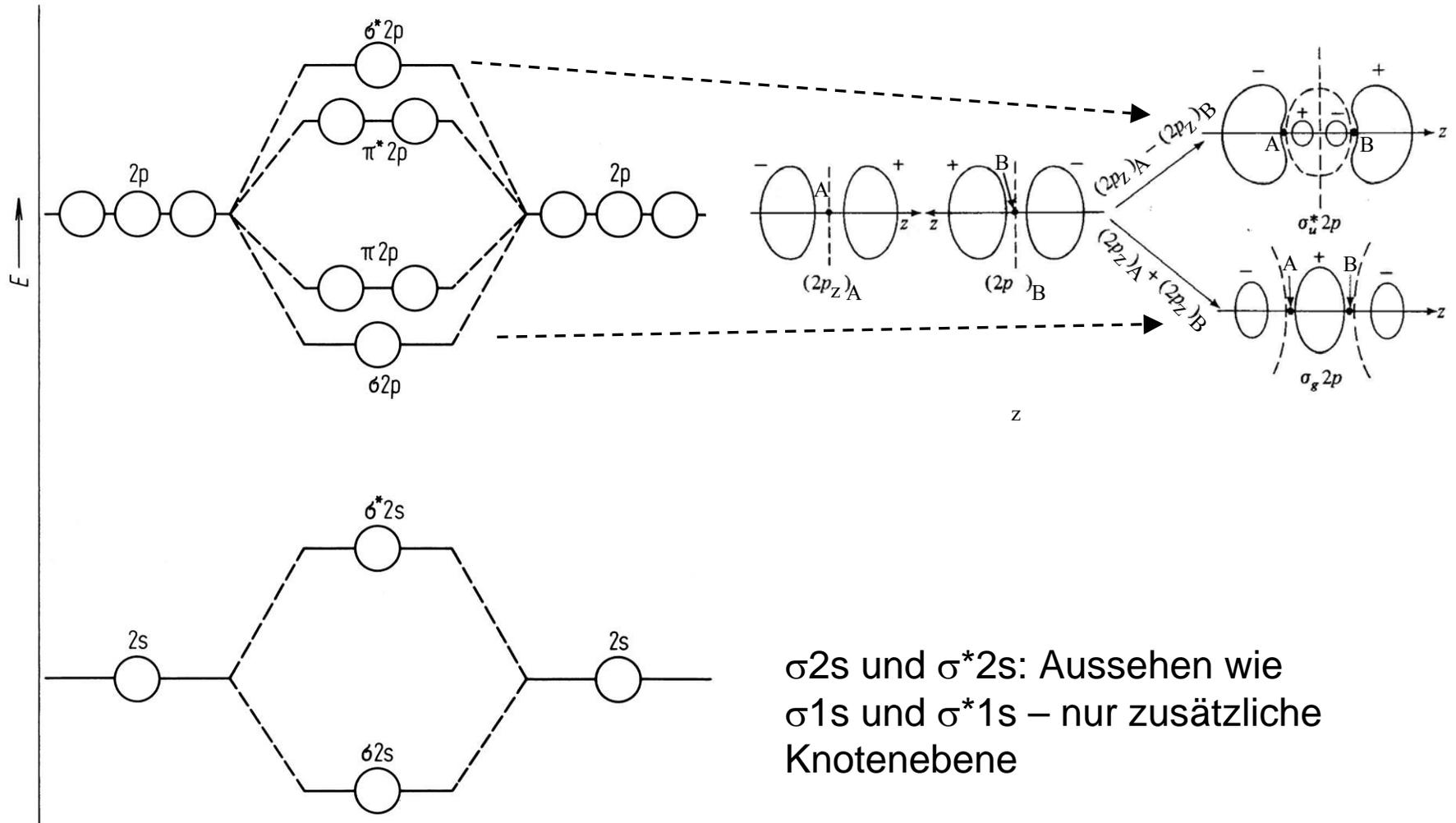
Bindungsenergie = Dissoziations-
energie im Grundzustand

$$D_e = 0.1026 \text{ Hartree} = 2.79 \text{ eV} = 270 \text{ kJ mol}^{-1}$$

MO-Theorie in einfachster Form
weicht quantitativ deutlich von
der exakten Lösung und vom
Experiment ab \rightarrow Verbesserung?

