VL 22

VL 20

20.1. Periodensystem

VL 21

21.1. Röntgenstrahlung

VL 22

22.1. Homonukleare Moleküle

VL 23

23.1. Heteronukleare Moleküle

Vorlesung 22:

Roter Faden:

Mehratomige Moleküle

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch:
http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html
und Alonso-Finn: Quantenphysik

Moleküle

Moleküle sind Atomverbände, wobei zwischen den Atomen genügend starke Bindungskräfte herrschen, damit das Molekül nach außen als abgeschlossene Einheit betrachtet werden kann.
Andererseits ist die Bindung der Atome zu einem Molekül schwächer als die Bindungskraft innerhalb eines einzelnen Atoms, so dass die elektronische Struktur der einzelnen Atome weitgehend erhalten bleibt.
Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst in der Regel nur die Elektronen in der äußersten Schale der beteiligten Atome, die so genannten *Valenzelektronen*, die für die chemischen Eigenschaften der Atome von zentraler Bedeutung sind.
Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst daher maßgebend die chemischen Eigenschaften, so dass wir bei Molekülen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von einer neuen Substanz sprechen können.

- Warum verbinden sich neutrale Atome zu Molekülen?
- Wie sieht die Energieniveaustruktur von Molekülen aus?
- Wie kann man chemische Reaktionen auf einer molekularen Basis verstehen?

Moleküle

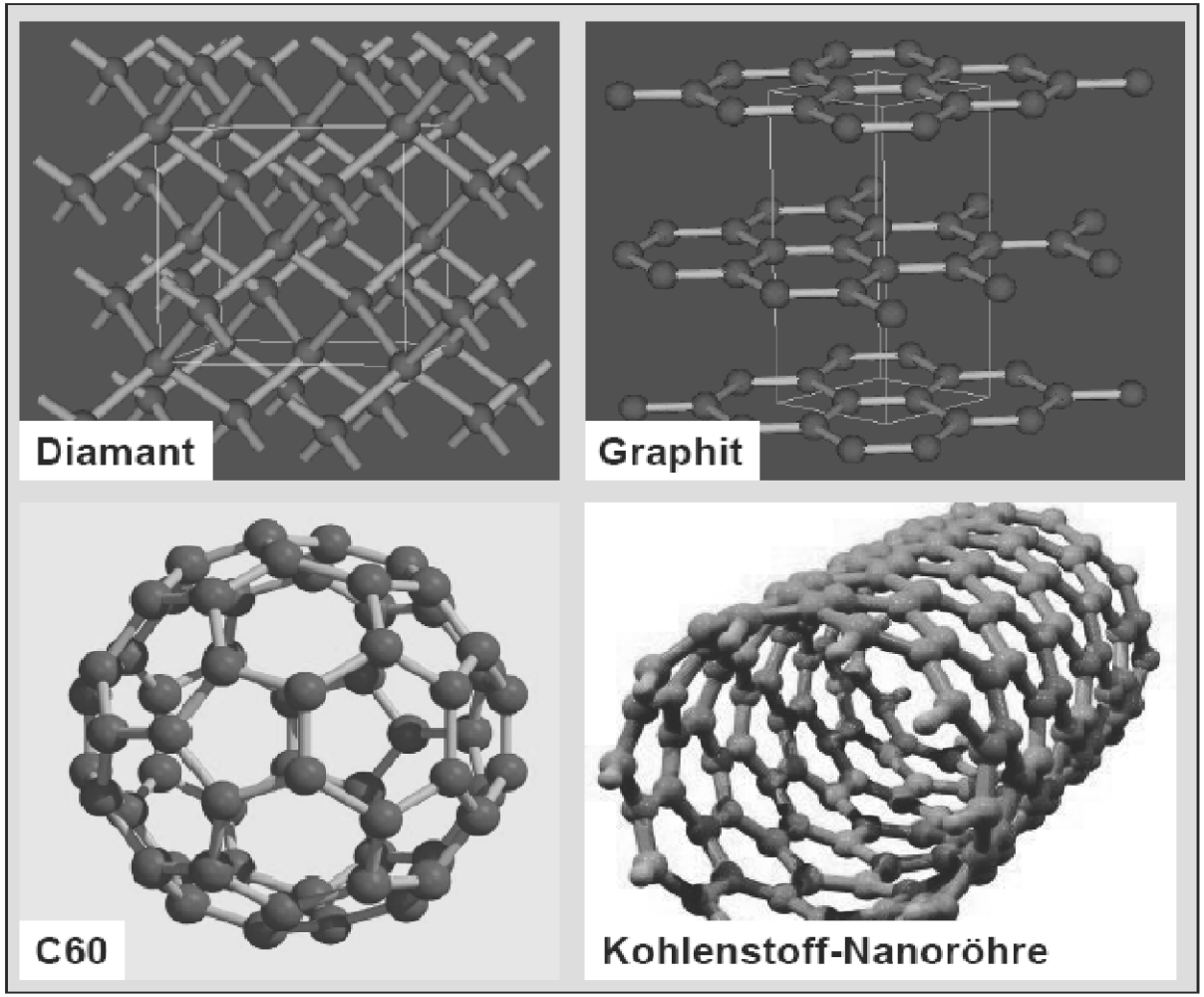
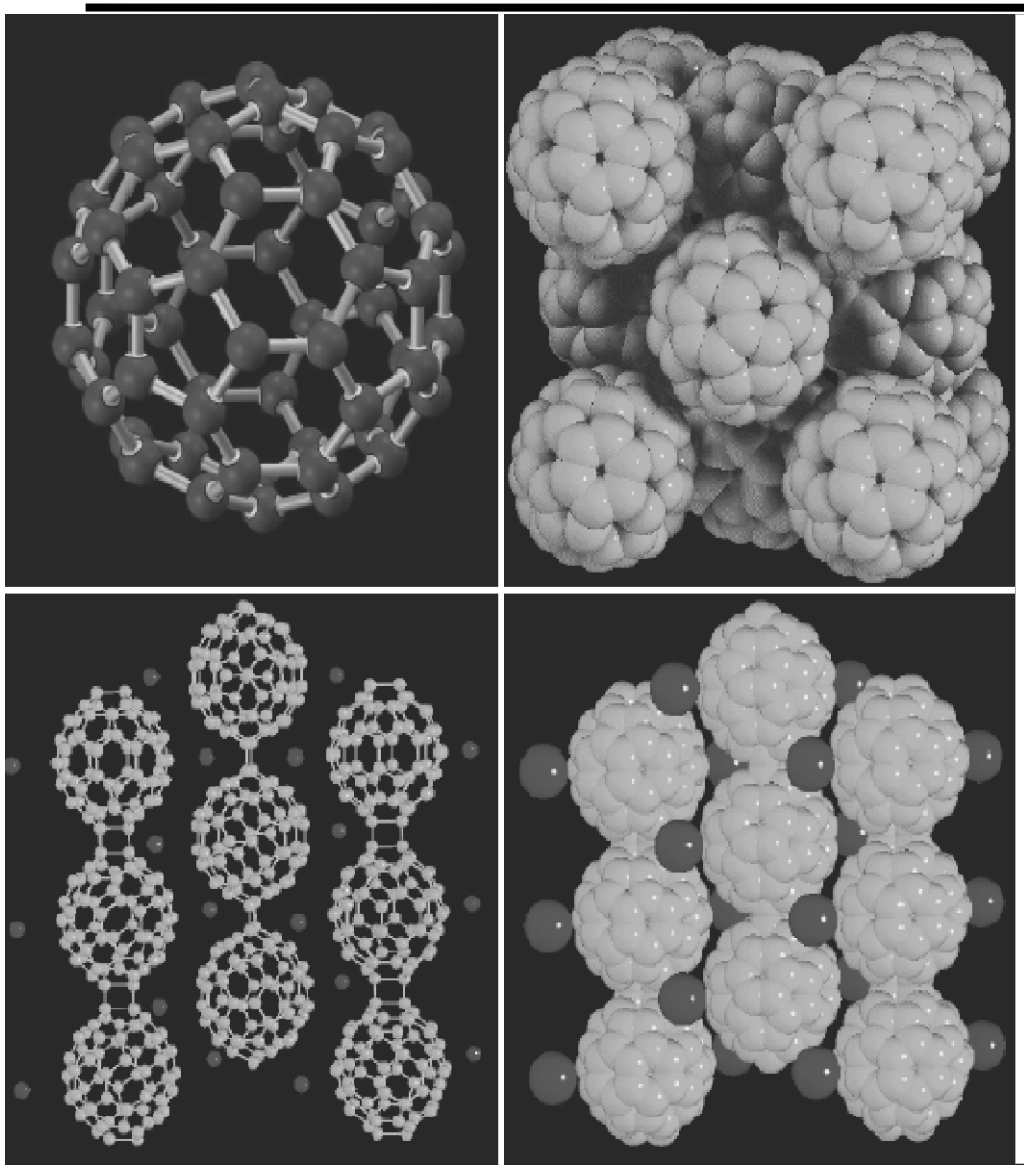


