

## QUALITATIVE MO-THEORIE (ORBITAL INTERACTION THEORY)

Allgemeine, aus der (Rayleigh-Schrödinger-) Störungstheorie (1. und 2. Ordnung) für *intra*- und *intermolekulare* Störungen in und zwischen Molekülen abgeleitete Regeln für die Wechselwirkung von Orbitalen ("Orbital Mixing, Orbital Interaction"), also für die Ableitung des "Aussehens" und der Energie von Molekülorbitalen beliebiger Systeme (oder von deren Änderungen) aus Atom- oder Molekülorbitalen konstituierender einfacherer Bausteine (Moleküle, Substituenten, Fragmente...), bzw. darauf aufbauend, für die qualitative Ableitung von Trends in Moleküleigenschaften, Reaktivitätsmustern, von Wechselwirkungs-, Walsh- oder Korrelationsdiagrammen etc.

**Zweck:** Qualitatives Verständnis von Molekülstrukturen und Moleküleigenschaften durch ein "Denken in Orbitalen", Trendanalyse von Struktur- und Reaktivitätsmustern von Molekülen, Konzeption von sinnvollen Strategien vor einer quantenchemischen Berechnung, theoretische Deutung experimenteller Befunde ohne explizite numerische Berechnungen, Erarbeitung von qualitativen, übergreifenden und verallgemeinernden Interpretationsmöglichkeiten der Ergebnisse von expliziten quantenchemischen Berechnungen.

### ANNAHMEN UND REGELN:

1.

Betrachtung nur der Valenzschalen und der Valenzelektronen.

2.

Orbitalenergien  $\epsilon_i$  korrespondieren mit Ionisierungsenergien ( $\rightarrow$  Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem  $\epsilon_i = -I_v^{(i)}$ , Korrespondenz zu UV-Photoelektronenspektren).

3.

Keine Berücksichtigung von Elektronen-Elektronen- (Spin, Coulomb) und Kern-Kern-Wechselwirkungen (Einelektronen-MOs, Independent Electron Model).

**4.**

**Aus  $n$  Basisfunktionen (AOs, MOs) resultieren  $n$  delokalisierte (kanonische), d.h. der Symmetrie des Gesamtsystems angepaßte und zur Beschreibung von Eielektroneneigenschaften geeignete Molekülorbitale. Transformation in lokalisierte Orbitale oder Hybridorbitale möglich. Kollektive Eigenschaften von Molekülen durch beide gleichermaßen beschreibbar.**

**5.**

**Ausmaß der Wechselwirkung zwischen 2 Orbitalen, also die Größe der durch Wechselwirkung bedingten energetischen Aufspaltung und damit das Ausmaß der energetischen Absenkung der bindenden ( $\Delta E_1$ ) und der Destabilisierung ( $\Delta E_2$ ) der antibindenden Linearkombination ist:**

- a) **umgekehrt proportional dem Energieabstand  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0$  der wechselwirkenden Orbitale, d.h. besonders groß für die Grenzorbitale, und**
- b) **proportional zum Ausmaß der Überlappung der wechselwirkenden Orbitale (genauer: proportional zu  $(H_{ij}')^2$  und damit zu  $S_{ij}^2$ ;  $S_{ij}$  hängt u.a. von der Symmetrie ab).**

**6.**

**Die energetische Absenkung der bindenden Linearkombination ist immer geringer als die energetische Destabilisierung des antibindenden resultierenden Orbitals:  $|\Delta E_1| < |\Delta E_2|$ .  $\rightarrow$  2-MO / 4 e - Wechselwirkung immer destabilisierend, 2-MO / 2 e - Wechselwirkung immer stabilisierend.**

**7.**

**Die Änderungen in der Gesamtenergie werden als proportional zur Summe der Energieänderungen der (einfach oder doppelt) besetzten Orbitale, also zu  $\sum n_i \varepsilon_i$  ( $n_i = 1, 2$ ) angesehen (Grundlage der Verwendung von Walsh-Diagrammen!).**

**Für die resultierenden MOs gilt: höhere Energie mit steigender Knotenzahl (die "obere" Kombination übernimmt den Knoten) oder: energetisch höher liegendes Orbital mischt in energetisch tiefer liegendes Orbital bindend (mit gleichem Vorzeichen in der Überlappungsregion) ein, das energetisch tiefer liegende in das energetisch höher liegende antibindend.**

**8.**

**Das Ausmaß der gegenseitigen "Mischung" der wechselwirkenden Orbitale (die Gewichtung, die Koeffizientengröße) ist:**

- a) umso größer, je größer die gegenseitige Überlappung  $S_{ij}$  und
- b) umso größer, je kleiner der Energieabstand  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0$  der wechselwirkenden Orbitale ist, d.h. besonders groß für die Grenzorbitale. (Sonderfall: entartete Orbitale).

**9.**

**Verwendung von Hybridisierungskonzepten a priori unnötig, Hybridisierung ergibt sich "automatisch" als Konsequenz des Mischens (der Linearkombination) von Orbitalen.**

**10.**

**Bei mehr als 2 wechselwirkenden Orbitalen ist die Gesamtwechselwirkung bezüglich des gesamten energetischen Effekts und bezüglich des Mischens der Orbitale, also des "Aussehens" des resultierenden MOs, näherungsweise paarweise additiv (wichtig für die Behandlung von typischen 3-Orbital-Wechselwirkungen, s. allgemeiner Allyl-Fall oder sog. Intra-Fragment-Polarisation, wie bei Substituenteneffekten, z.B. Propen vs. Ethen).**

**11.**

***Intramolekulare Störungen, wie Geometrieänderungen, Änderung der Elektronegativität von Atomzentren (s. HMO-Theorie) etc. sind analog durch die Anwendung der Regeln aus der Störungstheorie zu beschreiben. Durch Linearkombination der MOs des ungestörten (z.B. höher symmetrischen) Systems lassen sich die MOs des interessierenden, gestörten (z.B. geometrisch verzerrten) Systems konstruieren. Die energetischen Effekte der Störung folgen ebenso den allgemeinen Regel. (Beispiele: J.-T.-Effekt bei Cyclobutadien, J.-T.-Effekt 2. Ordnung bei Amin-Inversion).***

**12.**

**Analoge Grundprinzipien und Vorgehensweise, übertragen auf die entsprechenden Begriffe (HOMO = Fermi-Niveau, Grenzorbitalabstand = Band-Gap, J.-T.-Verzerrung = Peierls-Instabilität etc.) gelten auch bei Festkörpern (Lit.: R. Hoffmann, "Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures" Wiley-VCH, 1989).**

**Weiterführende Literatur: s. Literaturangaben Qualitative MO-Theorie**