Karlsruhe Institute of Technology

4. Moleküle und Festkörper

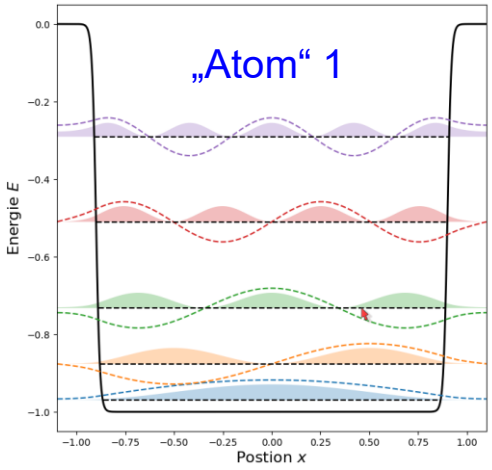
Prof. David Hunger

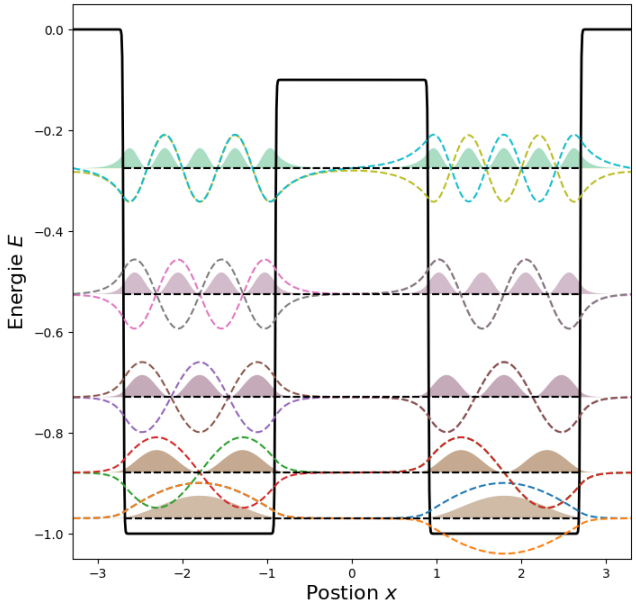
Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

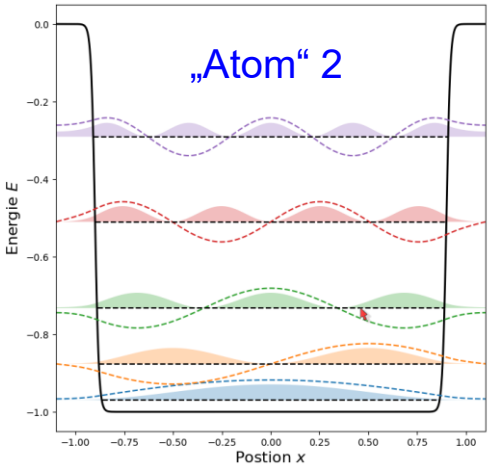
4.2. Chemische Bindung

Wellenfunktion in endlichem Potentialtopf

Was passiert, wenn man
zwei Atome zusammen bringt?