Angeregte Zustände von H_2^+ : MO's aus angeregten H-AO's

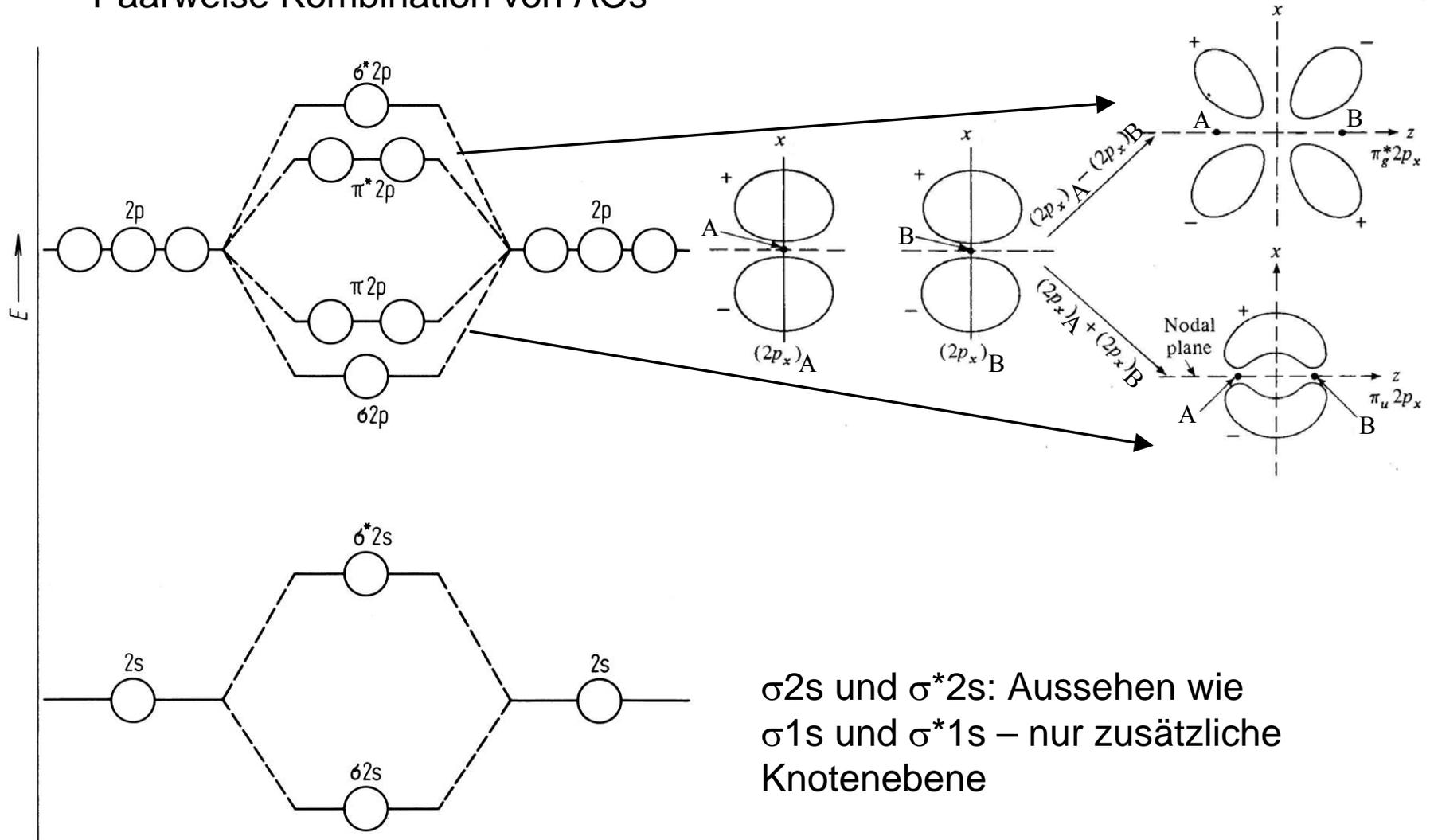
Paarweise Kombination von AOs



σ_{2s} und σ_{2s}^* : Aussehen wie σ_{1s} und σ_{1s}^* – nur zusätzliche Knotenebene