Abbildung 9.23: Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs: Diamant (kubisch), Graphit, Fullerene (C_{60}) und Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

Moleküle



Fullerene als typische Vertreter molekularer Festkörper. Das C60-Molekül ist im Bild oben links gezeigt.
Es ähnelt strukturell einem Fußball. C60-Moleküle bilden bei Abkühlung aus der Gasphase kristalline Festkörper. Die Wechselwirkung der C-Atome auf dem Ball sind auf Grund der kovalenten Bindungen um Größenordnungen stärker als die van der Waals Wechselwirkungen der Bälle untereinander. Diese Separation der Energieskalen spiegelt sich in allen physikalischen Eigenschaften von Fullerenen wieder. Unter geeigneten Bedingungen, z.B. Dotierung mit Alkali-Atomen (z.B. Rb), können sich die C60-Moleküle kovalent aneinanderketten. Es entstehen Makromoleküle (Polymere), die im Festkörper hochsymmetrisch angeordnet sind. Neben den im unteren Bild gezeigten Ketten beobachtet man auch 2-dimensionale Schichtpolymere.

Makro-Moleküle

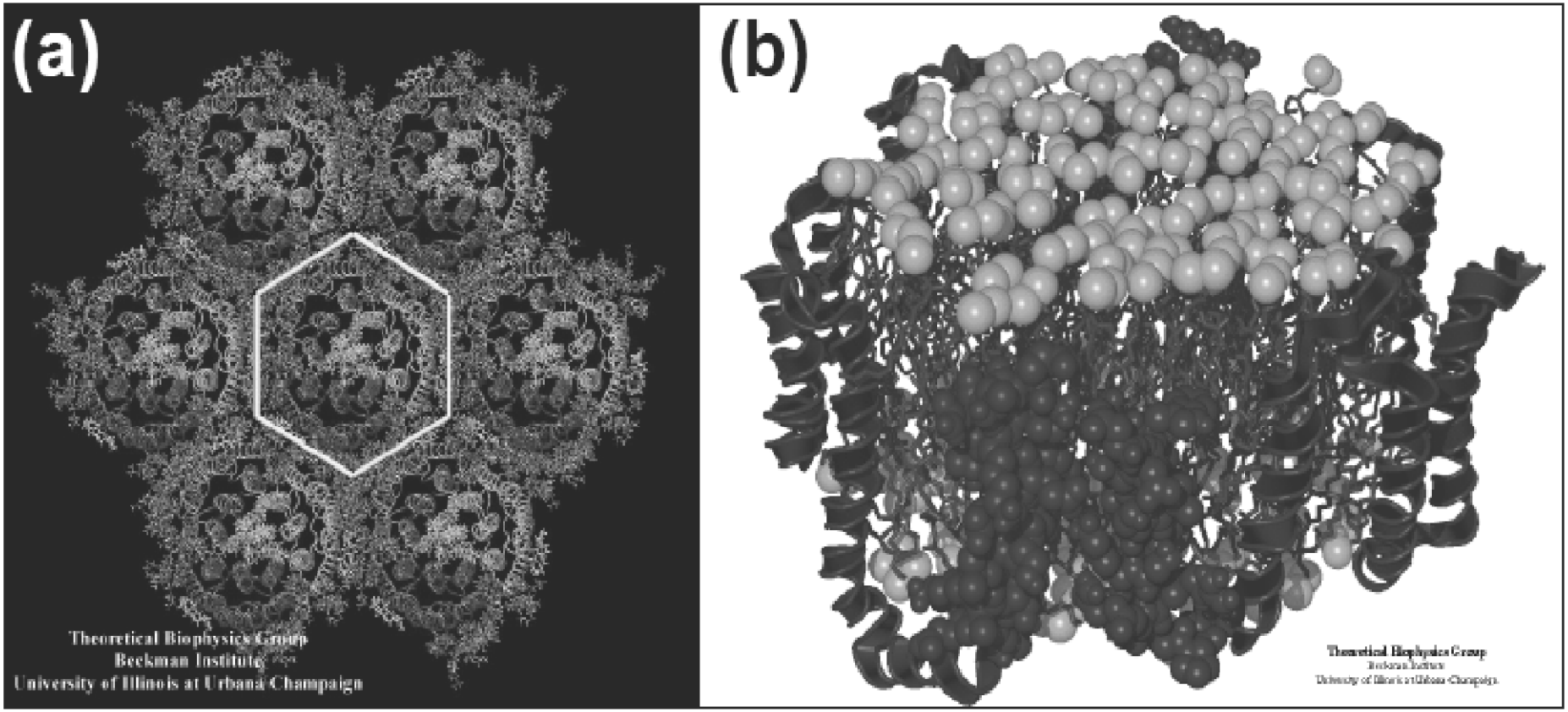


Abbildung 9.2: (a) Bacteriorhodopsin (bR) ist ein Transmembran-Protein, das als lichtgetriebene Protonenpumpe in Halobacterium salinarum agiert. (b) HDL: high density lipoprotein: HDL zirkuliert im Blutkreislauf, extrahiert Cholesterol (HDL) und transportiert es zur Leber zur Ausscheidung oder Wiederverwertung.

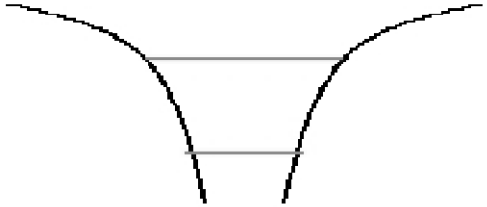
Zum Mitnehmen

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Produkte der Wellenfkt. der Einzelatome (wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Parität eine gute QZ, d.h. bei identischen Atome die Ununterscheidbarkeit wieder Rechnung tragen durch Symmetriesierung der Produkte-> bindende und nicht-bindende Kombinationen abhängig von der Elektronendichte zwischen den positiv geladenen Kernen. (positive Parität = symmetr. Wellenfkt. = max. AW der Elektronen zwischen Kernen = bindende Kombination)

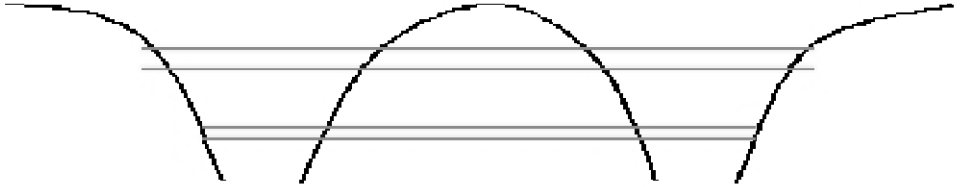
Energieniveaus bei mehreren Atomen ->Bandstruktur

ein Atom



zwei Atome (Molekül):

