

VL 22

VL 21

21.1. Homonukleare Moleküle

VL 22

22.1. Heteronukleare Moleküle

VL 23

23.1. Molekülschwingungen

Zum Mitnehmen

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

Homonukleare Moleküle:

alle Atomorbitale gleich berechtigt

Heteronukleare Moleküle:

Atomorbitale nicht gleich berechtigt->

Kovalenzbindung

Ionenbindung

v.d. Waals Bindung

Hybridisierung der Atomorbitale

Kugelflächenfunktionen in realen Linearkomb.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$ m $	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	-1, 0, 1	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
2	-2 bis +2	d	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
					$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl l . Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die s -, p - und d -Zustände in kartesischen Koordinaten.

Kugelflächenfunktionen für $l=0,1,2,3$

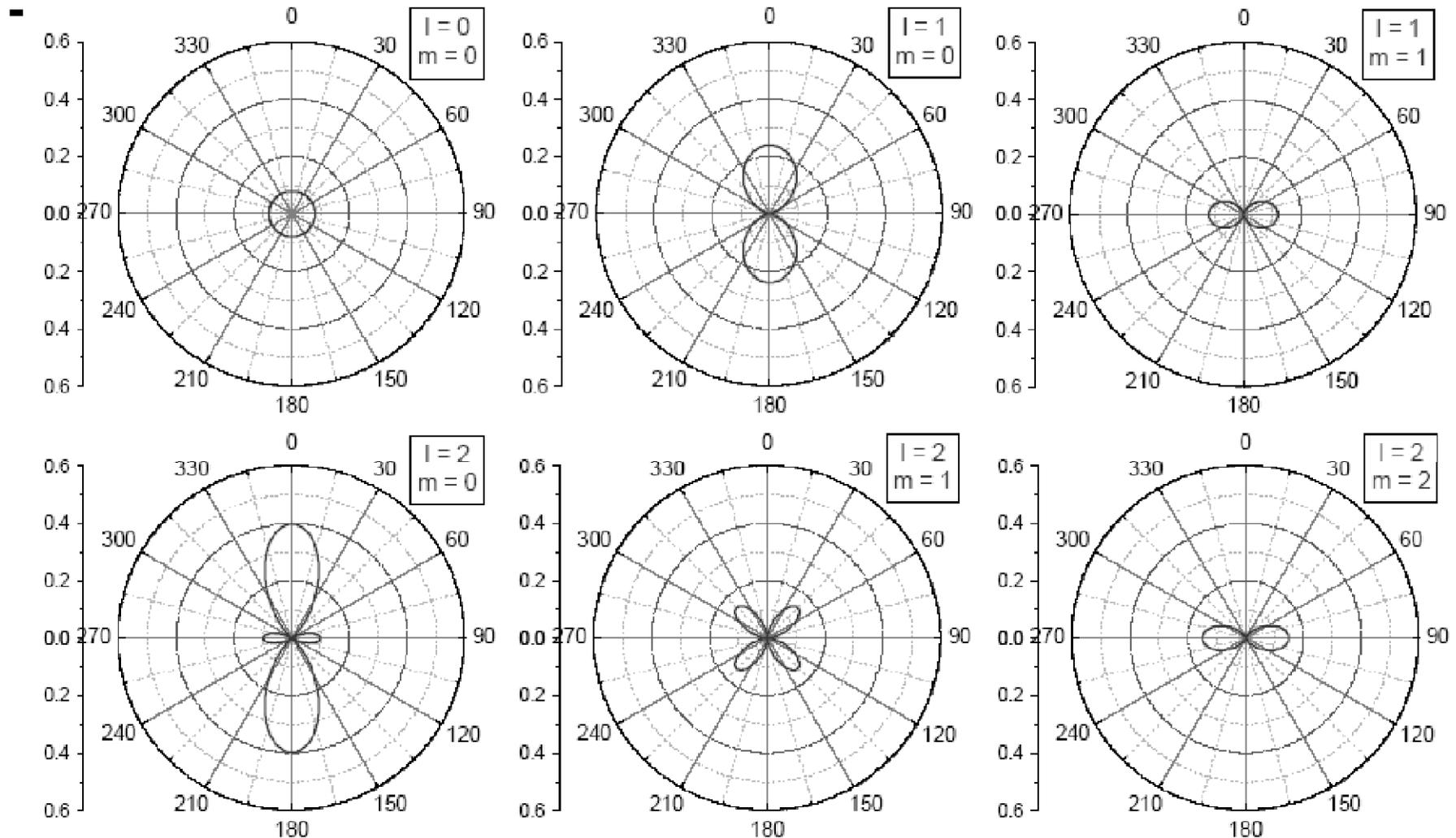


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt $|Y_l^m(\cos \vartheta)|^2$ für die verschiedenen Winkel ϑ an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die z -Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

Zusammenfassung Homonuklearer Moleküle

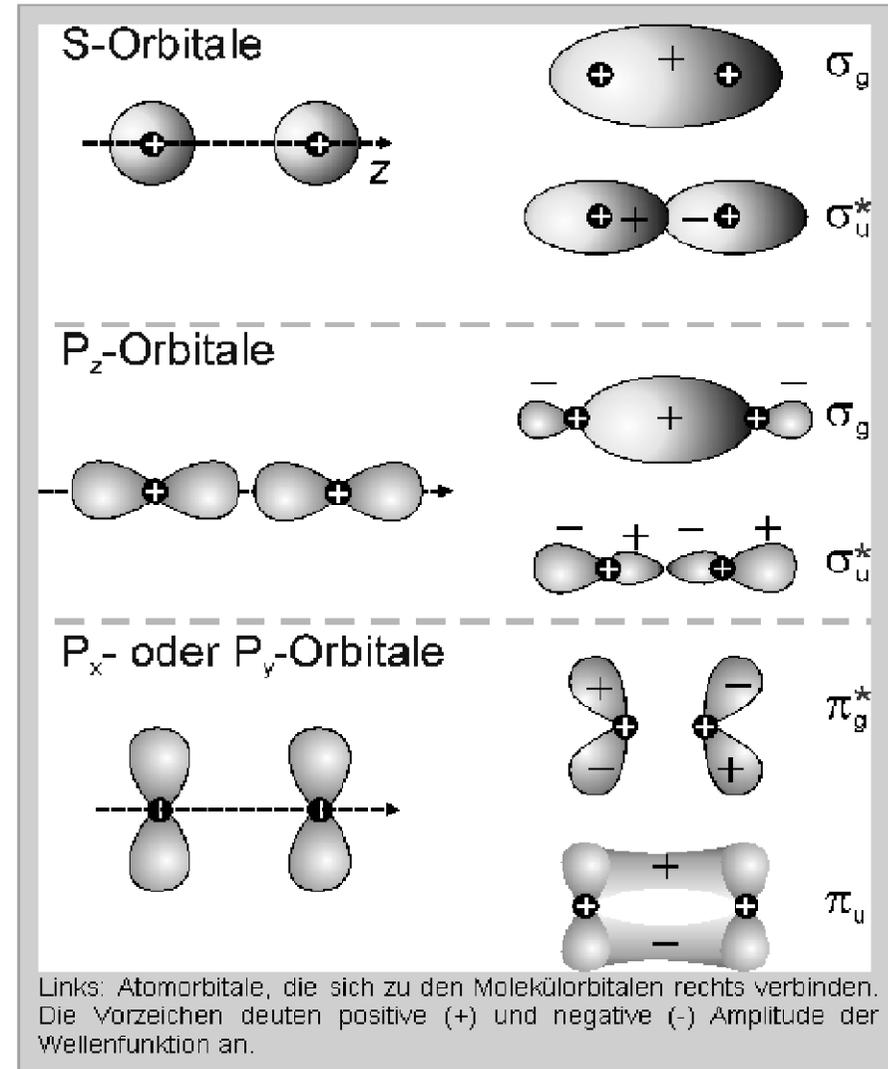
Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

- ▶ Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion L_z des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- ▶ Es gibt gerade und ungerade Orbitale. \Rightarrow
- ▶ Notation: $\lambda = |m| = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ ($\sigma, \pi, \delta \dots$)
- ▶ Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- ▶ Die Bindung ist kovalent.