Angeregte Zustände von H_2^+ : MO's aus angeregten H-AO's

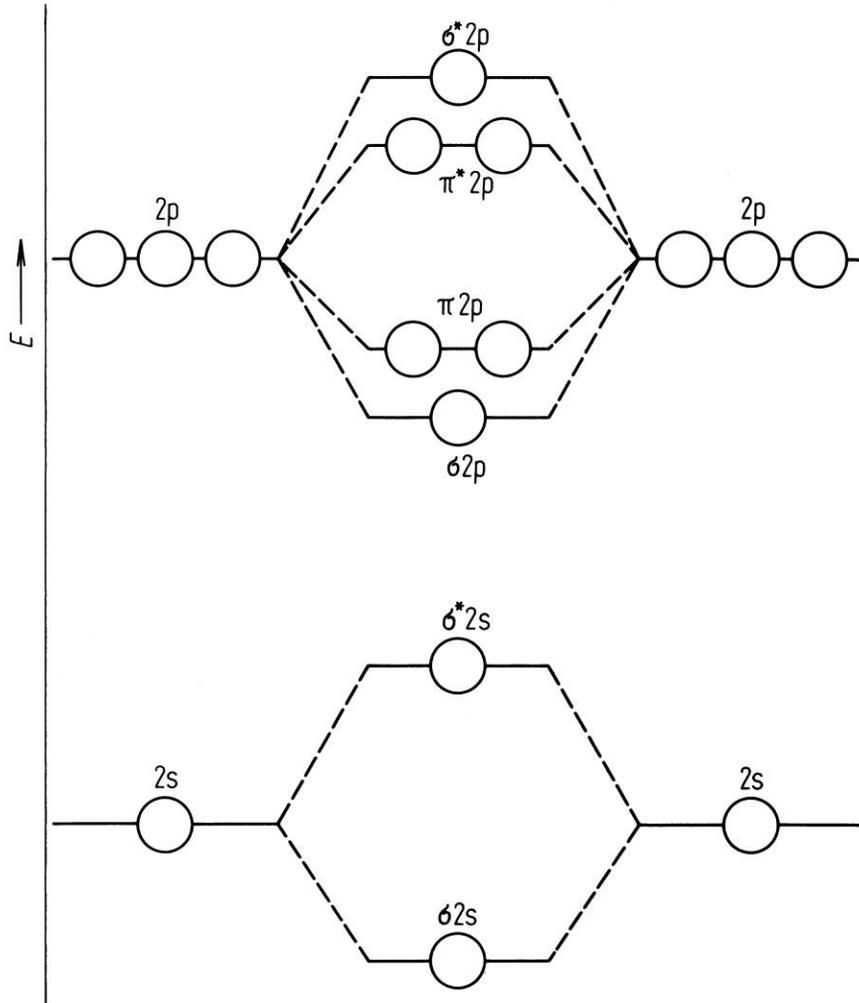
Paarweise Kombination von AOs



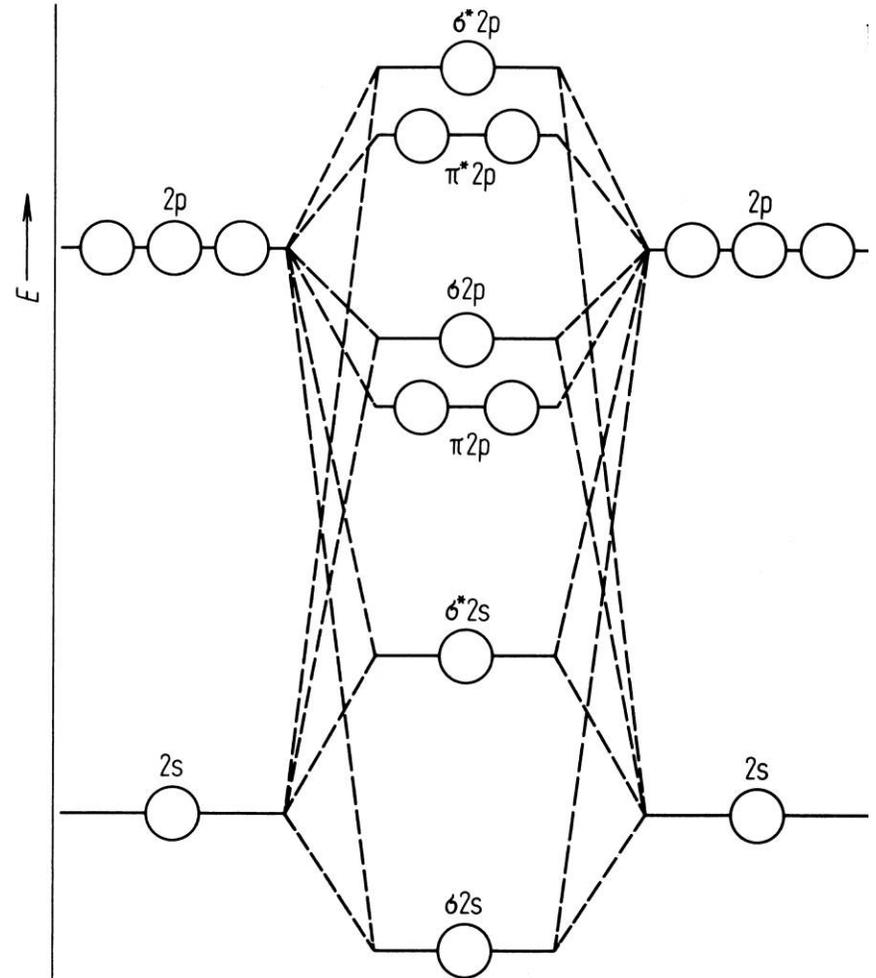
$\sigma 2s$ und $\sigma^* 2s$: Aussehen wie $\sigma 1s$ und $\sigma^* 1s$ – nur zusätzliche Knotenebene

MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle - Bindungsordnung

Paarweise Kombination von AOs



LCAO von AOs gleicher Symmetrie

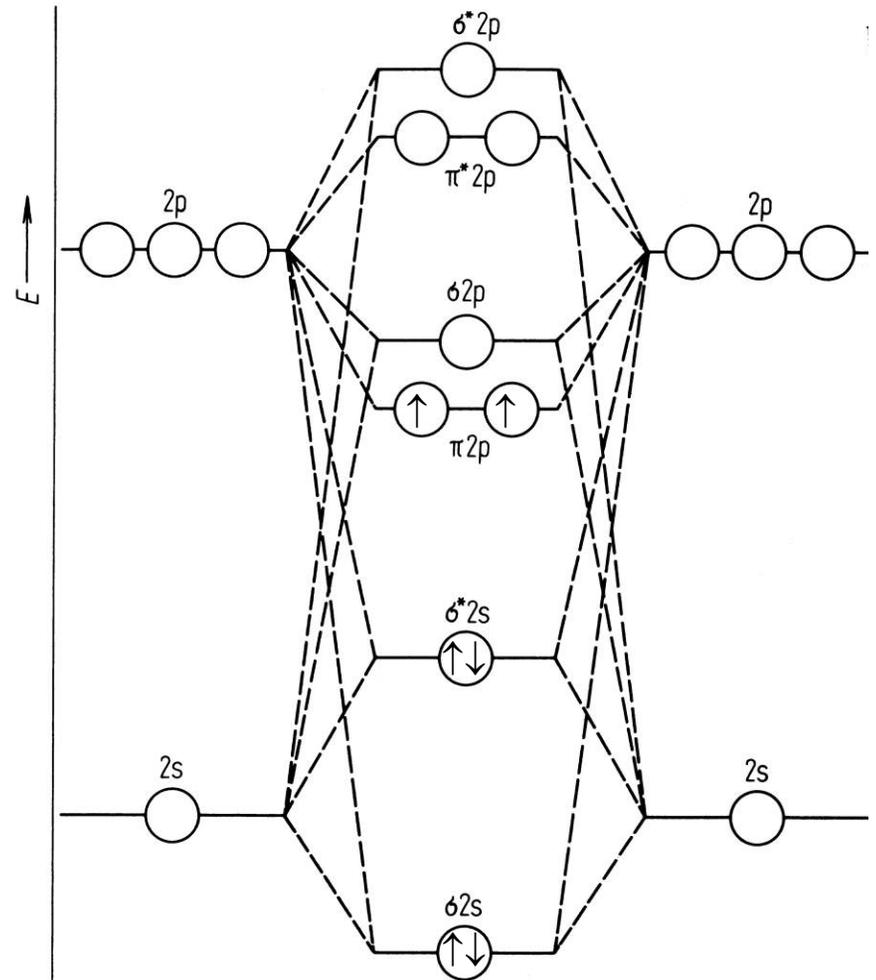
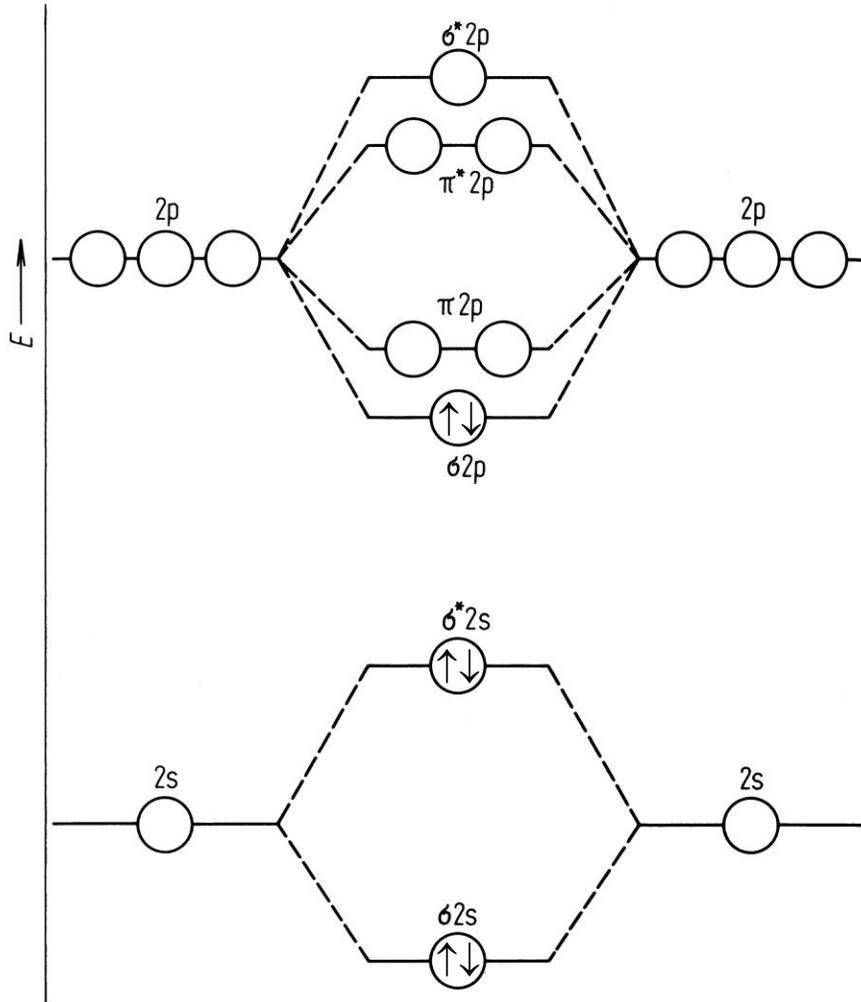


$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$: ab $O_2 \leftrightarrow$ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld $\leftrightarrow E(\pi 2p) > E(\sigma 2p)$: bis N_2

MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – B₂

K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \sigma 2p_z^2$ - diamagnetisch

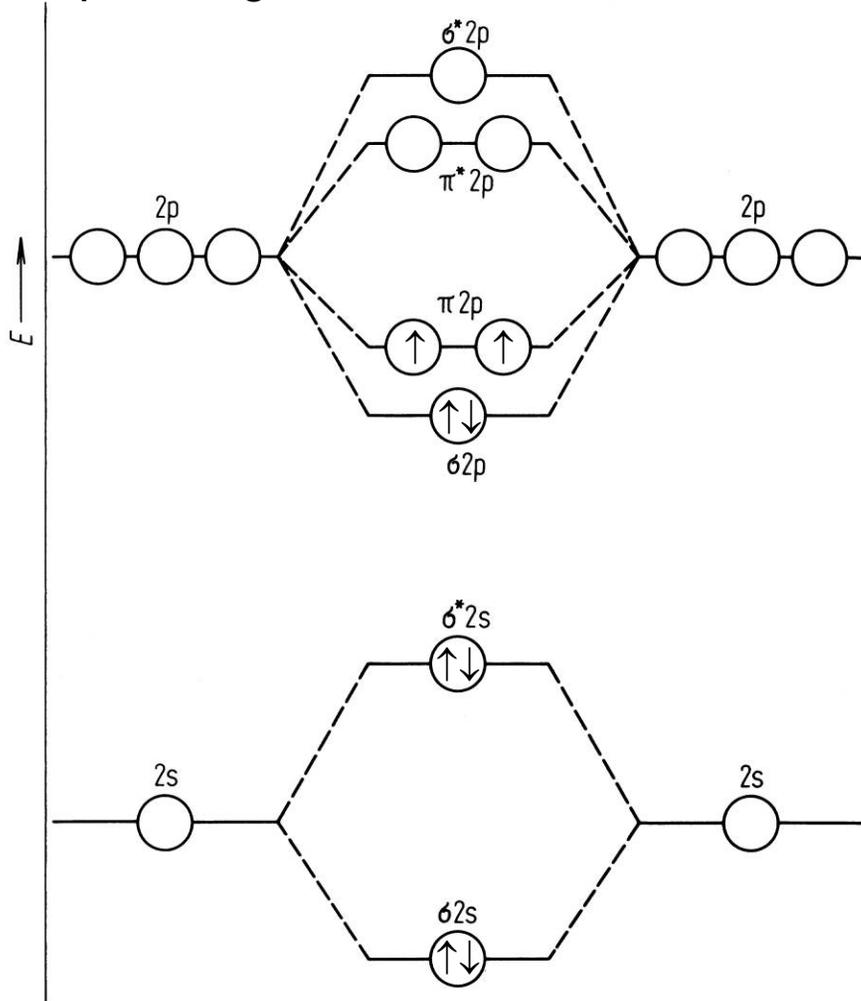
K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \pi 2p_x^1 \pi 2p_y^1$ - **paramagnetisch**