Aufspaltung symmetrisch / antisymmetrisch
bonding / antibonding

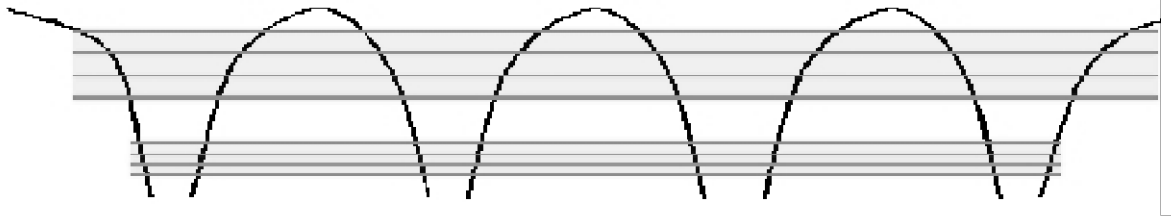


$\Psi = \Psi_1 \pm \Psi_2$

(LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals)

viele Atome (Festkörper):

unendlich-fache Aufspaltung $\Rightarrow$ Bänder



Tunneln erlaubt Austausch von Elektr. ->Bindung

Moleküle

Fragen :

- Wie bilden sich Moleküle aus Atome ?
- Warum CH_4 und nicht CH_3?
- Warum NH_3 und nicht NH_4 ?
- Warum CO_2 linear und H_2O gewinkelt ?
- Warum $C_6\ H_6$ ein Sechseck?

Antworten sind nur mit Quantenmechanik möglich? (=Lösung der Schrödingergleichung verständlich)

Prinzip: Nur die äußersten oder Valenzelektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen können sich, ohne Beeinträchtigung durch das Pauli - Prinzip, bewegen und chemische Bindungen eingehen. Das einfachste Molekül :

$$H_2^+ - Ion = \begin{matrix} 2\,Protonen \\ 1\,Elektron \end{matrix}$$

Das Einelektron-Molekül: H_2^+ -Molekülion

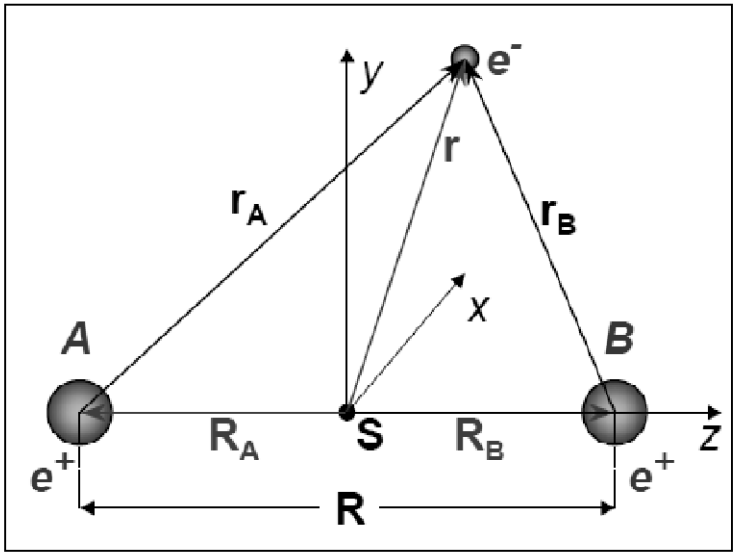


Abbildung 9.3: Zur Definition der Größen beim H_2^+-Molekülion.

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)$$

Protonen schwer und stabil
Nur Ekin.des Elektrons wichtig
Daher SG:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2(\mathbf{r})-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)\right]\Psi^{el}(\mathbf{r},R) = E\,\Psi^{el}(\mathbf{r},R)$$

Schwerpunkt S

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_A+\mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B+\mathbf{r}_B$$

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A+\mathbf{r}_B) \qquad \text{weil} \qquad \mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}+\frac{1}{2}\mathbf{R} \qquad \mathbf{r}_B = \mathbf{r}-\frac{1}{2}\mathbf{R}\ .$$

In dieser Näherung SG analytisch lösbar

Lösungsansatz:LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Betrachte zuerst den Grenzfall sehr großer Abstände R der beiden Kerne. In diesem Fall wird das H_2^+ -System notgedrungen aus einem Proton und einem neutralen H-Atom bestehen.

Für endliche Abstände wird es unmöglich zu bestimmen, welchem Proton das Elektron zuzuordnen ist.

Wähle deshalb als Ansatz für die Wellenfunktion des Moleküls eine Linearkombination von Atomzuständen, wobei das Elektron sowohl dem Kern A als auch dem Kern B zugeordnet sein kann, d.h. eine Linearkombinationen atomarer Orbitale oder LCAO (linear combination of atomic orbitals)

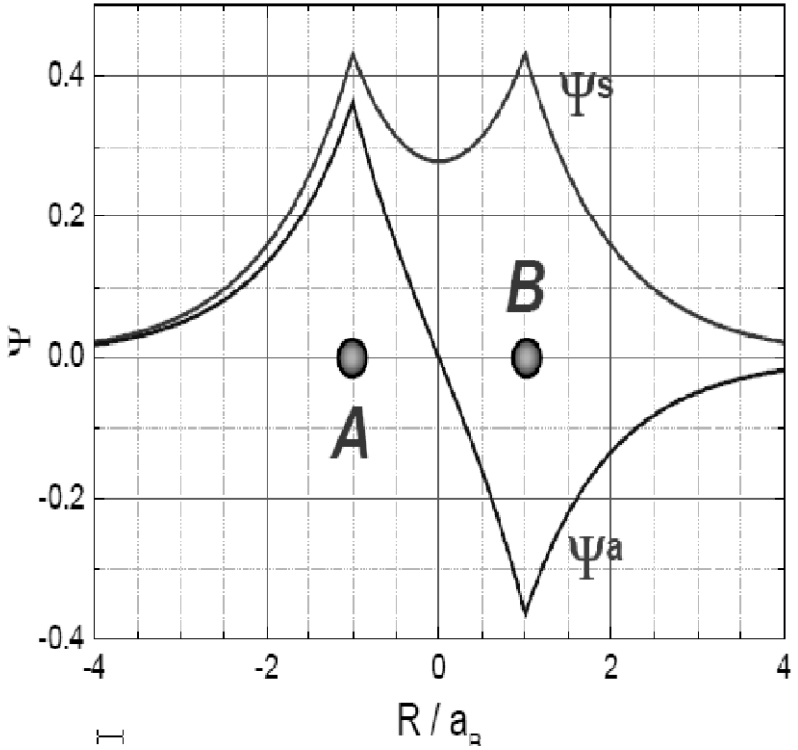
Elektronen können von A nach B tunneln.
Tunnelfrequenz abhängig von Abstand und Potentialhöhe.
Bestimmt Stärke der Bindung.