Atom	Molekül	Entartung
p	σ_u^*	2
	π_g^*	4
	σ_g	2
	π_u	4
s	σ_u^*	2
	σ_g	2

Beispiele für kovalente Bindungen (vgl. \Rightarrow):

	D (eV)	r_K (Å)	p (mC)
H ₂	4,5	0,7	0,0
O ₂	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1



Heteronukleare Moleküle

Unterschied zu Kernen mit unterschiedlichen Ladungen (Z-Werte) unterschiedlich

→Elektronen zum Kern mit dem größten Z gezogen

→keine Symmetrie um 0 mehr.

Beispiel : NaCl : *Na hat 11 Elektronen*
Cl hat 17 Elektronen

Zu kompliziert: Vereinfachung:

1. Bei Elektronen in gefüllten Schalen überwiegt die Anziehung durch den "eigenen" Kern
2. Elektronen mit gepaarten Spin beteiligen sich nicht an der chemischen Bindung
→ es bleiben nur das 3S-Elektron in Na und ein 3p-Elektron in Cl zu berücksichtigen.
Elektronenladung verschoben → elektrisches Dipolmoment

Ionenbindung vs kovalente Bindung

Die verschobene Ladung erzeugt eine anziehende Kraft zwischen den Polen des Dipolmomentes,
d.h zwischen Na^+ und $\text{Cl}^- \Rightarrow$ Ionenbindung.

Im Fall der homonuklearen Bindung mit einer symmetrischen Ladungsverteilung
 \rightarrow "kovalente" Bindung durch elektrischen Austausch

Durch symmetrische Ladungsverteilung muss die molekulare Wellenfunktion folgender Form sein

$$\Psi = \Psi_A + \lambda \Psi_B$$

für Kern A und B.

λ muss so gewählt werden, dass die Bindungsenergie mit der experimentellen Dissoziationsenergie übereinstimmt :

$$\begin{aligned} \lambda = 1 &\rightarrow \textit{kovalente Bindung} \\ \lambda \ll 1 &\rightarrow \textit{Ionenbindung} \quad (\textit{Tabelle 5.2}) \end{aligned}$$

Ionenbindung bei heteronuklearen Molekülen

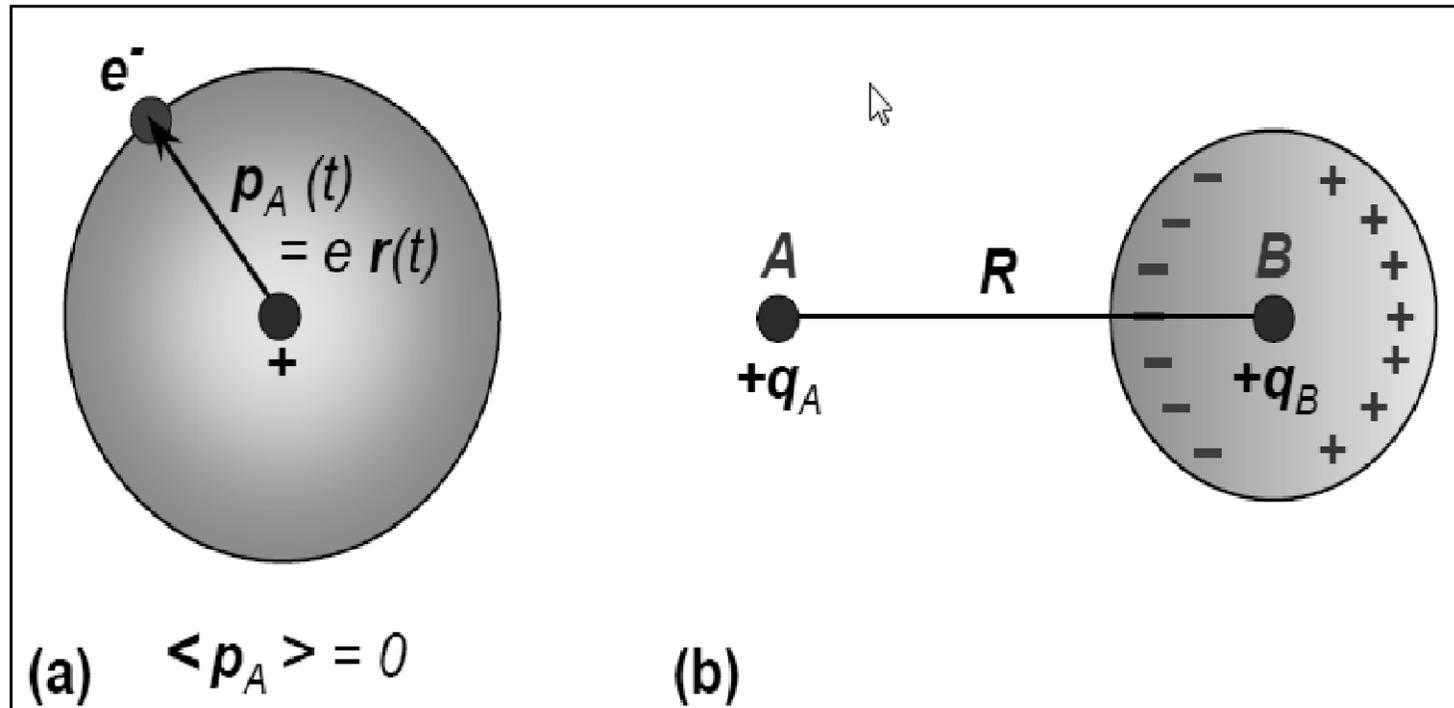


Abbildung 9.15: (a) Momentanes elektrisches Dipolmoment einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. (b) Induziertes Dipolmoment durch Polarisierung der Elektronenhülle.

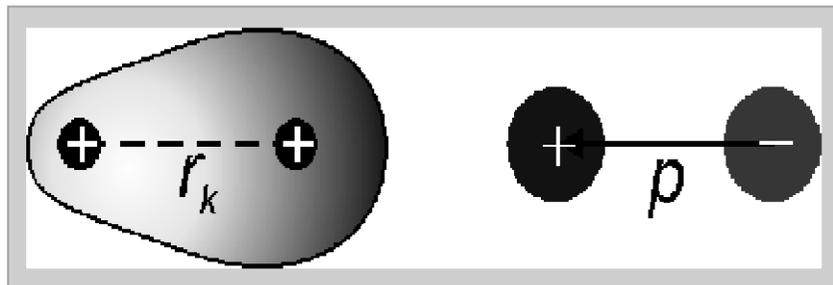
Zusammenfassung Heteronuklearen Moleküle

Bestehen aus ungleichen Atomen

- ▶ Keine räumliche Symmetrie.
- ▶ Keine gerade und ungerade Wellenfunktionen.
- ▶ Auftreten von Ionenbindungen ist möglich.

