

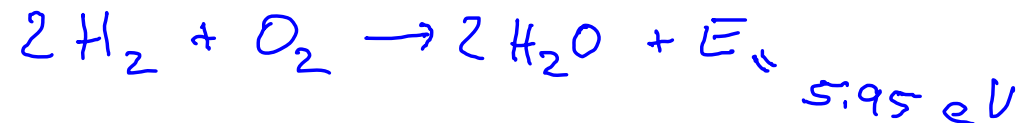
## 13. Moleküle

- Nur eine kleine Anzahl von Elementen kommt natürlich in Form von einzelnen Atomen vor.
- Die meisten Elemente liegen in gebundener Form als einzelne Moleküle, in Flüssigkeiten oder in Festkörpern vor.
- Es stellt sich die Frage wie einzelne Atome Moleküle, Flüssigkeiten oder Festkörper formen.
- Die Quantentheorie der Atome liefert die Antworten.

### 13.1 Bindung in Molekülen

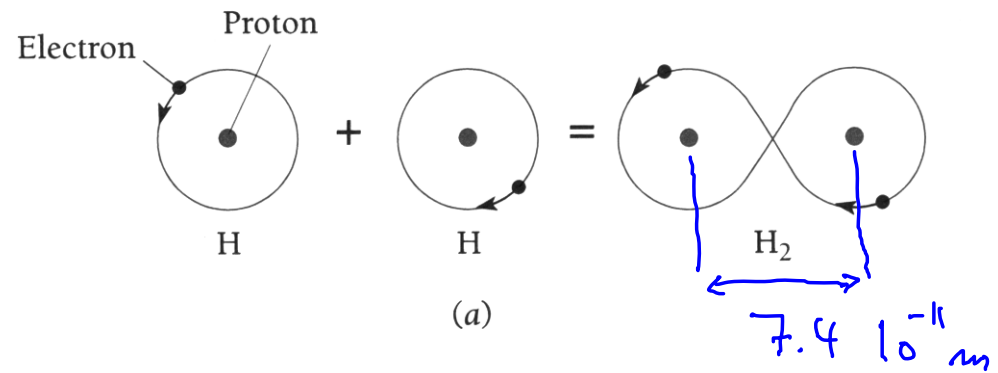
qualitative Beobachtungen:

- Moleküle treten mit spezifischer Zusammensetzung auf.
- Moleküle verhalten sich wie individuelle Teilchen.
- Bei stabilen Molekülen wird die Gesamtenergie des Systems bei der Bildung des Moleküls aus einzelnen Atomen abgesenkt. Dies ist eine Voraussetzung für die Bildung von Molekülen.
  - Beispiel: Energiebilanz bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff



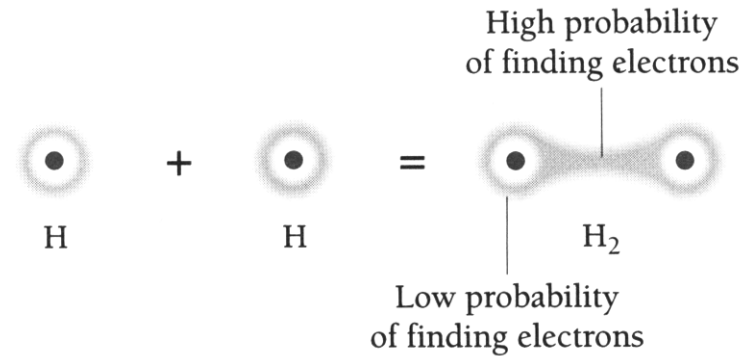
## 13.2 Die kovalente Bindung

- Zwischen zwei Atomen, die ein Molekül bilden, wirkt eine anziehende Kraft, die durch Elektronen vermittelt wird welche sich mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen den beiden Atomen aufhalten.



- Die anziehende Kraft ist für einen Bereich von interatomaren Abständen grösser als die abstoßende Kraft zwischen den positiv geladenen Kernen.