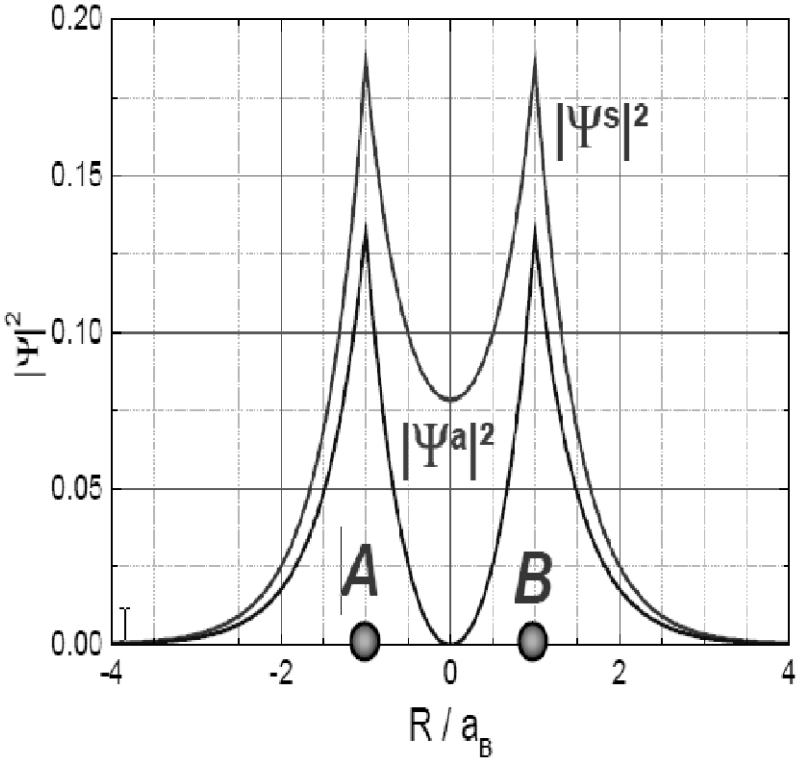
LCAO: graphisch

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \qquad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} .$$

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B) .$$





Höhere AW für Elektron zwischen Protonen für ψ^s

Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion

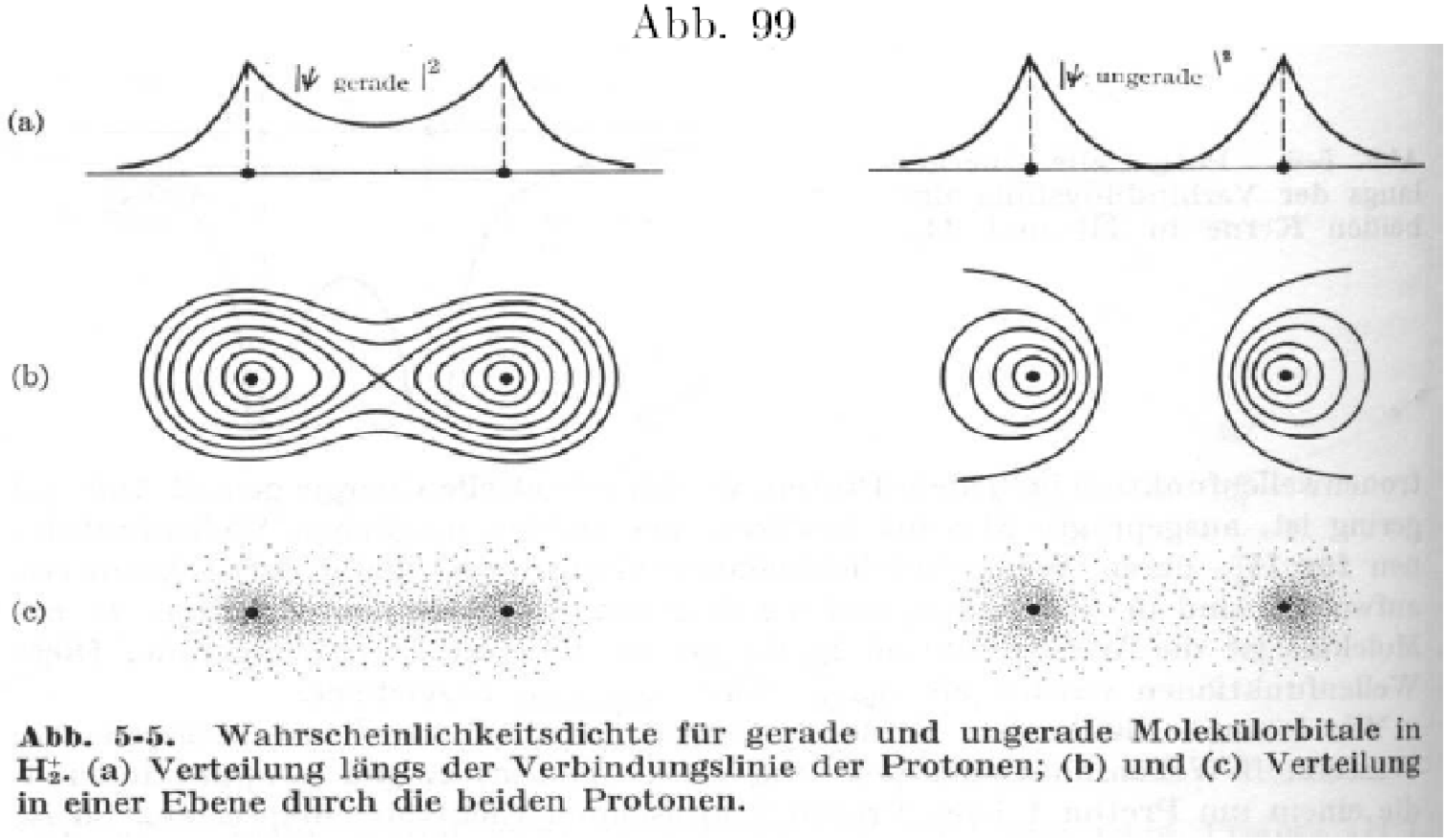
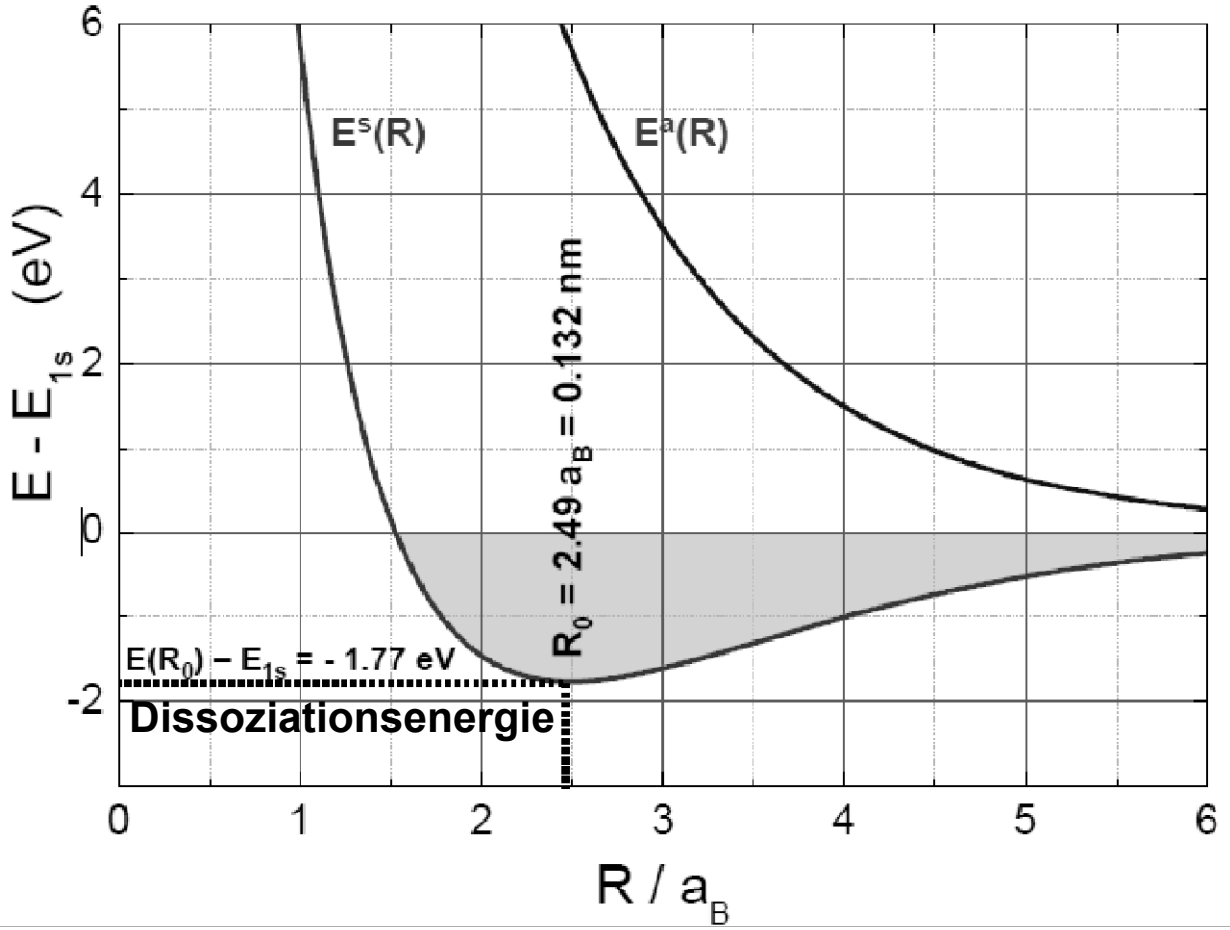