Ionenbindung

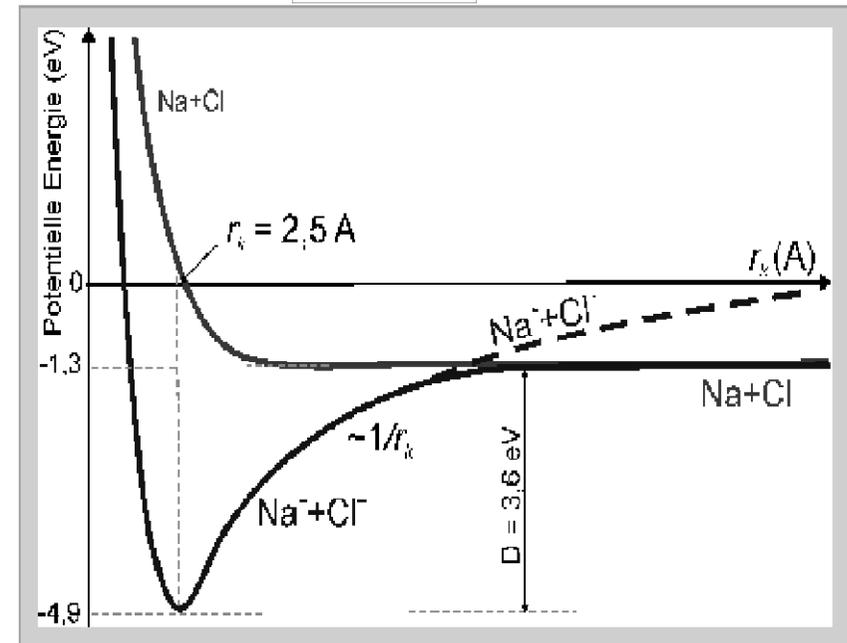
- ▶ Tritt auf, wenn Elektronenverteilung asymmetrisch zu einem Kern hin verlagert ist.
- ▶ Übergang zu zwei Ionen ist leicht möglich.
- ▶ Haben elektrisches Dipolmoment p .
- ▶ Sind meist Verbindungen zwischen Elementen aus 1. bzw. 2. und 2.- bzw. 3.-letzter Spalte des Periodensystems.



$$|p| = 1 \text{ Debye} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Coulomb} \cdot \text{Meter}$$

Beispiel: NaCl bestehend aus

- ▶ Na mit einem 3s-Elektron
- ▶ Cl mit einem **3p-Loch**



Beispiele für Ionenbindungen (vgl. \leftarrow)

	D (eV)	r_K (Å)	p (Debye)
NaCl	3,6	2,5	8,0
HCl	4,4	1,3	1,0

Vielatomige Moleküle

Neues Element gegenüber 2-atomigen Molekülen:
geometrische Anordnung der Kerne und Elektronen

Prinzip: Maximale Bindung für maximale Überlappung der atomaren
Wellenfunktion

Dieses Prinzip bestimmt die Gestalt der Moleküle

Beispiel : H_2O : 10 Elektronen und 3 Kerne

Vielatomige Moleküle

2s und 2p haben unterschiedliche Winkelverteilung, d.h. Elektronen sind nicht gleichberechtigt. Jedoch sind die Energieniveaus fast identisch.

→ Die Orientierung verschiebt sich so lange, bis alle Elektronen gleichberechtigt sind.

→ Die neue “hybridisierte” Wellenfunktion z.B. sp^3 Hybridisierung ist eine Linearkombination von $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2}(s + P_x + P_y + P_z) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2}(s + P_x - P_y - P_z) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}(S - P_x + P_y - P_z) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}(S - P_x - P_y + P_z) \end{aligned} \right\}$$

→ keine wohldefinierten Impulszustände, weil Linearkombination von $l=0$ und $l=1$.

sp Hybridisierung bei linearen Molekülen

Wir sprechen von *sp*-Hybridisierung, wenn sich ein *s*-Orbital nur mit einem *p*-Orbital mischt. Zur Analyse der *sp*-Hybridisierung betrachten wir die beiden Linearkombinationen eines *s*-Orbitals mit dem noch unbesetzten *p_z*-Orbital:

$$\Phi_1 = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) \quad (9.6.4)$$

$$\Phi_2 = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z) \quad (9.6.5)$$

Die Koeffizienten c_i können wir aus den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int |\Phi_i|^2 dV = 1 \quad (9.6.6)$$

$$\int \Phi_i^* \Phi_k dV = \delta_{ik} \quad (9.6.7)$$

bestimmen. Wir erhalten

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z))$$

sp-Hybridisierung->Verschiebung der AW

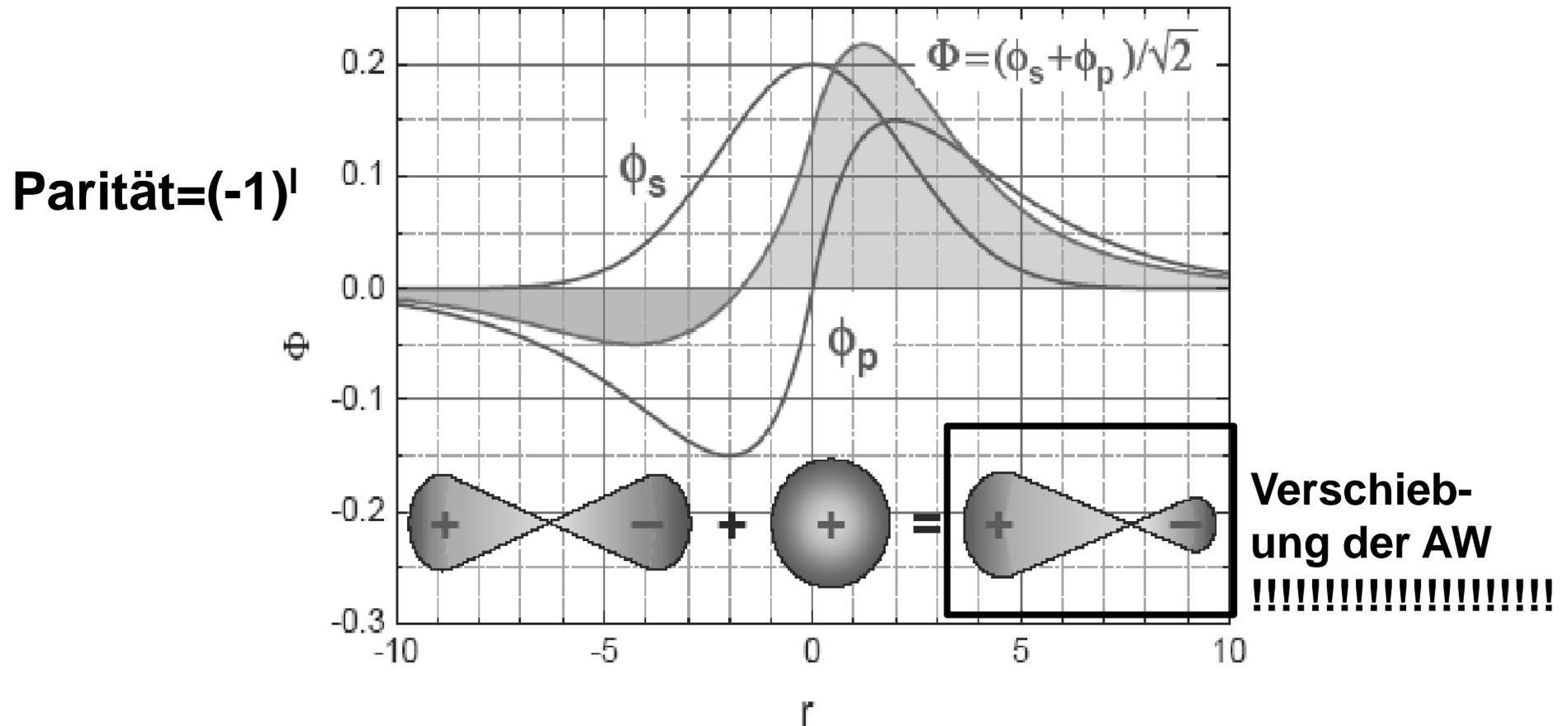


Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von *s*- und *p*-Orbitalen zur Bildung eines *sp*-Hybridorbitals.