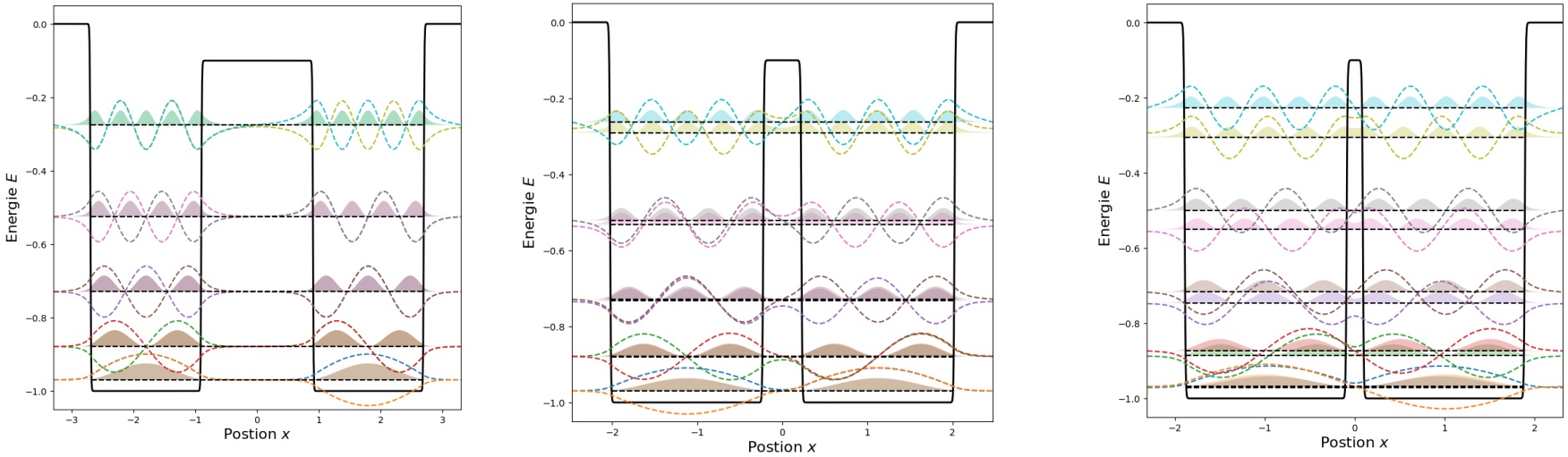




numerische Lösung
der S-Gl. für das
Doppelpotential

Wellenfunktion in endlichem Potentialtopf

sukzessive Annäherung

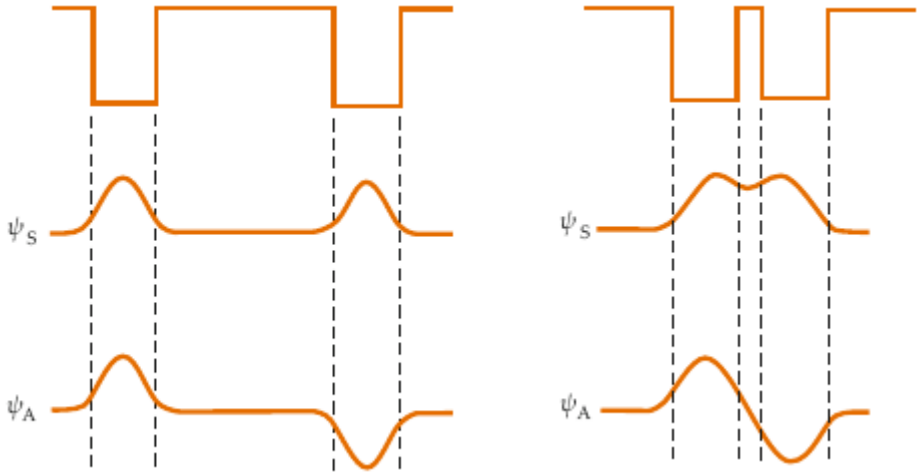


Beobachtung

- Wellenfunktionen erst der angeregten, dann auch der niedrigen Zustände beginnen zu überlappen
- Aufspaltung der Energieniveaus
- Symmetrische & antisymmetrische Wellenfunktionen
- Symmetrische Wellenfunktionen haben niedrigere Energie

Kovalente Bindung

- Simulationsexperiment zeigt Verhalten der kovalenten Bindung



weit auseinander liegende Kästen

Wellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein

Naheliegende Kästen

– Wellenfunktionen überlappen

– die symmetrische hat eine hohe, die antisymmetrische eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen

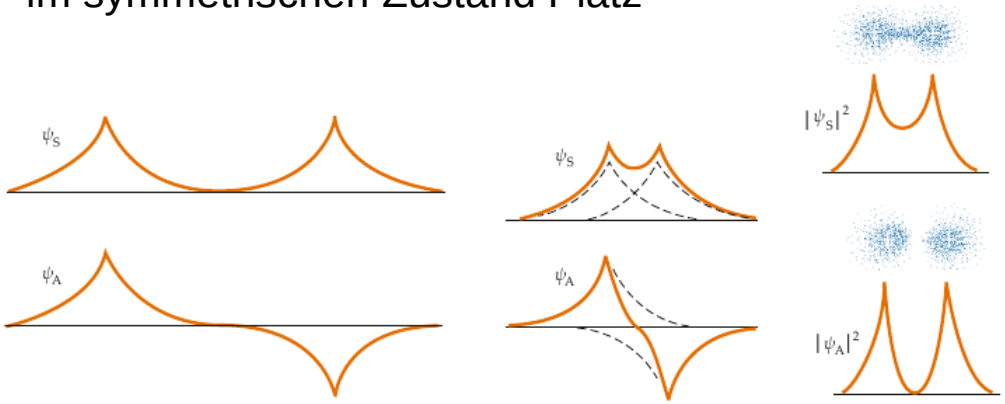
– die mittlere Krümmung (2. Ableitung ≙ Impuls) der anti-symmetrischen Wellenfunktion ist größer.