Abb. 5-5. Wahrscheinlichkeitsdichte für gerade und ungerade Molekülorbitale in H_2^+. (a) Verteilung längs der Verbindungslinie der Protonen; (b) und (c) Verteilung in einer Ebene durch die beiden Protonen.

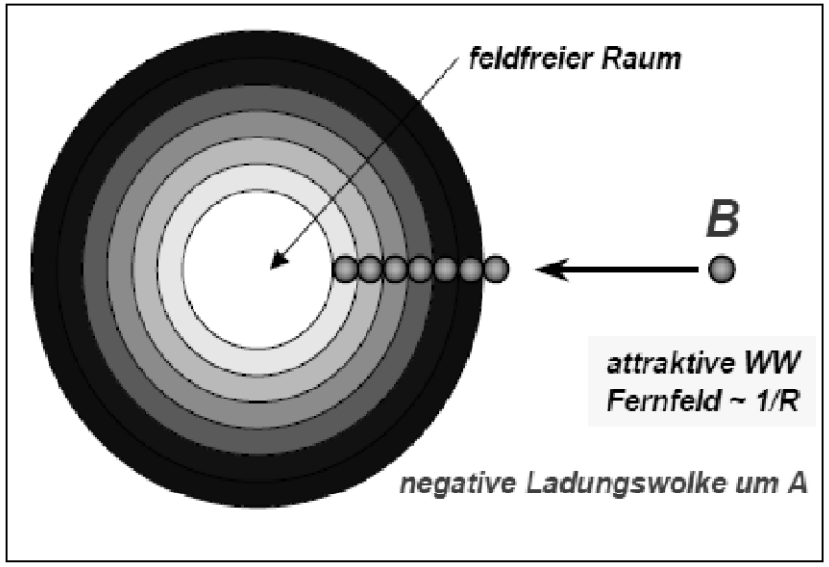
ψ^s ergibt niedrigste Energie, da Abstoßung der Protonen durch zwischenliegendes Elektron reduziert wird

Energiefunktionen des Einelektronen-Moleküls



Das Molekülorbital ψ^s *ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische* Molekülorbital ψ^a *einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.*

Warum es klassisch keine Moleküle geben kann



Die Coulomb-Wechselwirkung im H_2 -Molekülion kann in zwei Anteile unterteilt werden:
Der Kern *B erfährt eine anziehende Wechselwirkung im Feld, das durch die negative Ladungswolke* des Elektrons um den Kern *A erzeugt wird. Das Fernfeld (außerhalb der kugelsymmetrischen* Ladungsverteilung) ist vom Feld einer negativen Elementarladung im Zentrum der Kugel nicht zu unterscheiden.
.

Es kompensiert daher für große R exakt die abstoßende Wechselwirkung der beiden Kerne Da die negative Ladungswolke kugelsymmetrisch ist, können wir sie in Kugelschalen zerlegen.Dringt der Kern B in die Ladungswolke ein, so bleibt nur das attraktive Feld von Schalen, die innerhalb der Position des Kerns B liegen. Die äußeren, bereits durchdrungenen Schalen stellen feldfreie Faradaysche Käfige dar. Die Anziehung des Protons durch die negative Ladungsverteilung wird daher geschwächt. Der Nettoeffekt der beiden dargestellten Coulomb-Wechselwirkungen ist somit für kleine R immer abstoßend. Er kann daher nicht zur Bindung führen

Berechnung der Wellenfunktion

Atomwellen-funktionen

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{r_A/a_B} \qquad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B}$$

LCAO:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

Normierung

$$\int |\Psi|^2 dV = c_A^2 \underbrace{\int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r}_{1} + c_B^2 \underbrace{\int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r}_{1} + 2c_A c_B \mathrm{Re} \int \phi_A^\star \phi_B d^3r \equiv 1$$

ϕ_A und ϕ_B normiert,daher

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1$$

$$S_{AB} = \mathrm{Re} \int \phi_A^\star(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B)\, d^3r$$

Überlappintegral

Symmetrisch zwischen A und B. Daher:

$$|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$$

Berechnung der Energien

Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^\star \hat{H} \Psi dV$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^\star \hat{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^\star \hat{H} \phi_B d^3r \qquad E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^\star \hat{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^\star \hat{H} \phi_A d^3r \qquad E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1+\rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}}$$

$$\rho = R/a_B \qquad E_{1s} = -13.6\,\text{eV} \quad H = 2E_{1s} = -27.211\,\text{eV}$$

H= 1 Hartree

$\phi_A^*\phi_B$ ist kein Quadrat einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und somit nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Es handelt sich, um einen Begriff aus der Optik zu benutzen, um die Interferenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die chemische Bindung ist eine Folge dieser Interferenz.

Zusammenfassung zur Bindung

Zur Bindung im Zustand ψ^s *tragen zwei Effekte bei:*

Da die reine Coulomb-Wechselwirkung nicht zu einer anziehenden Wechselwirkung führen kann, kann eine Absenkung der Energie des Systems unterhalb *E1s nur mit* Austauschterme stattfinden. Die chemische Bindung ist damit ein rein quanten-mechanisches Phänomen und klassisch nicht zu verstehen.

Qualitativ können wir die Energieabsenkung wie folgt verstehen:

Dem Elektron wird im Zustand ψ*s mehr Raum gegeben als im Atomorbital ψA.*
Dadurch wird seine Ortsunschärfe größer und somit seine Impulsunschärfe kleiner, wodurch* wiederum die kinetische Energie *Ekin = $p^2/2m$ abgesenkt wird.
Die mit dem bindenden und antibindenden Molekülorbitalen verbundenen Ladungsverteilungen zeigen für die symmetrische, bindende Kombination eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen. Dies führt zur Abschirmung der abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkung. Im Falle des antisymmetrischen Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Mittelpunkt der Verbindungslinie der Protonen hingegen gleich Null.

Gibt es Einelektronen-Moleküle in der Natur?