sp-Hybridisierung

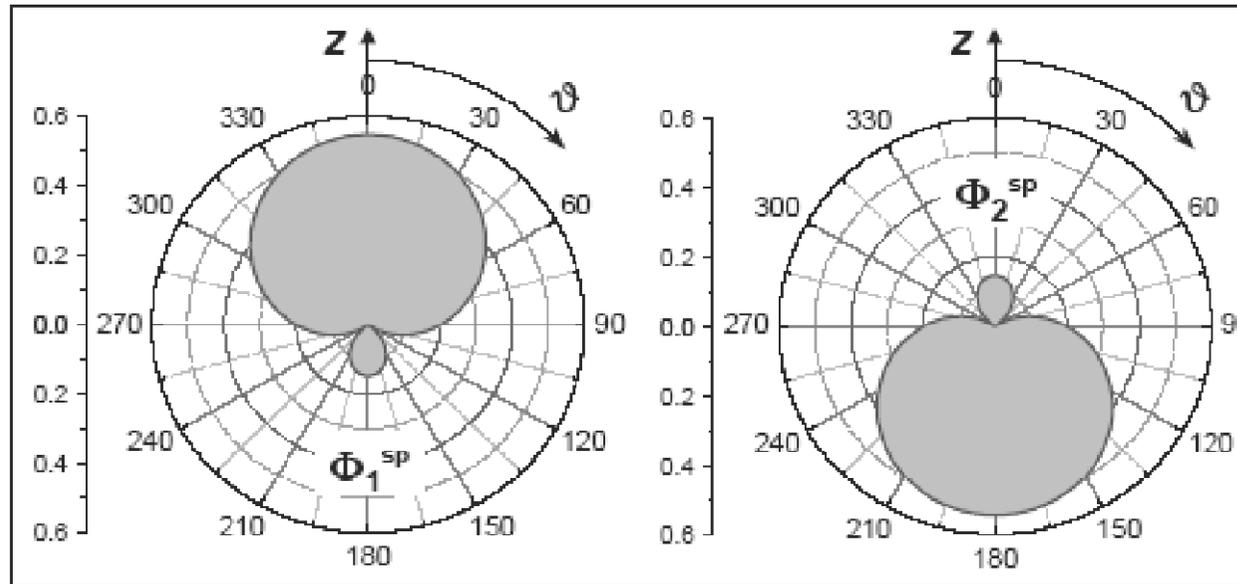


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der sp -Hybridisierung. Der Winkel ϑ wird gegen die z -Achse gemessen.

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z))$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} (1 \pm \sqrt{3} \cos \vartheta)$$

sp-Hybridisierung->lineare Moleküle

Durch die *sp*-Hybridisierung erhalten wir also zwei entgegengesetzt orientierte Bindungen, die zu einem linearen Molekül führen. Bei einem Kohlenstoffatom sind zusätzlich zu den beiden *sp*-Hybridorbitalen noch die $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale vorhanden, so dass das Kohlenstoffatom insgesamt vier freie Bindungen hat. Geht das Kohlenstoffatom eine Bindung mit zwei anderen Atomen ein (z.B. in CO_2), so wird bei einer *sp*-Hybridisierung der Überlapp mit den Atomorbitalen für die beiden entgegengesetzten Richtungen am größten. Wir erhalten somit ein lineares $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Molekül.

sp² Hybridisierung

Für manche Verbindungen des Kohlenstoffatoms mit anderen Atomen ist es günstiger, wenn das *s*- und die beiden *p*-Elektronen eine räumliche Verteilung haben, die durch eine Linearkombination eines *s*-Orbitals und zweier *p*-Orbitale entsteht. Wir sprechen dann von einer *sp*²-Hybridisierung, bei der wir drei Hybridorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale $\phi(s)$, $\phi(p_x)$ und $\phi(p_y)$ bilden. Analog zur *sp*-Hybridisierung erhalten wir unter Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen die drei Orbitalfunktionen

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(s) + \sqrt{2}\phi(p_x) \right)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right)$$

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\cos\varphi \right)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi + \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi \right)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi - \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi \right)$$

Winkelverteilung bei sp^2 Hybridisierung

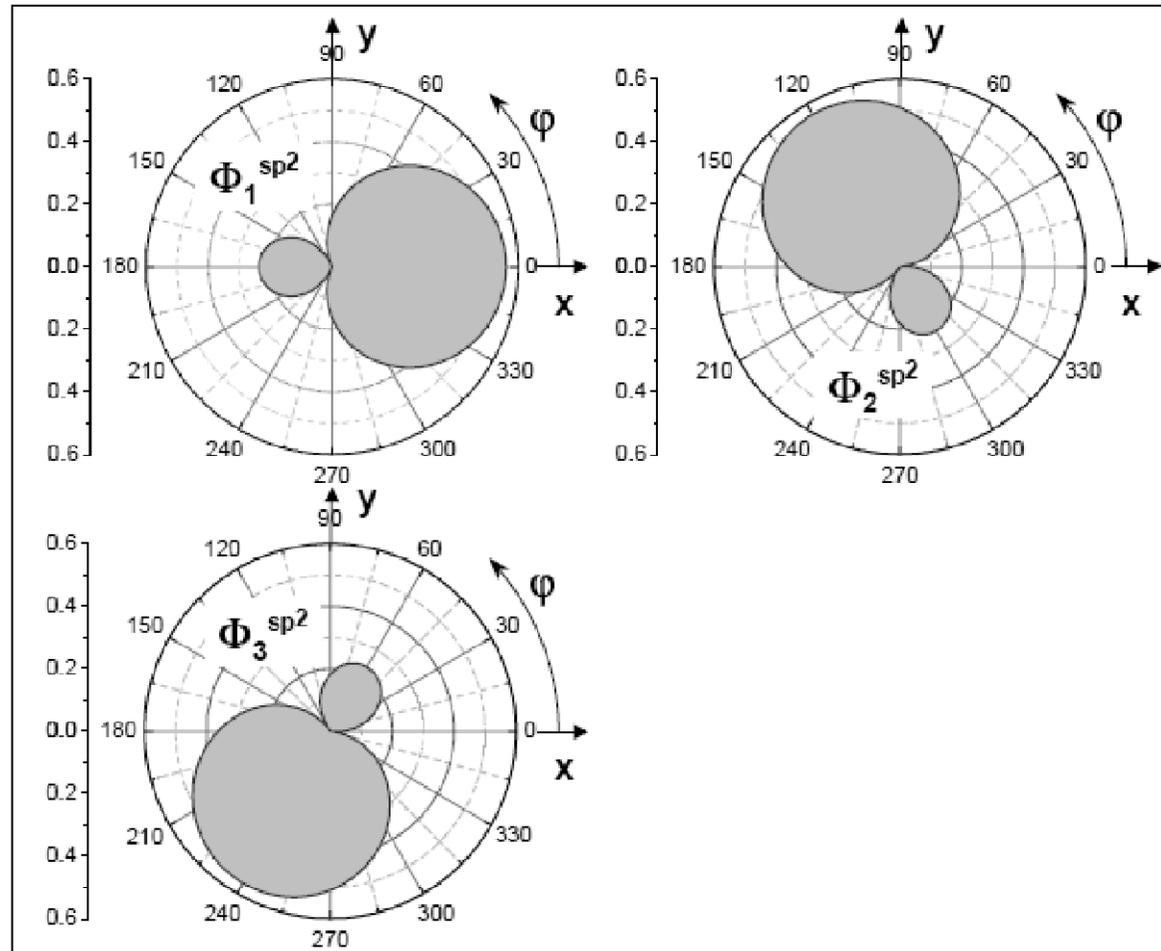


Abbildung 9.21: Polardarstellung der Orbitale der sp^2 -Hybridisierung. Der Winkel φ wird gegen die x -Achse gemessen.

sp³ Hybridisierung

Ganz analog zur sp - und sp^2 -Hybridisierung lässt sich die sp^3 -Hybridisierung behandeln, die z.B. beim Methanmolekül CH₄ vorliegt. Im Falle einer sp^3 -Hybridisierung mischen wir das s -Orbital mit allen 3 p -Orbitalen. Die daraus entstehenden normierten und orthogonalen Hybridorbitale sind

$$\Phi_1^{sp^3} = \frac{1}{2} \left(\phi(s) + \sqrt{3}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.18)$$

$$\Phi_2^{sp^3} = \frac{1}{2} \left(\phi(s) + \sqrt{\frac{8}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.19)$$

$$\Phi_3^{sp^3} = \frac{1}{2} \left(\phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) + \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.20)$$

$$\Phi_4^{sp^3} = \frac{1}{2} \left(\phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.21)$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Winkelanteile ein, so erhalten wir für die 4 sp^3 -Hybridorbitale Maxima, die in den Ecken eines Tetraeders liegen. Der Tetraederwinkel θ beträgt 109,47° (siehe Abb. 9.22b).