- In diesem Fall bilden sich sogenannte kovalente Bindungen aus Elektronen, die gemeinsam an beide Atome gebunden sind.



Beispiel:

- Bindungsenergie des Wasserstoff-Moleküls  $H_2$  beträgt 4.5 eV



- vergleiche mit der Ionisierungsenergie von 13.6 eV eines einzelnen Wasserstoff-Atoms

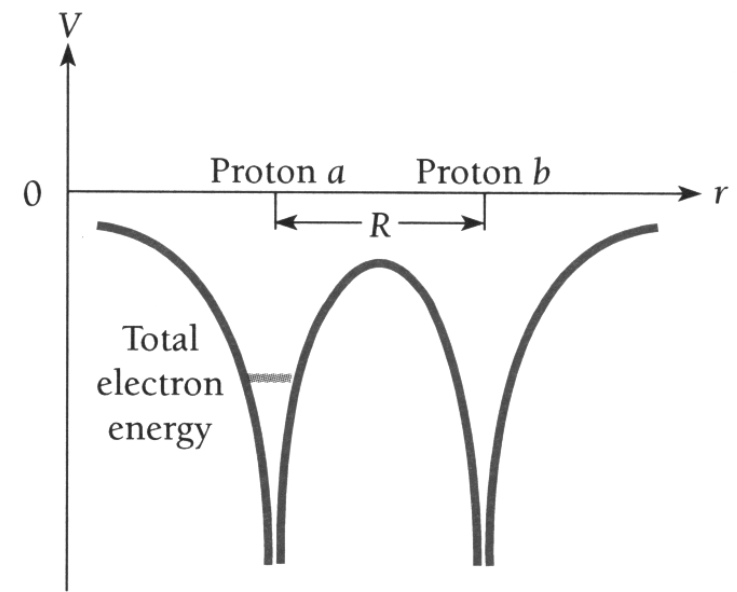


- Bindungsenergien kovalenter Moleküle sind typischerweise kleiner als die Ionisierungsenergien der einzelnen Atome.

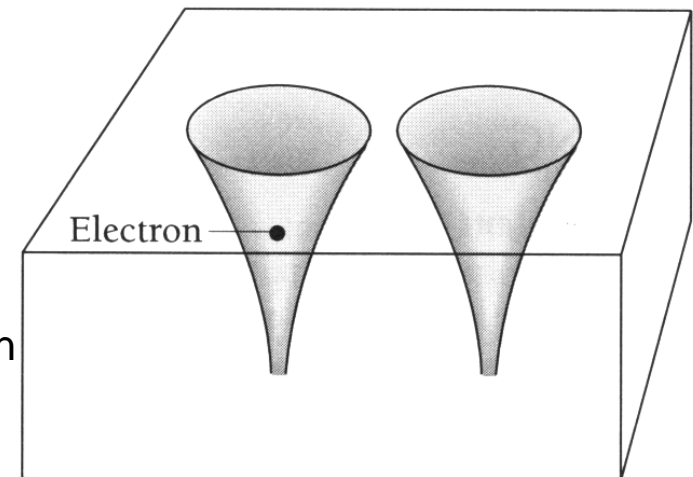
- Bindungen werden nicht gebildet, wenn das Pauli-Prinzip verbietet, dass Elektronen sich in einem gemeinsamen Quantenzustand aufhalten oder wenn das Pauli-Prinzip nur erfüllt werden kann, indem Elektronen sich in höher angeregten Zuständen des Atoms aufhalten.