Das Wasserstoff Molekül-Ion wird in der Natur geformt durch:

$$H_2 + \text{cosmic ray} \rightarrow H_2^+ + e^- + \text{cosmic ray.}$$

Die Ionisationsenergie von Wasserstoff ist 15,6 eV,
die Dissoziationsenergie von Wasserstoff ist 4,5 eV
die Dissoziationsenergie des Ions ist nur 2,7 eV

Elliptische Koordinaten

- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r},R)$ analytisch bestimmen. In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in

$$\Psi(\mathbf{r},R) \quad = \quad M(\mu)\cdot N(\nu)\cdot \Phi(\varphi) \ .$$

Der Zustand des Elektrons ist durch die beiden Hauptquantenzahlen n_μ und n_ν, die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl λ und die Spin-Projektionsquantenzahl m_s eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen:

$$n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s \ .$$

Zylindersymmetrie -> Drehimpuls QZ entlang z erhalten

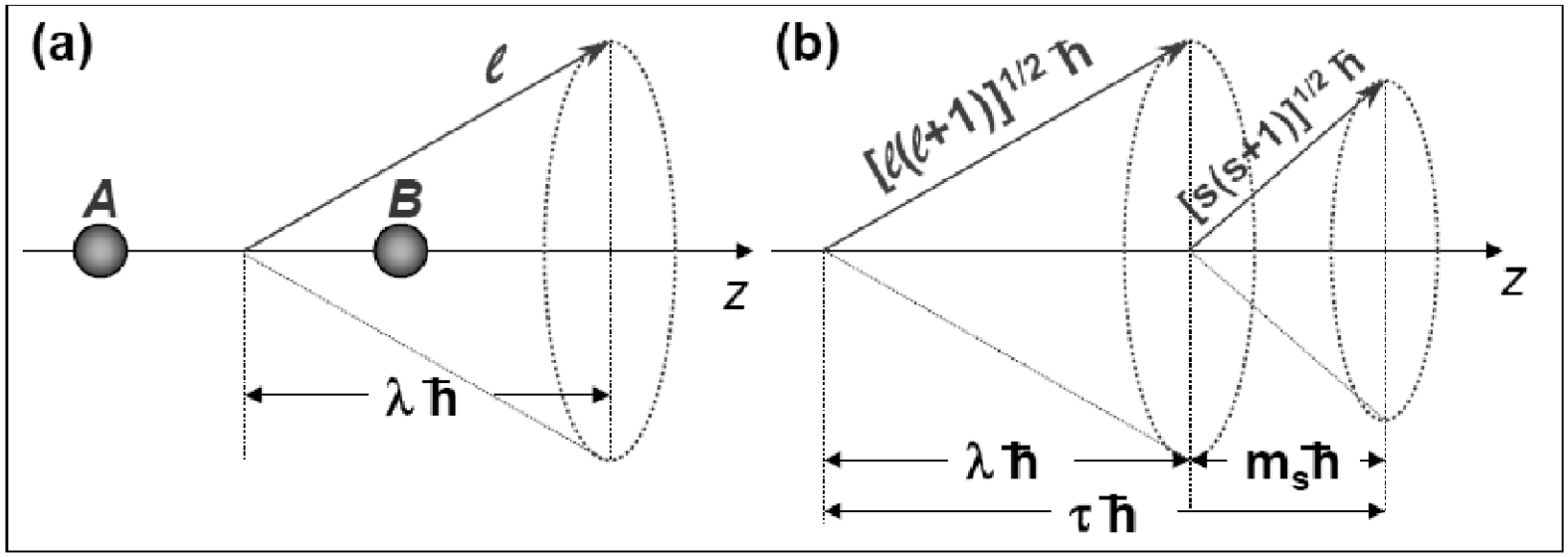


Abbildung 9.6: (a) Präzession des Bahndrehimpulses **l** des Elektrons um seine zeitlich konstante Projektion $l_z = \lambda\hbar$. (b) Die Projektionen $l_z = \lambda\hbar$ und $s_z = m_s\hbar$ addieren sich zur Gesamtprojektion $j_z = \tau\hbar$.

Der Zustand eines Elektrons in einem zweiatomigen Molekül ist durch die beiden Hauptquantenzahlen n_μ und n_ν, die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl λ und die Spin-Projektionsquantenzahl m_s eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$.

Spektroskopische Notation

- die Hauptquantenzahl n, die die Energie $E_n(R)$ im n-ten Zustand angibt.
- den elektronischen Bahndrehimpuls l der Atomorbitale charakterisiert durch die Buchstaben $s, p, d, f, \ldots$.
- die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses $l_z = \lambda\hbar$ charakterisiert durch die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl λ. Zur Bezeichnung von $\lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ werden griechische Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \ldots$ verwendet.

Spektroskopische Notation

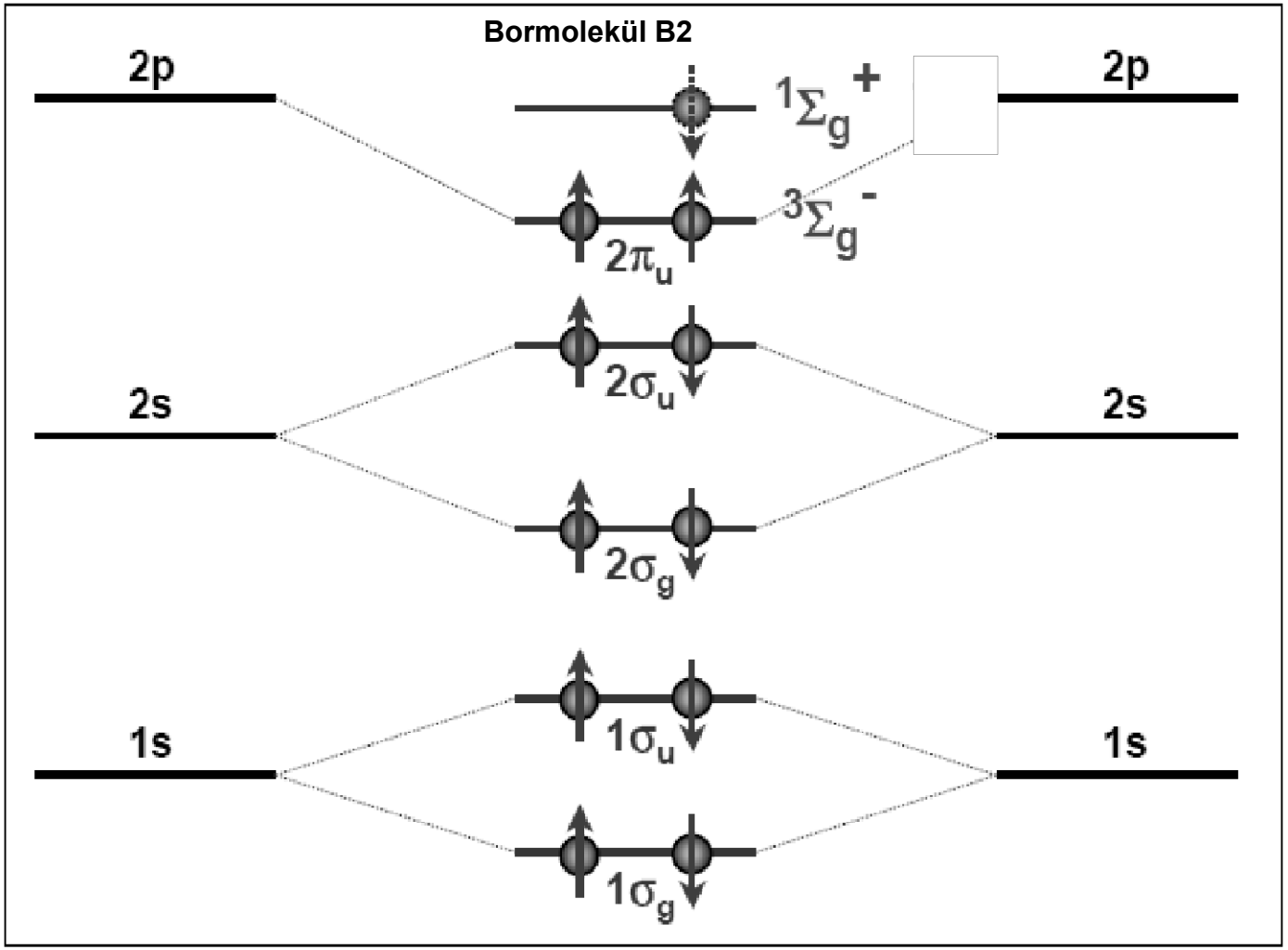
Um den Zustand eines Moleküls weiter zu charakterisieren, müssen wir uns, wie wir es bei den Mehrelektronenatome auch getan haben, mit der Kopplung der Drehimpulse beschäftigen. Gehen wir davon aus, dass die Bahndrehimpulse $\mathbf{l}_i$ zu einem Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spins $\mathbf{s}_i$ zu einem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ koppeln, so können wir den Molekülzustand im Falle einer LS-Kopplung charakterisieren durch