sp^3 Hybridisierung

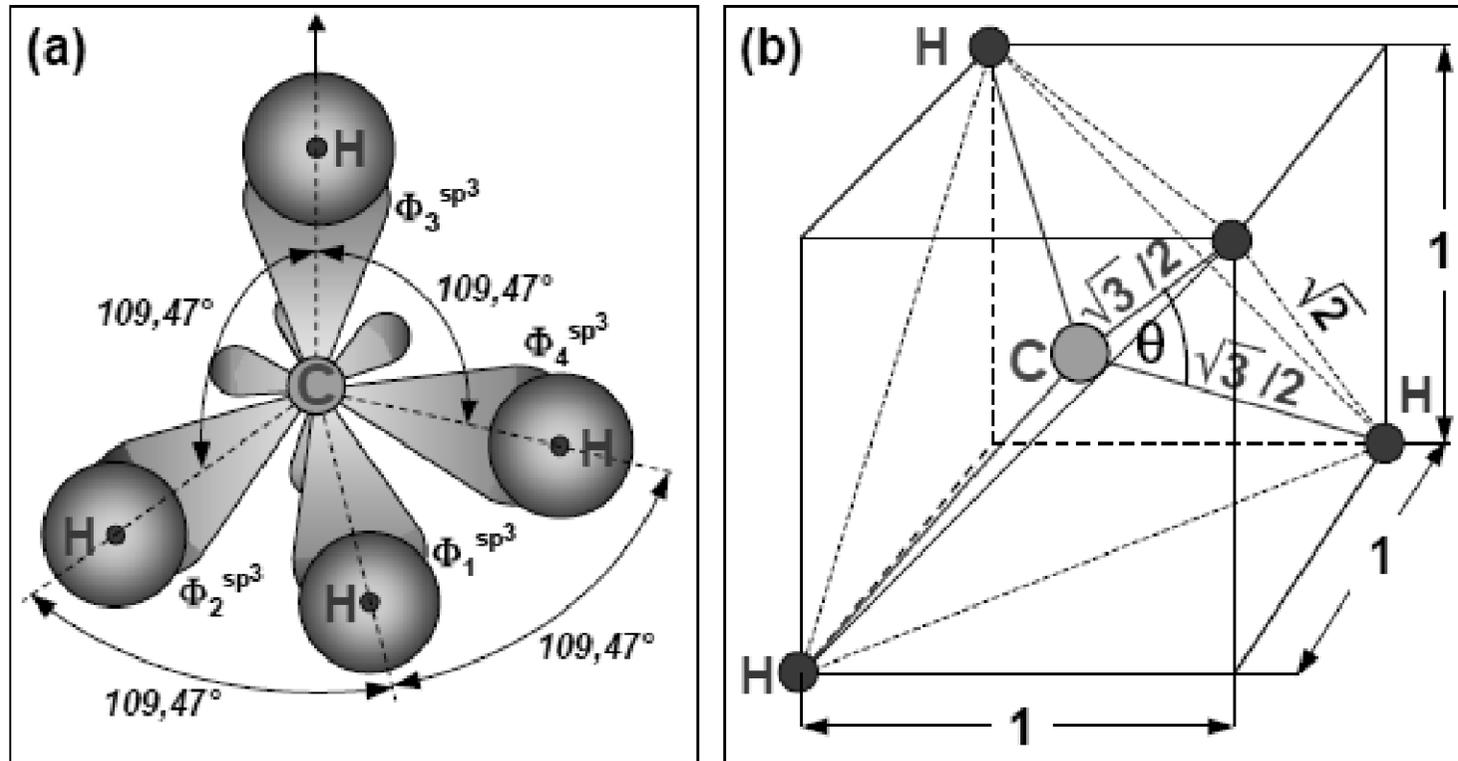
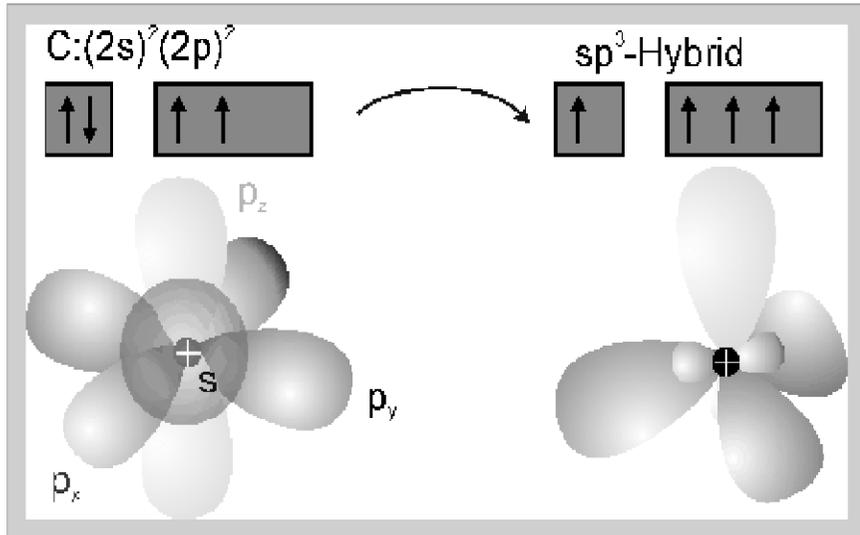


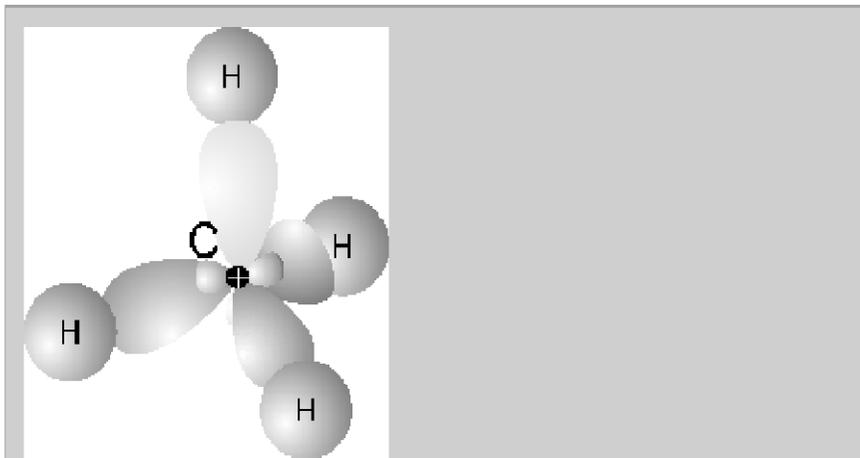
Abbildung 9.22: (a) Orientierung der vier sp^3 -Hybridorbitale bei der Bindung im CH_4 -Molekül. (b) Die aus der sp^3 -Hybridisierung resultierende Tetraederstruktur.

sp^3 -Hybridwellenfunktion

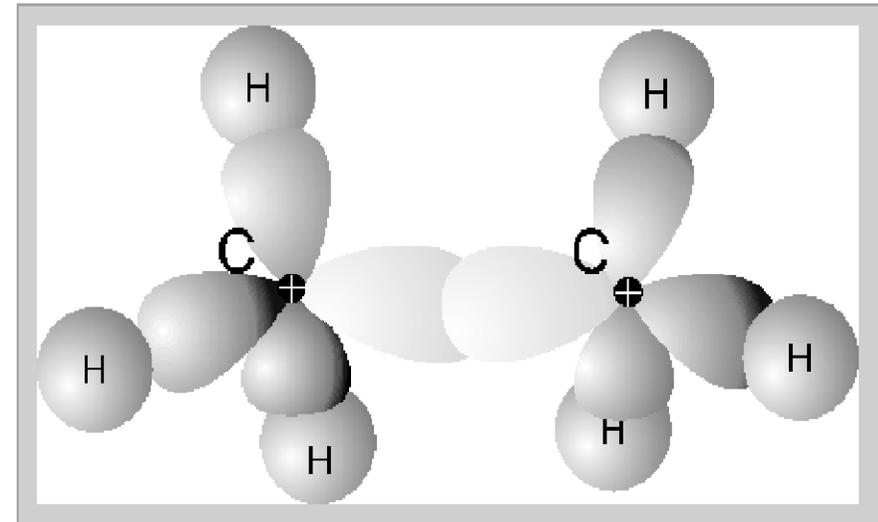
Hybridisierung von einem s- und drei p-Orbitalen bei Kontakt z.B. mit vier H-Atomen.



