

Material: Molekülorbitalschemata

Während im Lewis-Modell oder in der Valence-Bond-Theorie die Elektronen an Atomen oder zwischen den Atompaares lokalisiert sind, sind die Elektronen in der Molekülorbital-Theorie (MO-Orbitale) über das gesamte Molekül delokalisiert.

Man erhält die **Molekülorbitale** durch die Addition von **Atomorbitalen**. Für das Wasserstoffmolekül setzt sich das Molekülorbital aus den Atomen H_A und H_B zusammen. Das Molekülorbital Ψ stellt die Linearkombination der Atomorbitale dar (linear combination of atomic orbitals, LCAO):

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

Betrachtet man die Gesamtenergie der einzelnen Atomorbitale und schaut sich anschließend die Gesamtenergie des Molekülorbitals an, so stellt man fest, dass die Energie des bindenden Molekülorbitals kleiner ist als die Summe der Energien der Atomorbitale. Beide Atomorbitale stellen Wellenfunktionen dar, welche sich um einen Atomkern herum konzentrieren. Zwischen den beiden Atomkernen findet eine konstruktive Interferenz statt. Dies führt dazu, dass die Amplitude der Wellenfunktion an dieser Stelle zunimmt. Dies wiederum bedeutet, dass die Elektronen an dieser Stelle eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeigen. Ein derartiges Orbital wird als **bindendes Orbital** bezeichnet.

Die Anzahl der Molekülorbitale muss der Anzahl der Atomorbitale entsprechen. Wenn also beim Wasserstoffmolekül zwei Atomorbitale überlappen, so muss es zwei Molekülorbitale geben. Beim zweiten Molekülorbital ist die Überlappung der Atomorbitale jedoch destruktiv:

$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$$

Aufgrund des negativen Vorzeichens wird die Amplitude der Wellenfunktionen zwischen den Atomen vollständig ausgelöscht. Es tritt somit eine Knotenfläche auf an der sich die Wellenfunktionen vollständig auslöschen. Eine Kombination aus Atomorbitalen mit höherer Gesamtenergie wird als **antibindendes Orbital** bezeichnet.

Elektronenkonfiguration zweiatomiger Moleküle

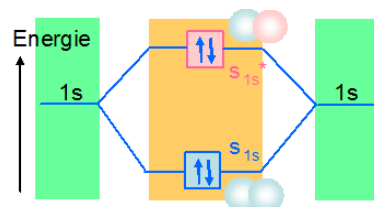
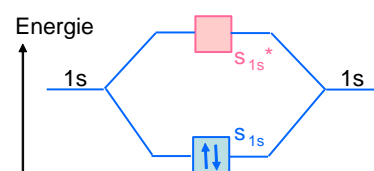
Für die Besetzung von Molekülorbitalen gelten dieselben Regeln wie für die Besetzung von Atomorbitalen:

- energiearme Molekülorbitale werden zuerst besetzt
- jedes Molekülorbital kann maximal mit 2 Elektronen besetzt sein, die sich in ihrem Spin unterscheiden müssen (**Pauli-Prinzip**)
- bei energiegleichen Molekülorbitalen werden die Orbitale zunächst einfach besetzt und erst dann erfolgt die Spinpaarung (**Hund'sche Regel**)

Für das Wasserstoffmolekül fusionieren zwei $1s$ -Atomorbitale zu 2 Molekülorbitalen. Das bindende Molekülorbital wird als σ_{1s} und das antibindende Orbital wird als σ_{1s}^* bezeichnet. Dabei deutet $1s$ auf die Herkunft des Molekülorbitals hin ($1s$ -Atomorbital) und σ bezeichnet die σ -Orbitale, welche entlang der Kernverbindungsachse liegen. Das Molekülorbital für das Wasserstoffmolekül muss mit 2 Elektronen besetzt werden. Nach den Besetzungsregeln befinden sich somit beide Elektronen im bindenden σ_{1s} und somit besitzt das Molekülorbital eine geringere Gesamtenergie als die Atomorbitale. Das Wasserstoffmolekül ist daher stabiler als seine Atome. Es handelt sich dabei um eine Bindung erster Ordnung. Zwei Atome können jedoch auch durch ein Elektron zusammengehalten werden. Die Bindungsordnung entspricht dann 0,5. Die Valence-Bond- und die Lewis-Theorie kann solche Bindungsverhältnisse nicht hinreichend beschreiben.