→ Potentielle und kinetische Energie und damit auch die Gesamtenergie der Lösungen unterscheiden sich !

Kovalente Bindung

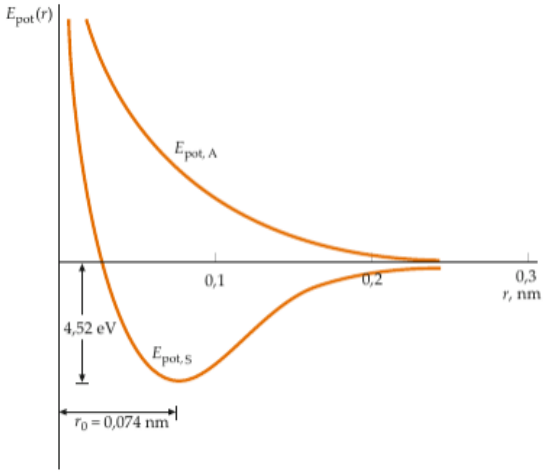
Beispiel Wasserstoff

- Jedes Wasserstoff Atom trägt ein Elektron bei
- Bei antisymmetrischer Spinfunktion finden beide Elektronen im symmetrischen Zustand Platz



Tipler, Physik

Abstandsabhängigkeit
der Energie von 2 H Atomen



- Symmetrische Wellenfunktion: Ladungsdichte zwischen Protonen hoch

  → abstoßende Protonenladung wird teilweise abgeschirmt
- Antisymmetrische Wellenfunktion: Ladungsdichte zwischen den Protonen gering, keine Abschirmung

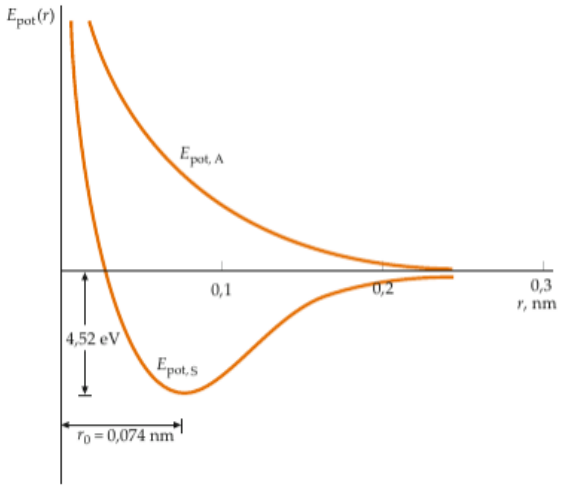
Kovalente Bindung

Beispiel Helium

- Jedes Helium Atom trägt zwei Elektronen bei
- Pauli Prinzip: Besetzung sowohl der symmetrischen als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen

  → keine Netto Energieabsenkung

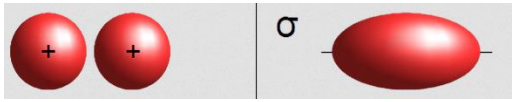
  → es gibt keine Helium Moleküle



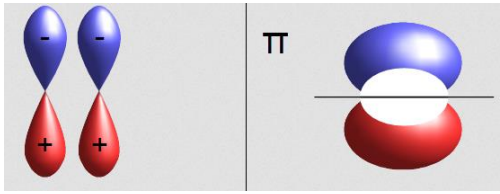
(rein) kovalente Bindungen treten zwischen gleichen Atomsorten auf, wenn es genügend Zustände für antisymmetrische Spin-Konfigurationen gibt.