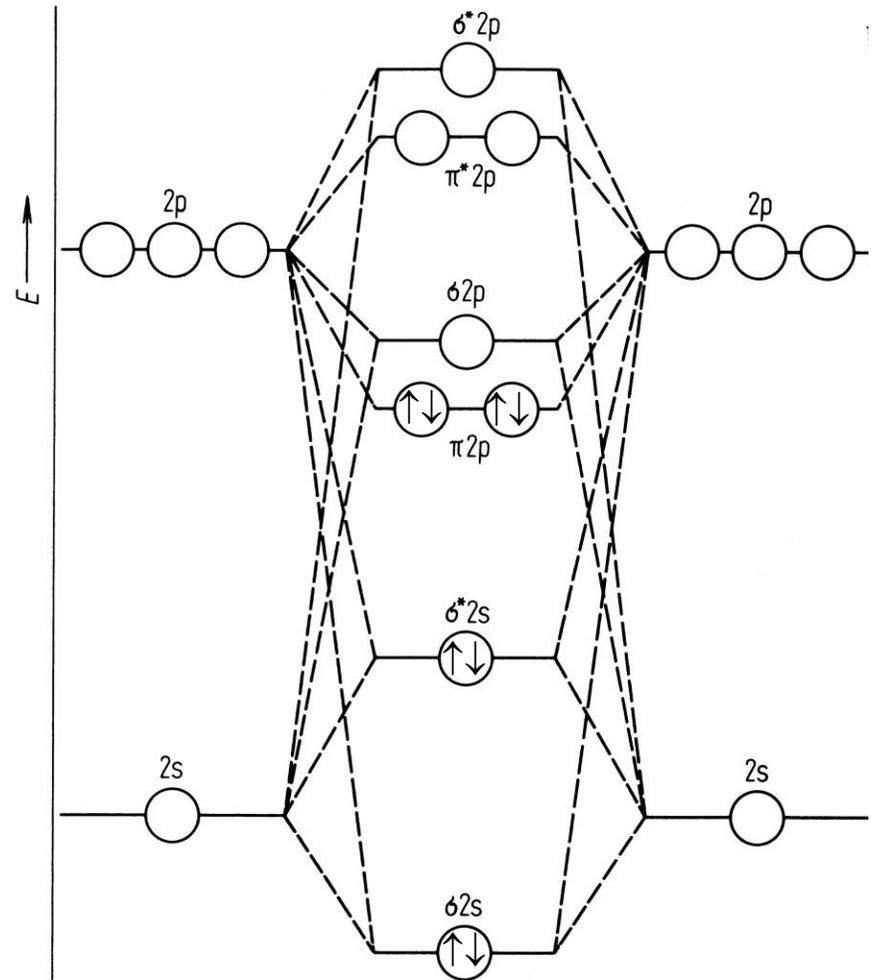
$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$: ab O₂ ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔ $E(\pi 2p) > E(\sigma 2p)$: bis N₂

MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – C₂

K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \sigma 2p_z^2 \pi 2p_x^1 \pi 2p_y^1$
 - paramagnetisch