Merke: Molekülorbitale

Die Anzahl an Molekülorbitalen entspricht der Anzahl an Atomorbitalen aus denen diese hervorgegangen sind.


Abb. 1.1: MO-Energiediagramm.

Abb. 1.2: MO-Schema für ein Wasserstoffmolekül (H_2).

Sind sowohl das bindende als auch das antibindende Molekülorbital vollständig besetzt, so folgt daraus eine Bindungsordnung von 0. Dies bedeutet, dass diese Verbindung nicht existiert ist. Dies gilt zum Beispiel für das Heliummolekül (He_2)

Für höhere Elemente stehen neben den s-Orbitalen auch noch p-Orbitale zur Verfügung. Die Atome der 2. Periode besitzen jeweils 5 Orbitale ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Ein zweiatomiges Molekül würde somit 10 Molekülorbitale besitzen.

Die Besetzung der Molekülorbitale ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

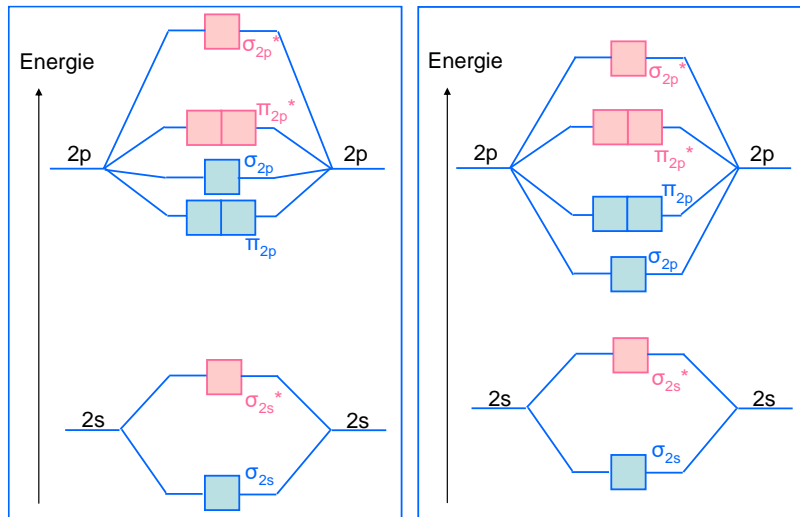
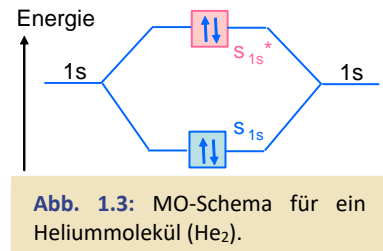


Abb. 1.4: Molekülorbital-Schemata Li_2 bis N_2 (links) und für O_2 und F_2 (rechts).

Sieht man sich die beiden Molekülorbitale an, so stellt man fest, dass die Reihenfolge der σ_{2p} - und der beiden π_{2p} -Orbitale vertauscht ist. Die Reihenfolge der Energieniveaus ist von Element zu Element verschieden. Dieser Unterschied der Orbitalenergien resultiert aus den Unterschieden der Ausgangsorbitale und dem Überlappungsmaß. Die Anordnung der Molekülorbitale für das Sauerstoff- und das Fluormolekül lässt sich einfach erklären. Das energieärmste Orbital stellt das σ_{2s} -Orbital mit seinem entsprechenden antibindend Orbital dar. Daraus folgt das aus den $2p_x$ -Atomorbital entstandene σ_{2p} -Orbital, da hierbei die Überlagerung größer ist als für die $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale. Diese Aufteilung der Molekülorbitale gilt jedoch nur für den Fall, dass die p- sowie die s-Orbitale der Atome energetisch weit auseinander liegen. Für das Lithium- bis zum Stickstoffmolekül ist die Anordnung der Molekülorbitale nicht so einsichtig. Hier beeinflussen sich die s- und p-Atomorbitale gegenseitig. Dies führt zu einer Absenkung der π_{2s} -Orbitale und einer Anhebung der σ_{2p} -Orbitale.