Kovalente Bindung

- Kovalente Bindung aus zwei Elektronen aus s-Orbitalen: σ **−Bindung**

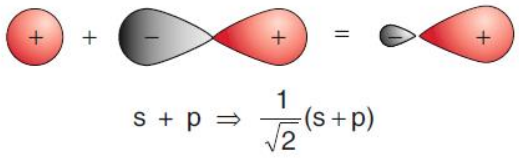


- Kovalente Bindung aus zwei Elektronen aus p-Orbitalen: π **−Bindung**



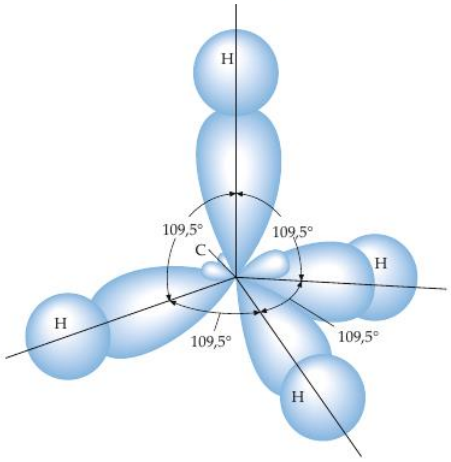
Besonderheit beim Kohlenstoff (C)

- Grundzustand: $1s^2 2s^2 2p^2$ → 2-fache π −Bindung
- Angeregter Zustand: $1s^2 2s^1 2p^3$
- es kann günstiger sein, ein Elektron anzuregen und eine weitere Bindung einzugehen
  → es stehen ggf 4 Elektronen für Bindungen zur Verfügung



- 4 Linearkombinationen der Wellenfunktionen $\psi_{2s}, \psi_{2px}, \psi_{2py}, \psi_{2pz}$ führen zu **Hybrid-Orbitalen** mit gleicher Energie, gerichteter Charakter

- sp^3 −Hybridisierung bei vierwertigem Kohlenstoff



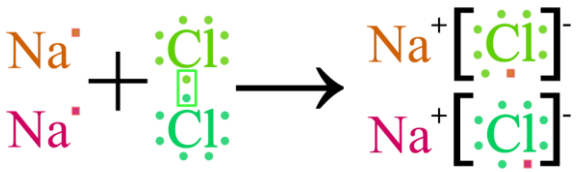
Methan-Molekül

Ionenbindung

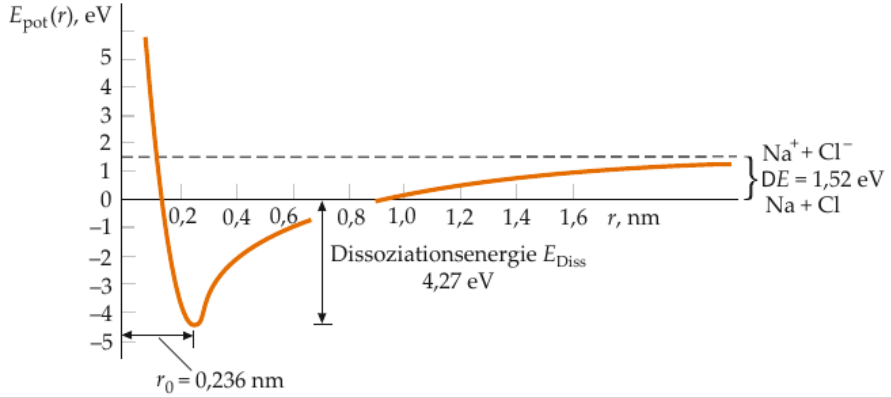
- Bindung zwischen Alkalimetall (einzelnes „Leuchtelektron“) und Halogen (ein Elektron fehlt zur vollen Schale)
- energetisch günstig: Alkalimetall ionisiert, Elektron bindet an Halogen

Beispiel: Kochsalz – NaCl

- Ionisierungsenergie Na 5.14 eV
- Elektronenaffinität Cl -3.62 eV
- Differenz 1.52 eV



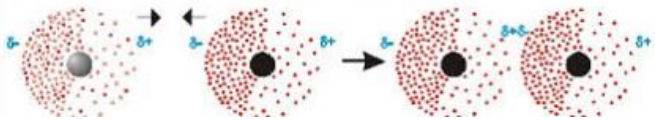
- Coulomb Anziehung: bei Abstand 0.95nm gerade 1.52 eV
- Bei kleineren Abständen entsteht gebundener Zustand Na^+Cl^-
- Bei sehr kleinen Abständen überlappen innere Orbitale
- Pauli Prinzip: Elektronen müssten in höhere Niveaus ausweichen → Abstoßung