Beispiel: Methan (CH_4)



Beispiel: Äthan (C_2H_6)



In beiden Fällen liegen 4 σ -Bindungen vor.

Hybridtyp vs Geometrie

Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
sp	2	linear	C_2H_2
sp^2	3	eben, 120°	C_2H_4
sp^3	4	tetraedrisch	CH_4
sp^2d	4	eben, quadratisch	XeF_4
sp^3d	5	dreiseitige Doppelpyramide	SF_4
sp^3d^2	6	Oktaeder	SF_6

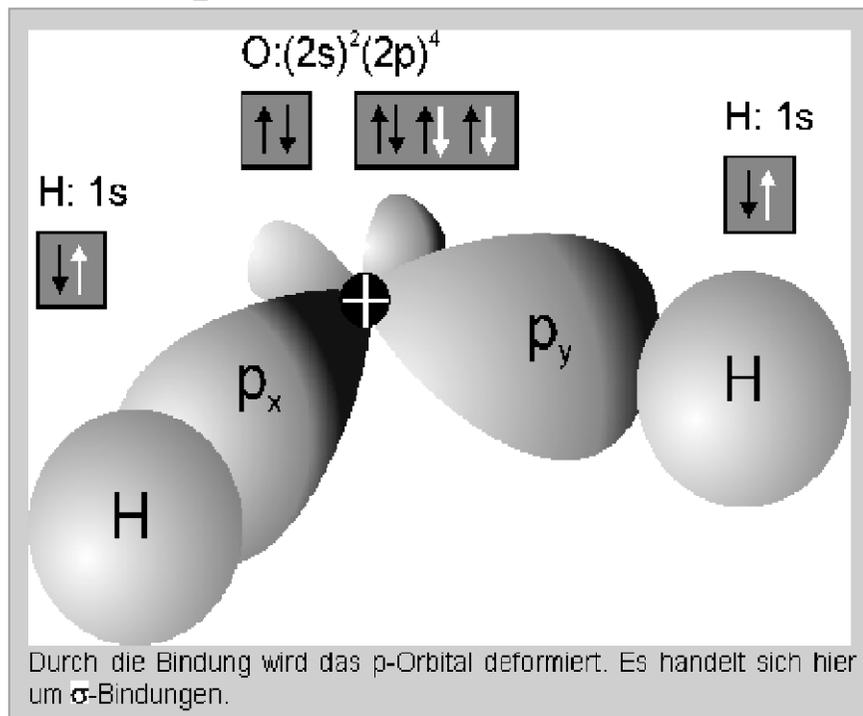
Tabelle 9.1: Hybridisierungstypen, Anzahl der Hybridorbitale und resultierende Molekülgeometrie.

Zusammenfassung vielatomiger Moleküle

Wichtige Eigenschaften:

- ▶ Molekulare Symmetrie
- ▶ Geometrische Anordnung
- ▶ Bindung durch überlappende nicht voll besetzte Orbitale

Beispiel: H_2O (Wasser)



Eigenschaften:

- ▶ 2 σ -Bindungen
- ▶ Öffnungswinkel: $104,5^\circ$
- ▶ Dipolmoment: $p = 6 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

Beispiel: NH_3 (Amoniak)

Eigenschaften:

- ▶ 3 σ -Bindungen
- ▶ Pyramidenform mit Öffnungswinkel von 107°
- ▶ Dipolmoment: $p = 5 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

Molekülorbitale des Wassermoleküls mit und ohne Hybridisierung

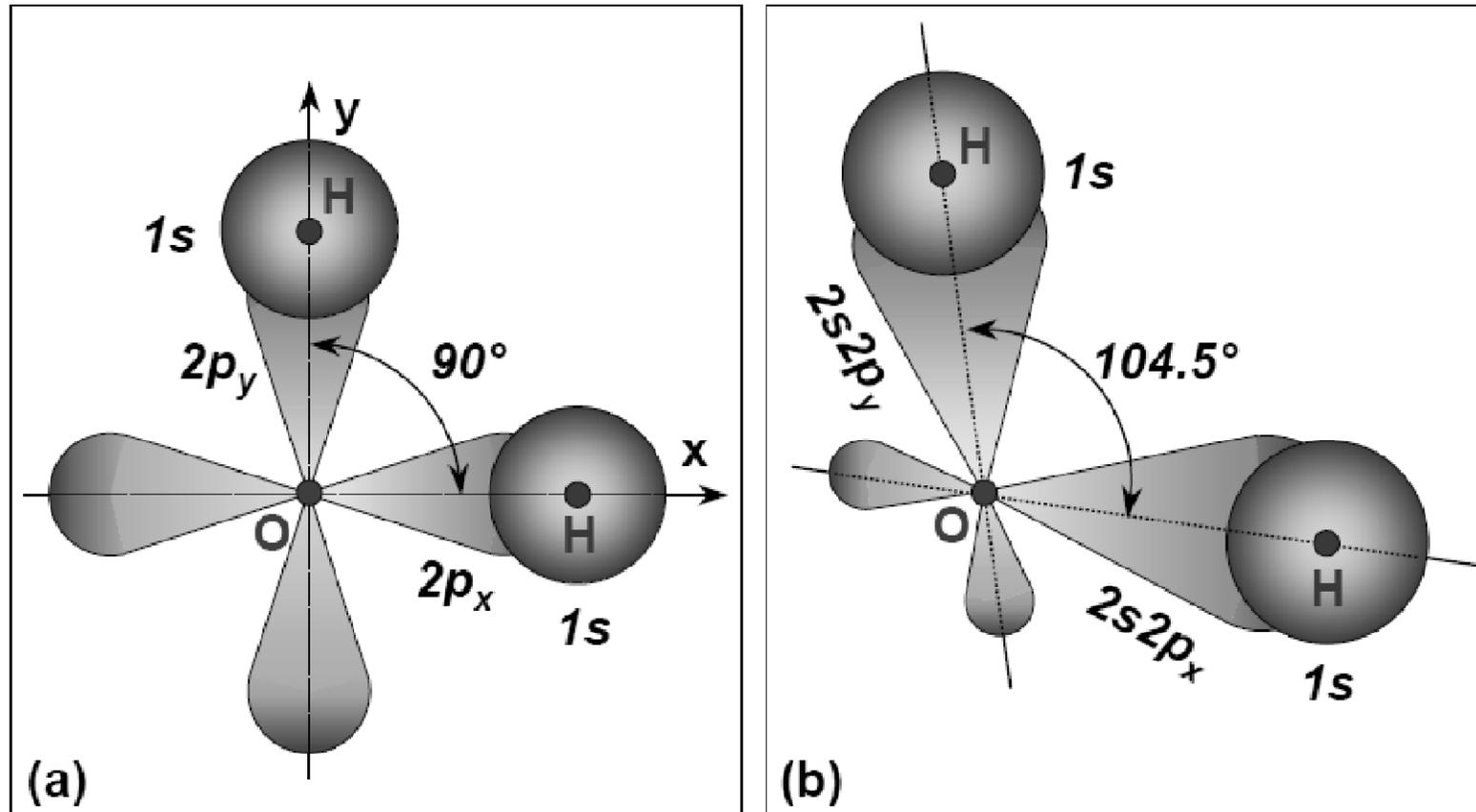
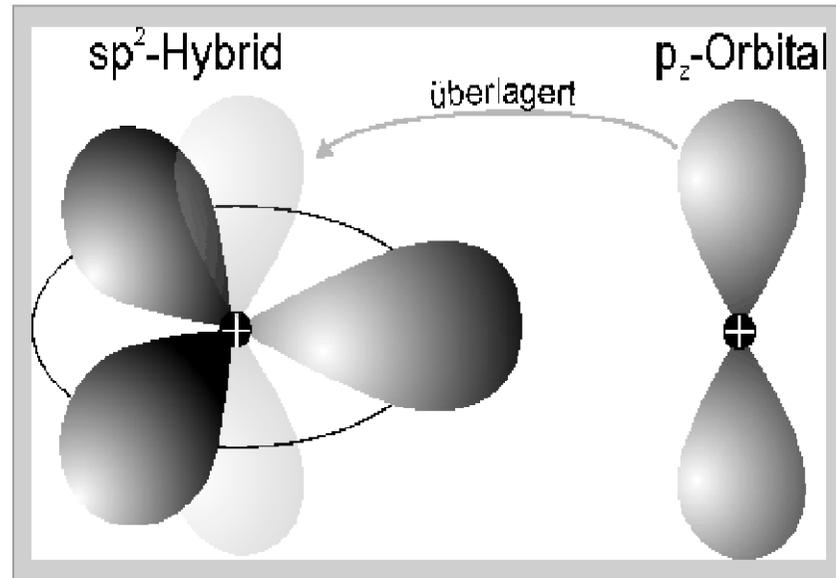