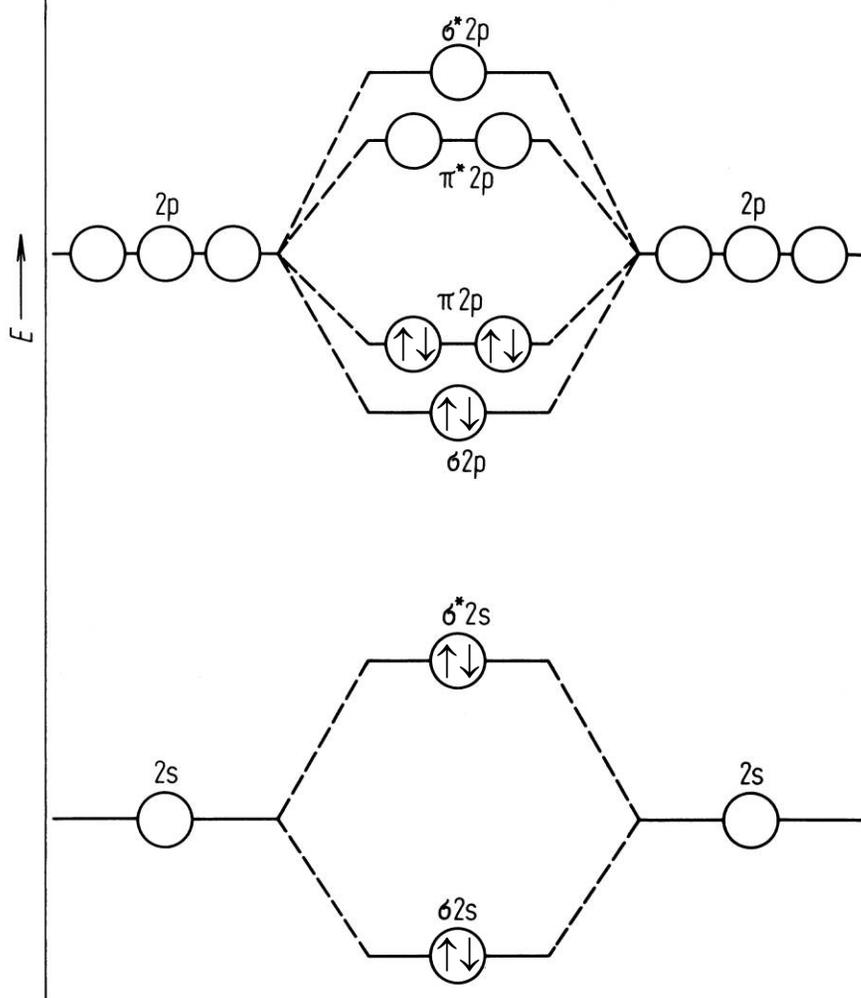
K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \pi 2p_x^2 \pi 2p_y^2$
 - diamagnetisch



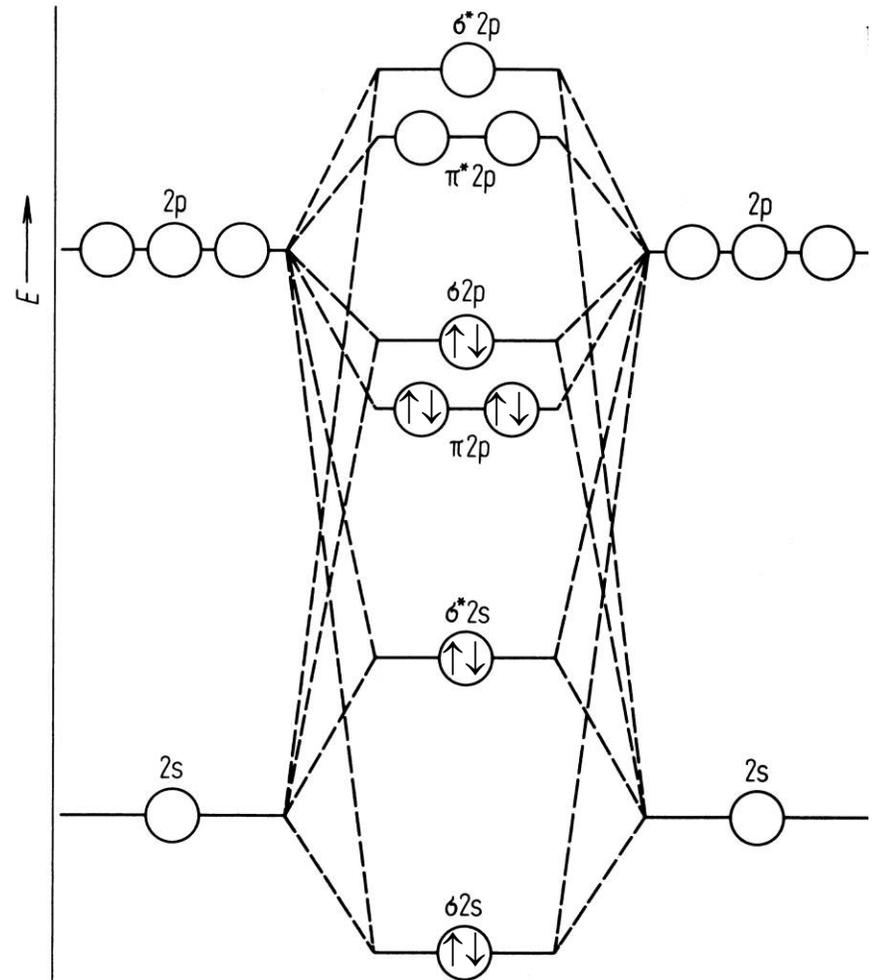
$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$: ab O₂ ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔ $E(\pi 2p) > E(\sigma 2p)$: bis N₂

MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – N₂

K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \sigma 2p_z^2 \pi 2p_x^2 \pi 2p_y^2$
 - diamagnetisch