Weitere Bindungsformen

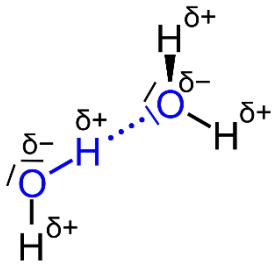
Van der Waals Kräfte

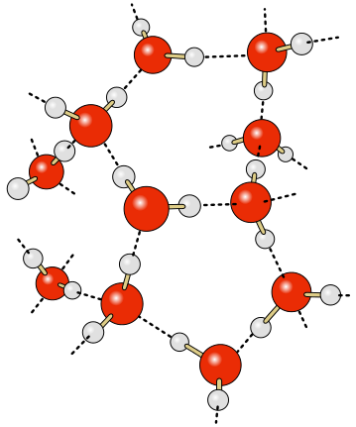
- induzierte oder permanente elektrische Dipolmomente
- führen zu Kondensation von Materie zu festen Körpern



Wasserstoff-Brückenbindung

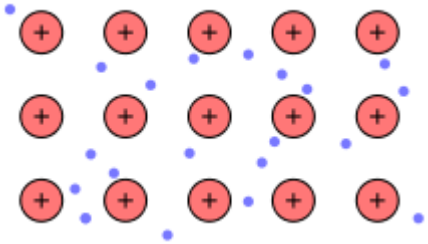
- H+-Ion als Bindeglied zwischen Atomen & Molekülen





Metallische Bindung

- Elektronen aus äußeren Schalen bewegen sich als Gas zwischen den positiven Metallionen
- Ionen in Raumgitter gebunden

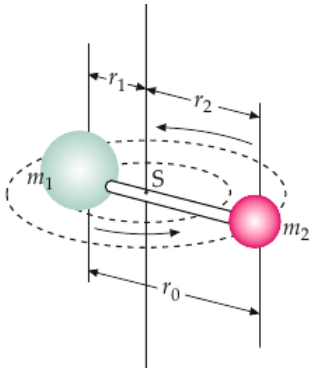


Molekulare Energieniveaus und Spektren

Rotationsanregung

- Klassisch: $E_{rot} = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$
- Quantenmechanisch: Drehimpuls quantisiert: $L^2 = J(J+1)\hbar^2$

$$E_{rot} = J(J+1)B,\ B = \frac{\hbar^2}{2I}$$ charakteristische Rotationsenergie

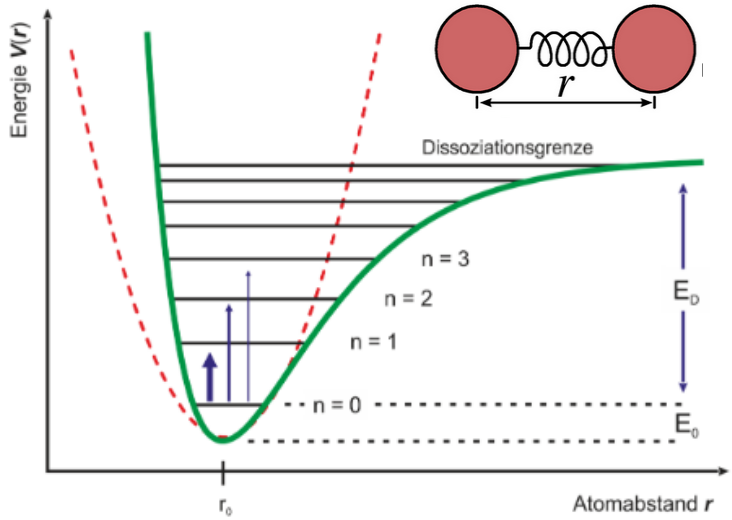


Vibrationsanregung

- Approximation: Harmonischer Oszillator

$$E_{vib} = \hbar\omega_{vib}\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