### 13.3 Elektronen in gemeinsamen Molekülorbitalen

- Wir betrachten zunächst das einfachste Molekül mit nur einem Elektron: das ionisierte Wassstoff-Molekül  $H_2^+$
- Erzeugung in Gasentladung, gemessene Bindungs-/Dissoziationsenergie  $\sim 2.65 \text{ eV}$
- Das Elektron hält sich im von den beiden Atomkernen (zwei einzelne Protonen,  $Z = 1$ ) erzeugten elektrostatischen Potential auf.
- Klassisch würde man erwarten, dass die Bindungsenergie das Elektron bei einem der Atomkerne lokalisiert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist in einem Bereich von  $\sim 0.05 \text{ nm}$  um den Atomkern herum lokalisiert.
- Quantenmechanisch kann das Elektron aber vom Bindungspotential eines Atoms in das des anderen Atoms tunneln.
- Die Situation ist ähnlich zu der, in der sich ein Teilchen in einem Doppel-Potentialtopf mit endlich hoher Potentialbarriere befindet.
- Die Höhe der effektiven Tunnelbarriere hängt vom Abstand  $R$  zwischen den Atomkernen ab.
- Bei einem Kernabstand von  $R \sim 0.1 \text{ nm}$  beträgt die Tunnelrate zwischen den beiden Bindungspotentialen etwa  $\Gamma \sim 10^{15} \text{ Hz}$ . Wird der Abstand auf  $R \sim 1 \text{ nm}$  erhöht beträgt die Tunnelrate nur noch  $\Gamma \sim 1 \text{ Hz}$ .



(a)



(b)

## 13.4. Entstehung der Bindung im $H_2^+$ Ion

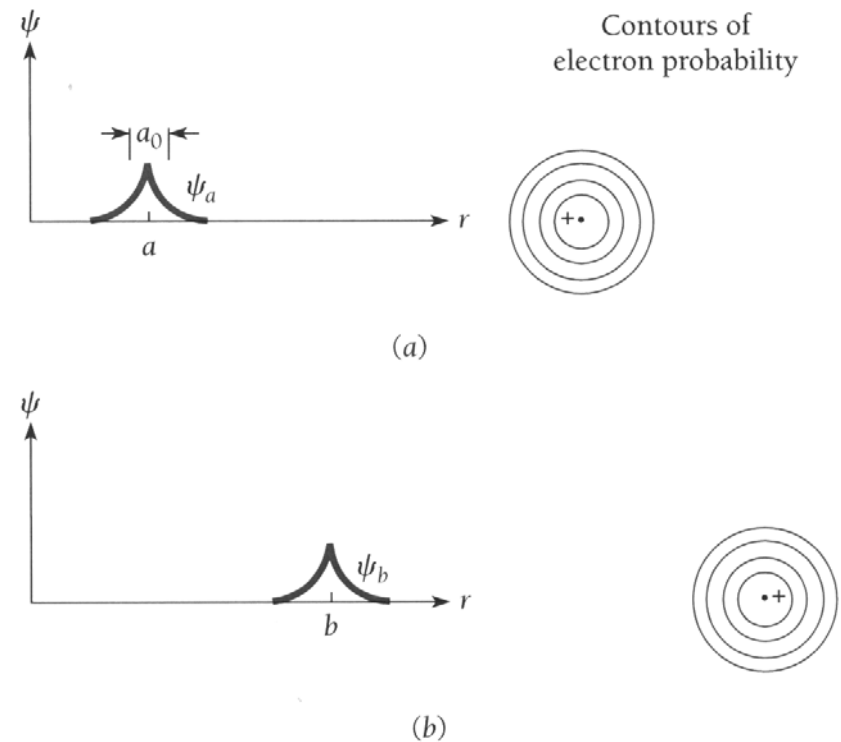
Gründe für die Bildung einer Bindung:

- Die kinetische Energie des Elektrons kann verringert werden, wenn es sich im Potential zweier Wasserstoff-Atomkerne bewegt (Unschärferelation).
- Die Absenkung der kinetischen Energie muss bei gegebenem interatomarem Abstand  $R$  grösser sein als die potentielle Energie der sich abstoßenden Atomkerne.
- Das Elektron schirmt die Ladung der Kerne teilweise ab und hält sich mit erhöhter Wahrscheinlichkeit zwischen den Kernen auf.