- den elektronischen Gesamtbahndrehdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$. Hier ist allerdings nur die Projektion des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses $L_z = \Lambda\hbar = \hbar \sum \lambda_i$, charakterisiert durch die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl Λ, von Bedeutung. In Analogie zu den Mehrelektronenatomen (hier wurde $S, P, D, F, \ldots$ verwendet für $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$) werden bei den Molekülen in der spektroskopischen Notation für $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ große griechische Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \ldots$ benutzt.

- den Gesamtelektronenspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ und seine Projektion $S_z = M_S\hbar = \hbar \sum m_{s_i}$ auf die Molekülachse charakterisiert durch die Spinprojektionsquantenzahl M_S.

- die Symmetrieeigenschaften (gerade/ungerade, positiv/negativ) des Zustands.

Elektronenkonfiguration bei Molekülen



Elektronenkonfiguration Homonuklearer Moleküle

Das Molekül ist bestimmt durch die Molekülzustände besetzt durch die Valenzelekronen.

Projektion des Gesamtdrehimpulses $\langle L_z \rangle = M\hbar$.

mit

$$M = \sum_{\text{Elektronen}} m_l$$

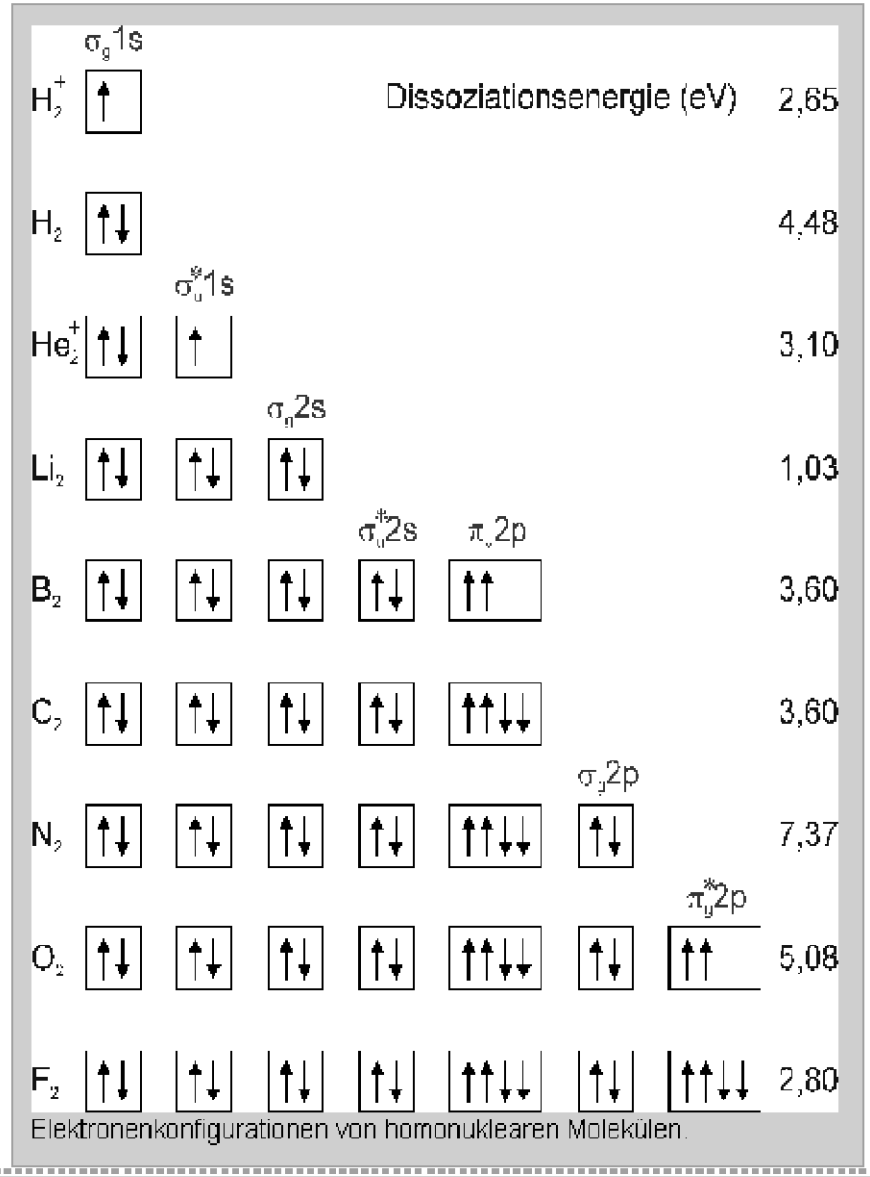
Gesamtmolekülspin: S

Notation

Gesamtmolekülzustand beschrieben durch $^{2S+1}\Lambda$

Zusammenfassend:

- Einzelne Atome: 1s,2s,2p...
- Molekülorbitale für einzelne Elektronen: σ_g1s, σ_u1s, π_g2p...
- Gesamtmolekül: $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, $^3\Pi$



Elektronenkonfigurationen von homonuklearen Molekülen

Wasserstoff-Molekülion: Bindung durch "Austausch" des Elektrons,

Besteht aus H-Atom und einem Proton.

Approximation der Molekülwellenfunktion: LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Gerade Wellenfunktion

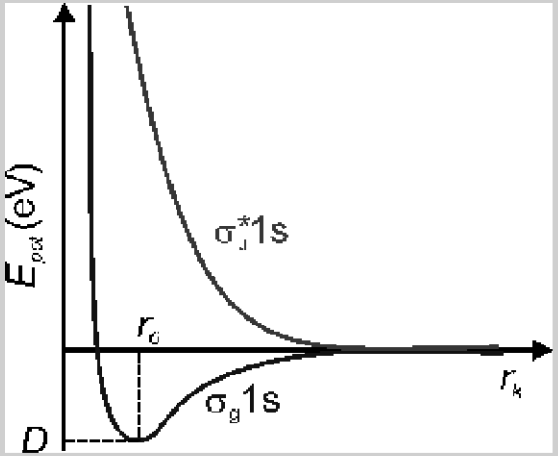
$$\psi_g = C_g(\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})): \quad \sigma_g 1s$$