Abbildung 9.18: (a) Bindung zwischen den $1s$ -Orbitalen der H-Atome und den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms ohne Hybridisierung. (b) Bildung des Wassermoleküls mit hybridisierten Orbitalen.

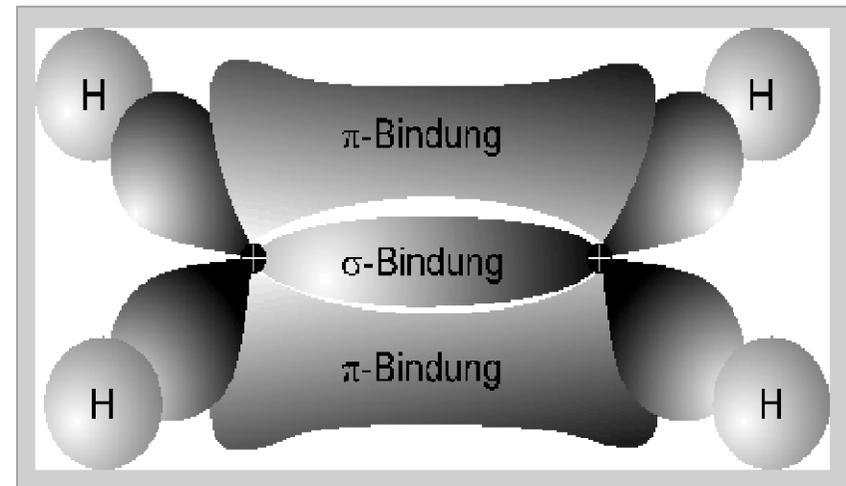
Weitere Hybridwellenfkt.

sp^2 -Hybridwellenfunktion besteht von einem s- und zwei p-Orbitalen. Überlagert ist das p_z -Orbital.



- ▶ sp^2 -Orbitale liegen in einer Fläche
- ▶ Schließen Winkel von 120° ein
- ▶ Ein Elektron besetzt p-Orbital

Beispiel: Aethylen ($H_2C=CH_2$)



Doppelbindung aus

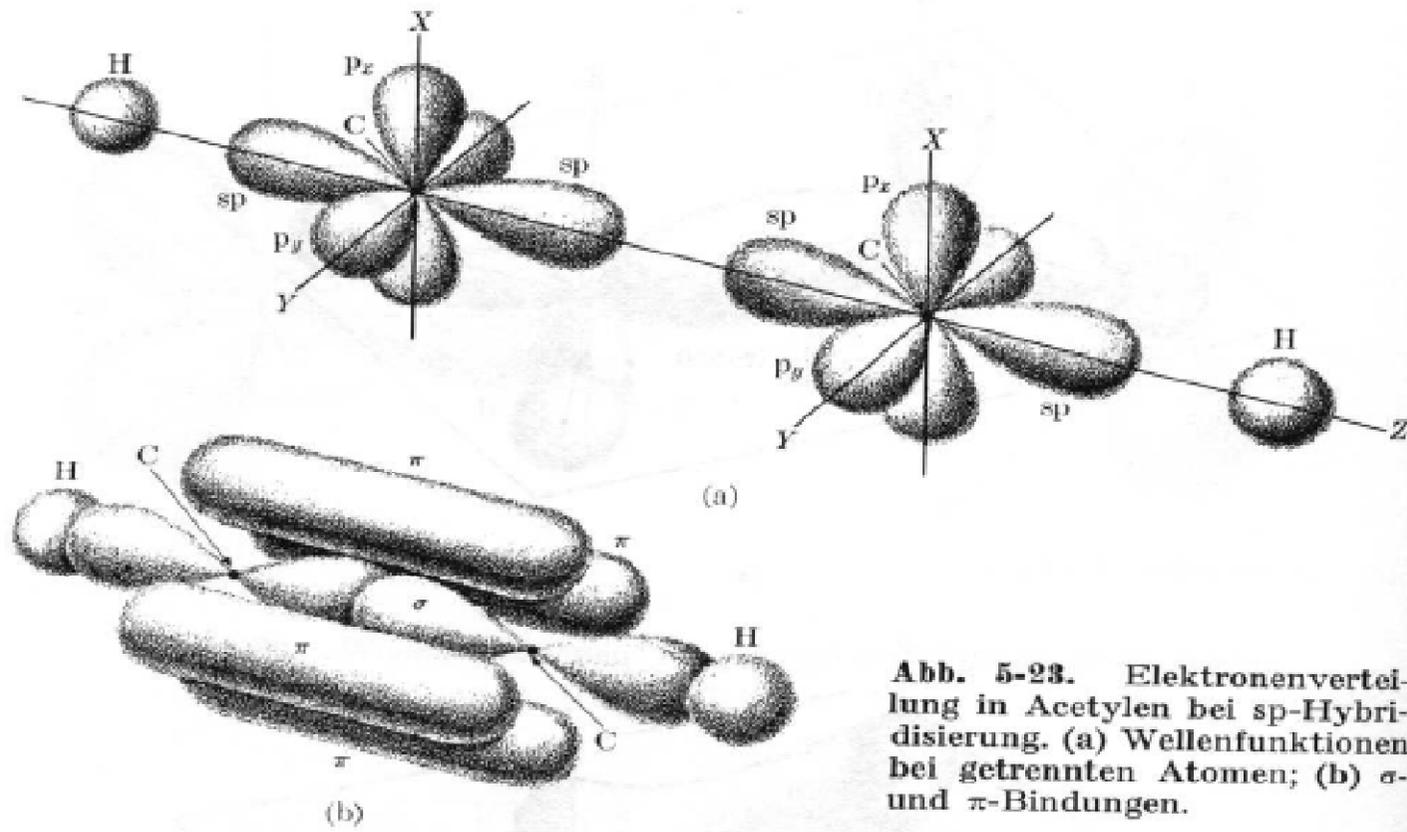
- ▶ einer π -Bindung aus p_z -Orbital
- ▶ σ -Bindung aus sp^2 -Orbital.
- ▶ Molekül ist starr gegen Verdrerhung der Atome.