$$\omega_{vib} = \sqrt{k/\mu}$$ μ reduzierte Masse



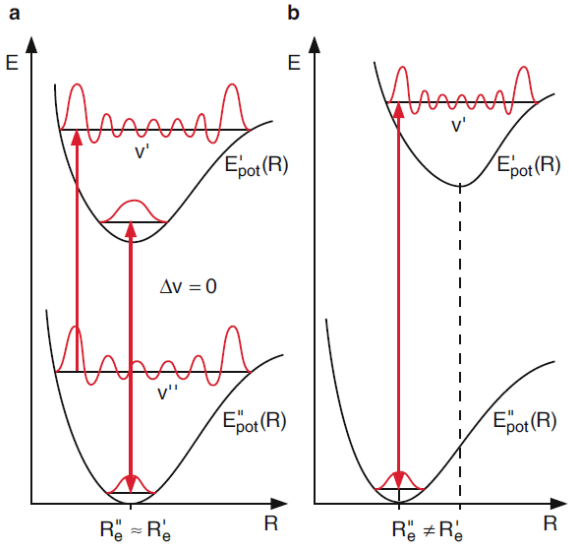
Molekulare Spektren

Elektronische Übergänge

- Unterschiedliche Gleichgewichtspositionen für Kerne in Grund- & angeregtem Zustand
- Elektron- & Kernwellenfunktion separierbar

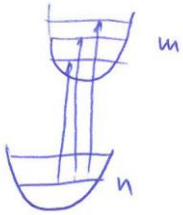
$$|\psi\rangle = |\phi\rangle|\chi\rangle$$

el. Vibrationszustand



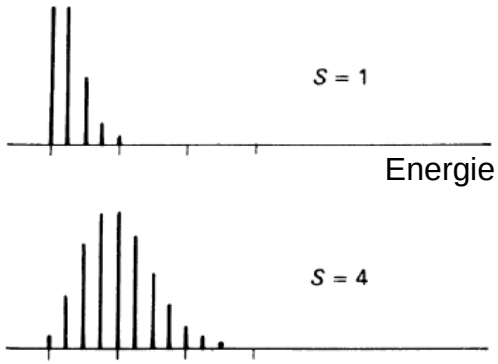
Übergangsstärke $W_{n,m} \sim \left|\langle \phi_e \chi_e(m) | \hat{\mu} | \phi_g \chi_g(n) \rangle\right|^2$