- Elektronendichte zwischen Kernen
- Bindendes Orbital

Ungerade Wellenfunktion

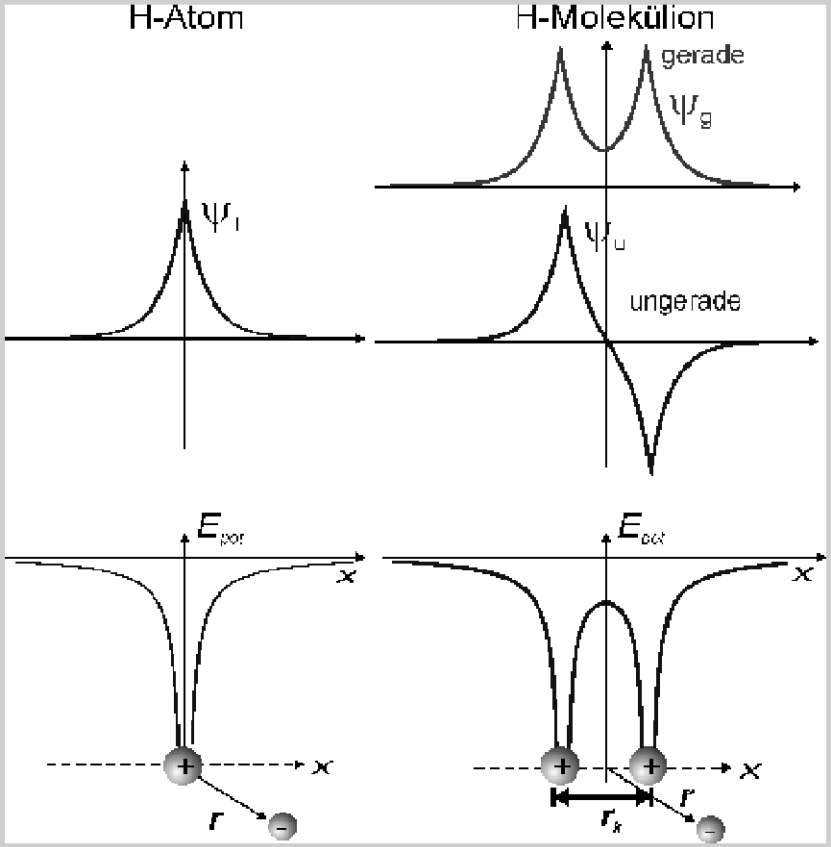
$$\psi_u = C_g(\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})): \quad \sigma_u^* 1s$$

- Keine Elektronendichte zwischen Kernen
- Nicht bindendes Orbital



Potentielle Energie der Elektronenzustände als Funktion des Kernabstandes. Der Gleichgewichtsabstand liegt bei r_0 = 1,06 Å und die Dissoziationsenergie bei D = **1.8 eV**

Moleküle: Valenzelektronen bilden ein gemeinsames Elektronensystem. Elektronen in abgeschlossenen Schalen bleiben weitgehend unbeeinflusst.

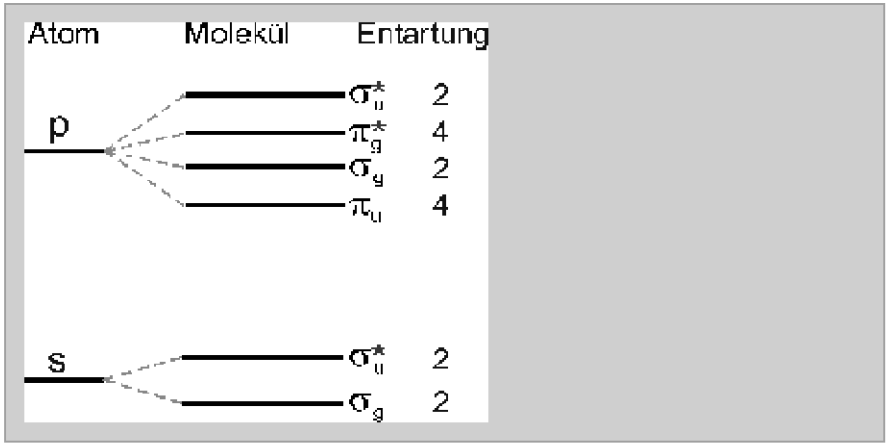


Links: Potential und 1s-Wellenfunktion im Wasserstoffatom. Rechts: Elektron bewegt sich in Potential mit 2 Zentren. Die Wellenfunktion ist die Addition bzw. Subtraktion zweier 1s-Wellenfunktionen der beiden Zentren.

Zusammenfasssung Homonuklearer Moleküle

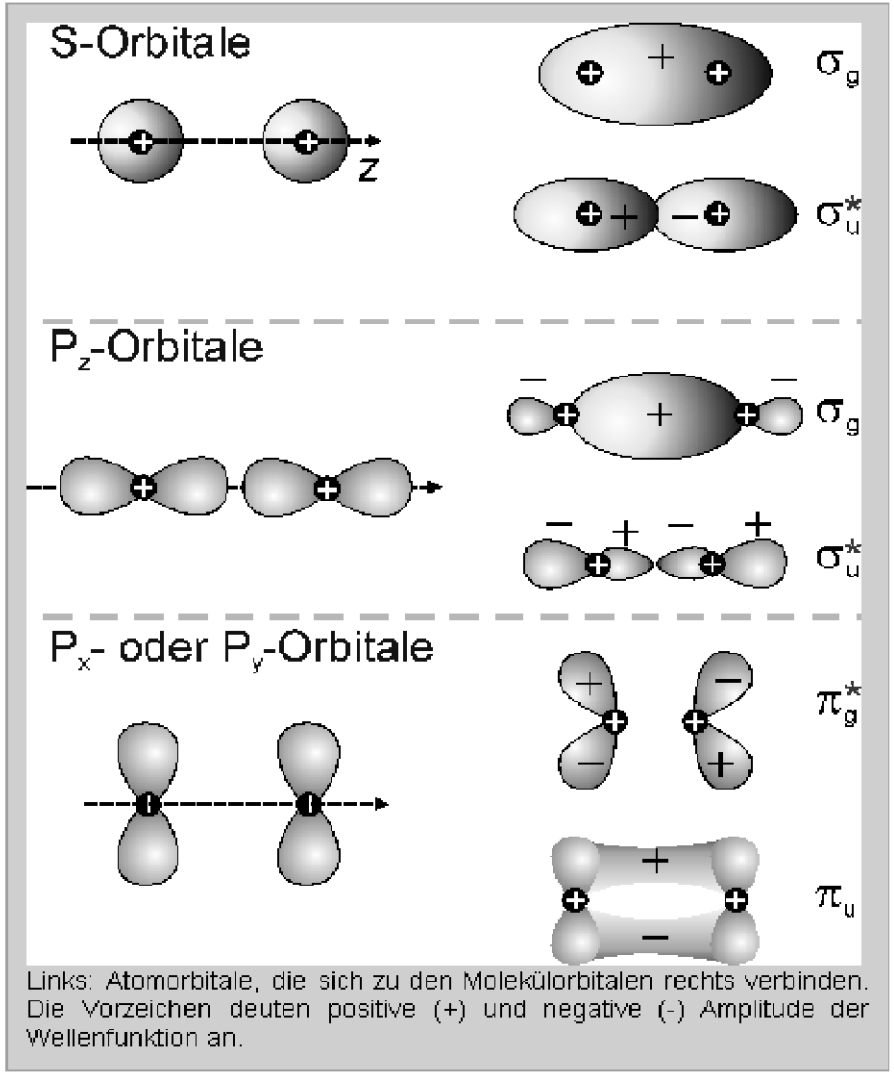
Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

- Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion L_z des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- Es gibt gerade und ungerade Orbitale.
- Notation: $\lambda = |m| = 0, \pm1, \pm2, \pm3\ldots$ ($\sigma,\pi,\delta\ldots$)
- Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- Die Bindung ist kovalent.



Beispiele für kovalente Bindungen(vgl.):

	D(eV)	r_K (A)	p(mC)
H_2	4,5	0,7	0,0
O_2	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1



Links: Atomorbitale, die sich zu den Molekülorbitalen rechts verbinden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

Zum Mitnehmen

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Produkte der Wellenfkt. der Einzelatome (wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Homonukleare Moleküle:
alle Atomorbitale gleich berechtigt