Weiterhin gibt es die sp -Hybridwellenfunktion bestehend aus einem s- und einem p-Orbital.

Beispiel: Acetylen ($HC\equiv CH$) mit 3-fach-Bindung

- ▶ aus 2 π -Bindungen aus p-Orbitalen
- ▶ und 1 σ -Bindung aus 1s-Orbitalen.

Acetylen Wellenfkt. mit und ohne Hybridisierung

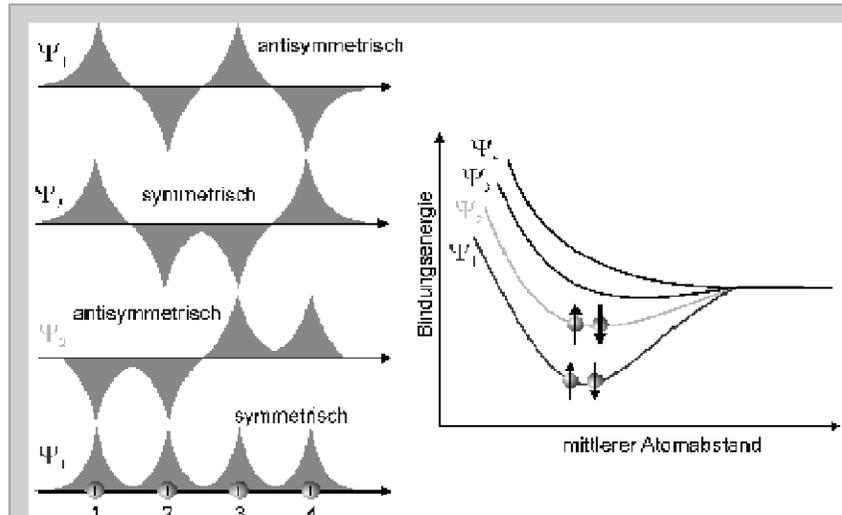


$\text{HC} \equiv \text{CH}$ Acetylen; 3 Bindungen zwischen C - Atomen : $sp + P_x + P_y$;
das H-Atom ist an die verbleibende sp -Wellenfunktion gebunden¹⁴.

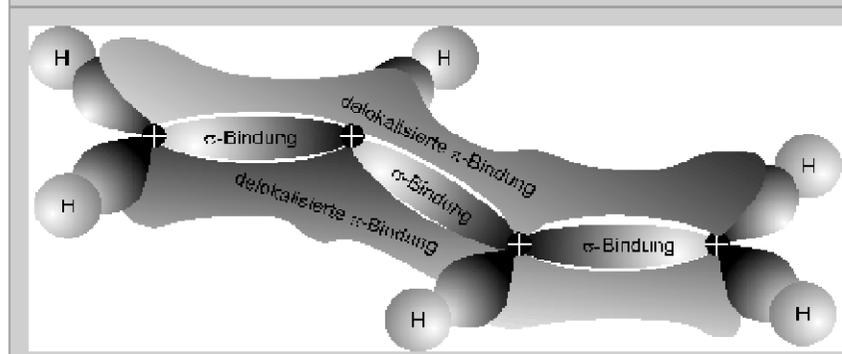
Konjugierte Moleküle

π -Bindungen bilden über viele Atome hinweg gemeinsame (delokalisierte) Molekülorbitale.

Beispiel: Butadien (C_4H_6)



Links: aus den 4 p-Orbitalen kann man 2 symmetrische und 2 antisymmetrische Molekülorbitale bauen. Ψ_1 ist für alle Atome bindend, Ψ_2 nicht für 2-3. Rechts: dazugehörige Bindungsenergien.

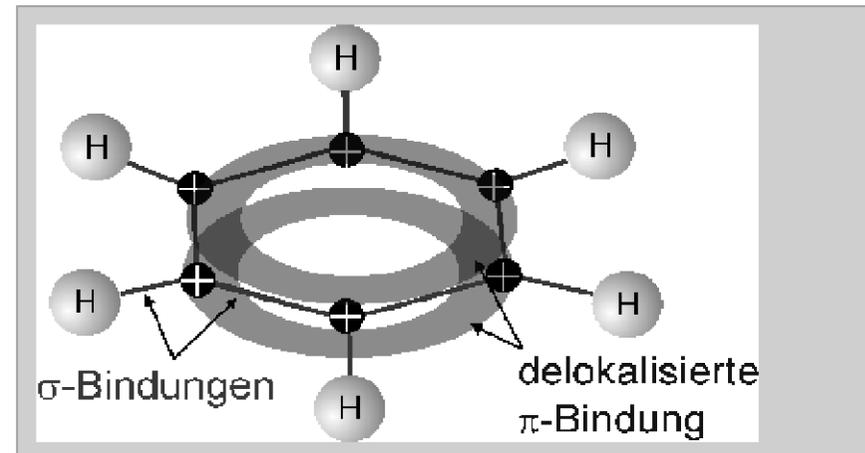


Bindungen im Butadien:

- σ -Bindungen über sp^2 -Hybriden.
- π -Bindung mit 4 delokalisierten Elektronen.

4 Elektronen in dem π -Orbital können sich entlang der Kette frei bewegen => gute Polarisierbarkeit.

Beispiel: Benzol (C_6H_6)



Bindungen im Benzol:

- σ -Bindungen aus sp^2 -Hybriden.
- π -Bindung mit 6 delokalisierten Elektronen

6 Elektronen in dem π -Orbital können sich im Ring frei bewegen => starker Diamagnetismus.

Zusammenfassung

- Die Potenzialkurve $E(R)$ eines zweiatomigen Einelektronen-Moleküls gibt die Summe der mittleren kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ des Elektrons, seiner mittleren potentiellen Energie und der Kernabstoßung als Funktion des Kernabstandes an. Besitzt $E(R)$ ein Minimum, so ist das Molekül in diesem Zustand stabil (bindender Zustand). Fällt $E(R)$ mit wachsendem R monoton ab, so dissoziiert der Zustand.
- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen und die Potenzialkurve $E(R)$ näherungsweise durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen bestimmen: LCAO-Methode.

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

- Das Vielelektronen-Molekül kann näherungsweise mit der Molekülorbital-Näherung oder der Heitler-London-Näherung beschrieben werden. Erstere überbewertet den ionischen Anteil der Molekülbindung, während letztere den kovalenten Anteil überbewertet.

In einer verbesserten Näherung kann das Molekülorbital $\Psi^{s,MO}$ durch eine Wichtung des ionischen und kovalenten Anteils erzielt werden:

I

$$\Psi^{s,MO} = (\lambda) \Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 - \lambda) \Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

Van-der-Waals-Kräfte

Auch bei Edelgasen gibt es Kräfte, die notwendigerweise nicht auf Ionen- oder kovalente Bindung beruhen. Diese entstehen durch Dipolwechselwirkungen, wenn die Moleküle sehr dicht beieinander sind ($\propto 1/r^6$):

wenn durch Fluktuationen der Elektronbewegungen zufällig ein Dipol entsteht und ein benachbartes Molekül entweder polarisierbar ist oder einen Dipolmoment besitzt, entsteht eine Anziehung (Van-der-Waals-Wechselwirkungen, benannt nach dem niederländischen Physiker Johannes Diderik van der Waals (1837–1923)).

Alle *Van-der-Waals-Kräfte* sind im Vergleich zur Atombindung und Ionenbindung schwache Kräfte, wobei die Induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-Kräfte im Allgemeinen dominieren. Beispielsweise nehmen die *Van-der-Waals-Kräfte* von HCl bis HI zu, obwohl das Dipolmoment abnimmt.

Zum Mitnehmen

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

Homonukleare Moleküle:

alle Atomorbitale gleich berechtigt

Heteronukleare Moleküle:

Atomorbitale nicht gleich berechtigt->

Kovalenzbindung

Ionenbindung

van der Waals Bindung

Hybridisierung der Atomorbitale