$$W_{n,m} \sim \mu_{eg}^2 \left|\langle \chi_e(m) | \chi_g(0) \rangle\right|^2$$

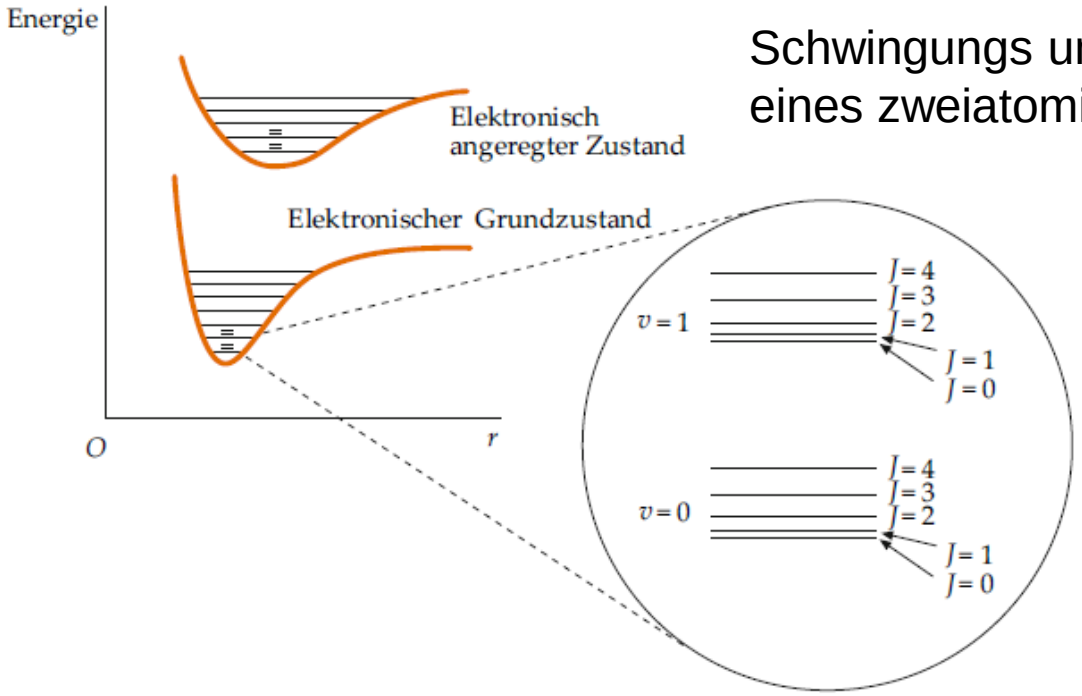


Franck-Condon Faktor

= Überlapp zwischen vibronischen Wellenfunktionen



Molekulare Spektren



Schwingungs und Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls

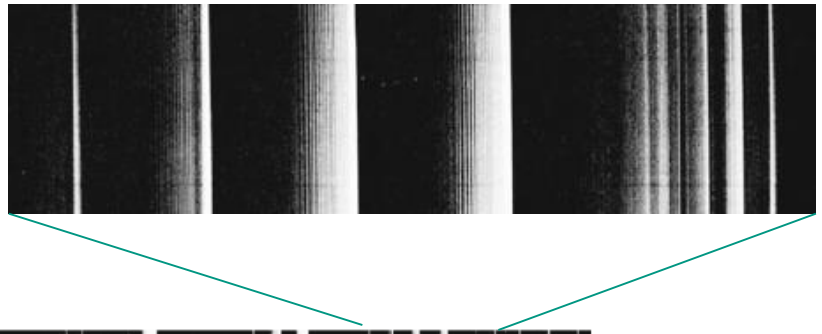
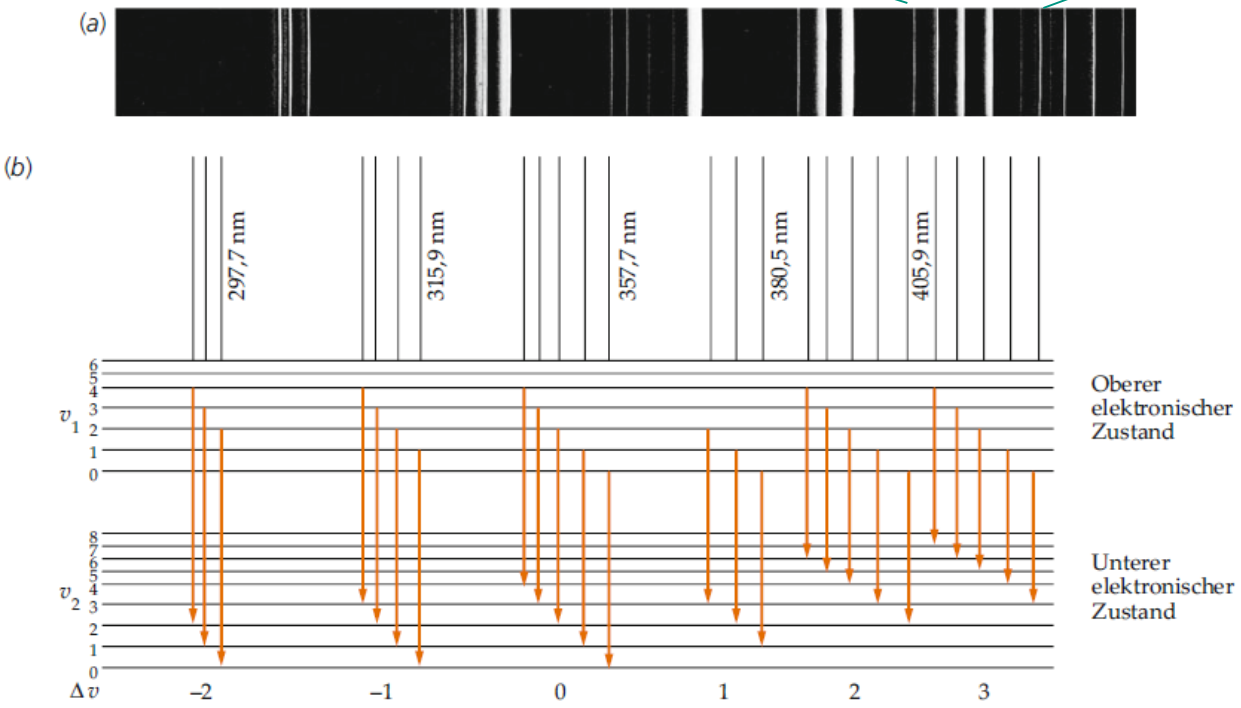
typische Größenordnung: $\hbar\omega_{vib} \sim 0.1\ eV$

~10 mal größer als $k_B T$ (0.026eV bei 300K)

~100 mal größer als typische Rotationsenergien

Molekulare Spektren

Unterstruktur von Rotationsübergängen

Spektrum von H_2

- Vibrationsübergänge
- feinere Rotations Unterstruktur