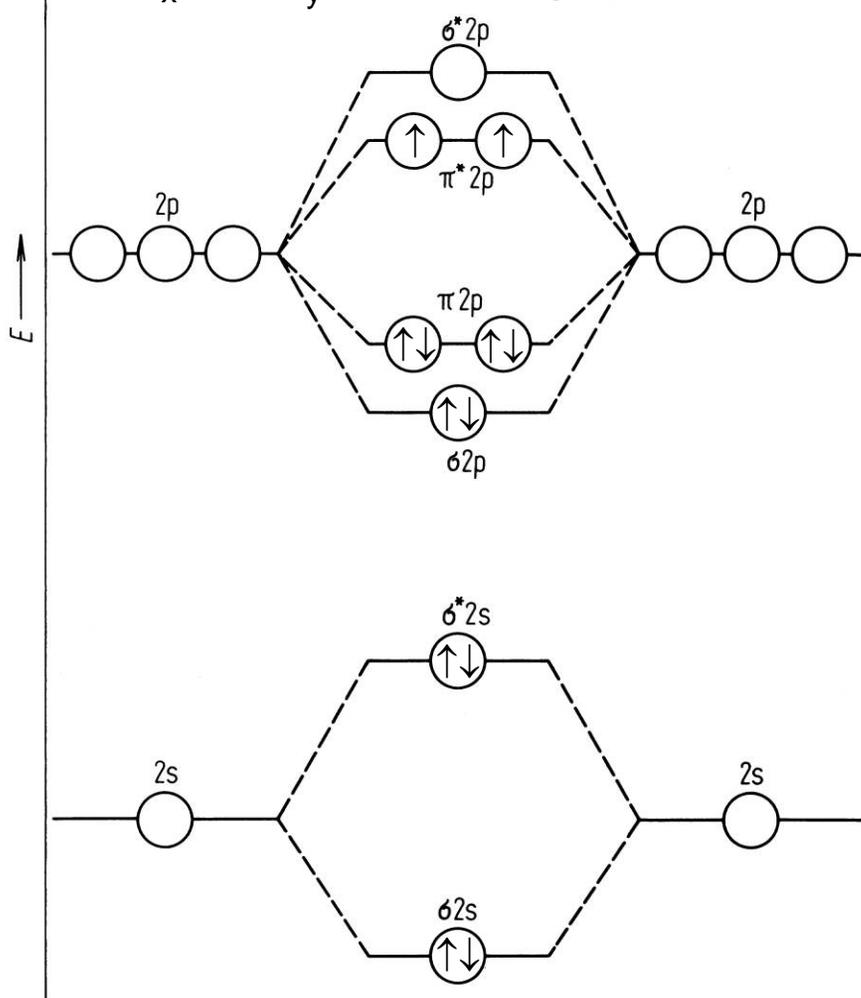
K $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \pi 2p_x^2 \pi 2p_y^2 \sigma 2p_z^2$
 - diamagnetisch



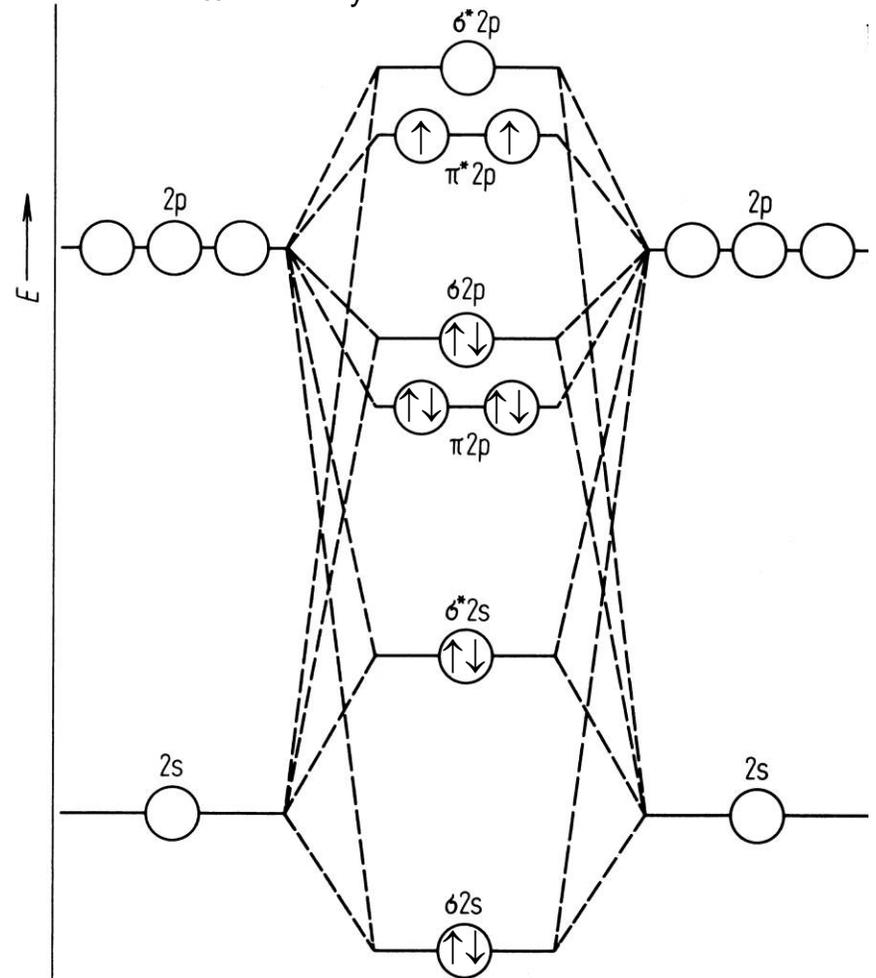
$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$: ab O₂ ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔ $E(\pi 2p) > E(\sigma 2p)$: bis N₂

MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – O₂

K $\sigma 2s^2$ $\sigma^* 2s^2$ $\sigma 2p_z^2$ $\pi 2p_x^2$ $\pi 2p_y^2$
 $\pi^* 2p_x^1$ $\pi^* 2p_y^1$ - paramagnetisch

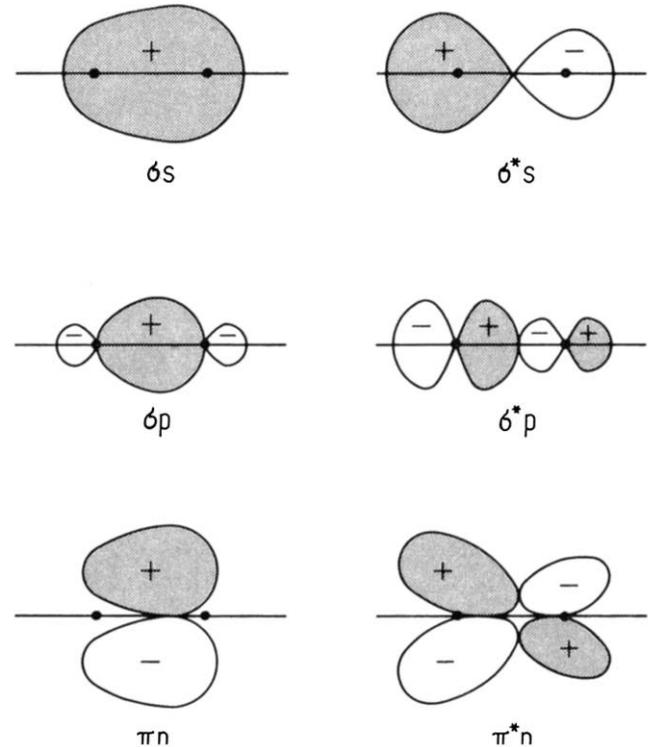
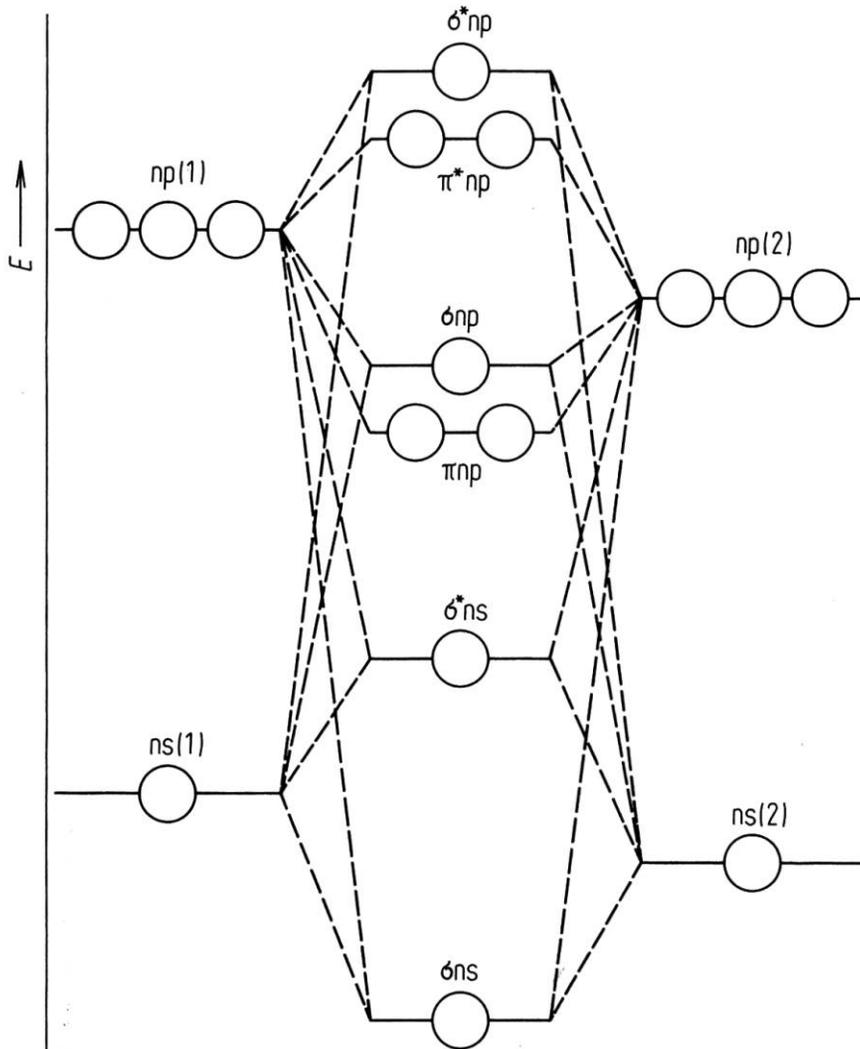


K $\sigma 2s^2$ $\sigma^* 2s^2$ $\pi 2p_x^2$ $\pi 2p_y^2$ $\sigma 2p_z^2$
 $\pi^* 2p_x^1$ $\pi^* 2p_y^1$ - paramagnetisch



$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$: ab O₂ ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔ $E(\pi 2p) > E(\sigma 2p)$: bis N₂

Heteronukleare zweiatomige Moleküle



Analoge AOs nicht mehr isoenergetisch
 $\Rightarrow c_A \neq c_B \Rightarrow$ elektronegativeres Atom
 zieht e^- stärker an \Rightarrow dipolarer Charakter der Bindung
 $c_A \gg c_B \Rightarrow$ ionogene Bindung