### 13.4.1 Die Symmetrische Wellenfunktion des $H_2^+$

Bestimme die Wellenfunktion  $\psi$  und die Gesamtenergie  $E$  eines einzelnen Elektrons im  $H_2^+$  Ion als Funktion des interatomaren Abstands  $R$

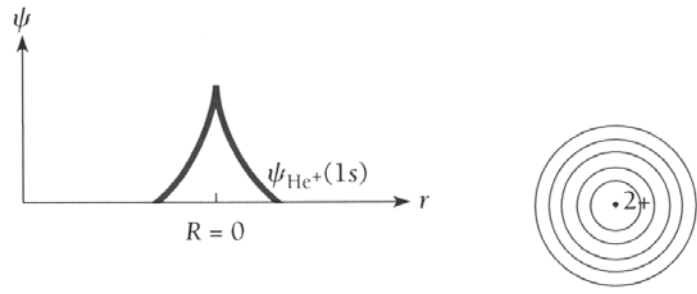
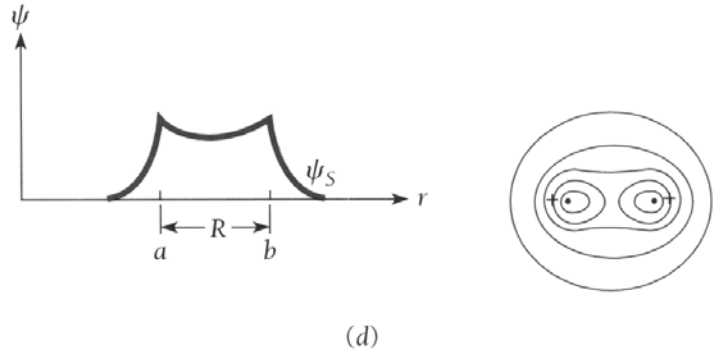
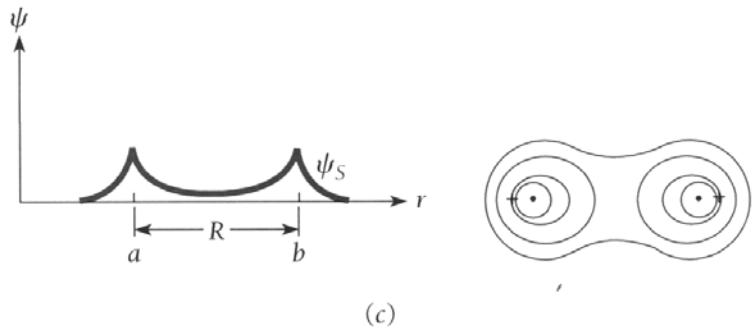
- Das Minimum der Gesamtenergie  $E(R)$  bestimmt die stabile Konfiguration des Moleküls.
- Betrachte die Wellenfunktionen von zwei weit separierten Wasserstoff-Atomen an den Positionen  $a$  und  $b$ .
- Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls kann gut als Superposition der atomaren Wellenfunktionen angenähert werden.



- In der Nähe der Nukleonen ist die molekulare Wellenfunktionen der des einzelnen Wasserstoff-Atoms am ähnlichsten.
- Die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion in einem s-Zustand entspricht etwa dem Bohrradius  $a_0$ .
- $\psi_a$  bezeichnet die Wellenfunktion des Elektrons beim Kern  $a$ ,  $\psi_b$  die Wellenfunktion beim Kern  $b$
- betrachte symmetrische Kombination  $\psi_S$  der beiden Wellenfunktionen

$$\Psi_S = \psi_a + \psi_b$$

- Untersuche die Wellenfunktionen in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$ : Je kleiner  $R$  ist, desto mehr überlappen die Wellenfunktionen der einzelnen Atome und um so höher ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen.



- Bei  $R = 0$  (im Grenzfall dass beide Protonen einen gemeinsamen Kern formen) ist die Wellenfunktion die eines  $He^+$  Ions, d.h. ähnlich zu der eines Wasserstoffatoms aber mit Kernladungszahl  $Z = 2e$  und daher stärker lokalisiert.
- Ist die Ansammlung der elektronischen Ladung zwischen den Kernen gross genug, um die Abstossung zwischen den Kernen zu überwinden und ein stabiles Molekül zu bilden?

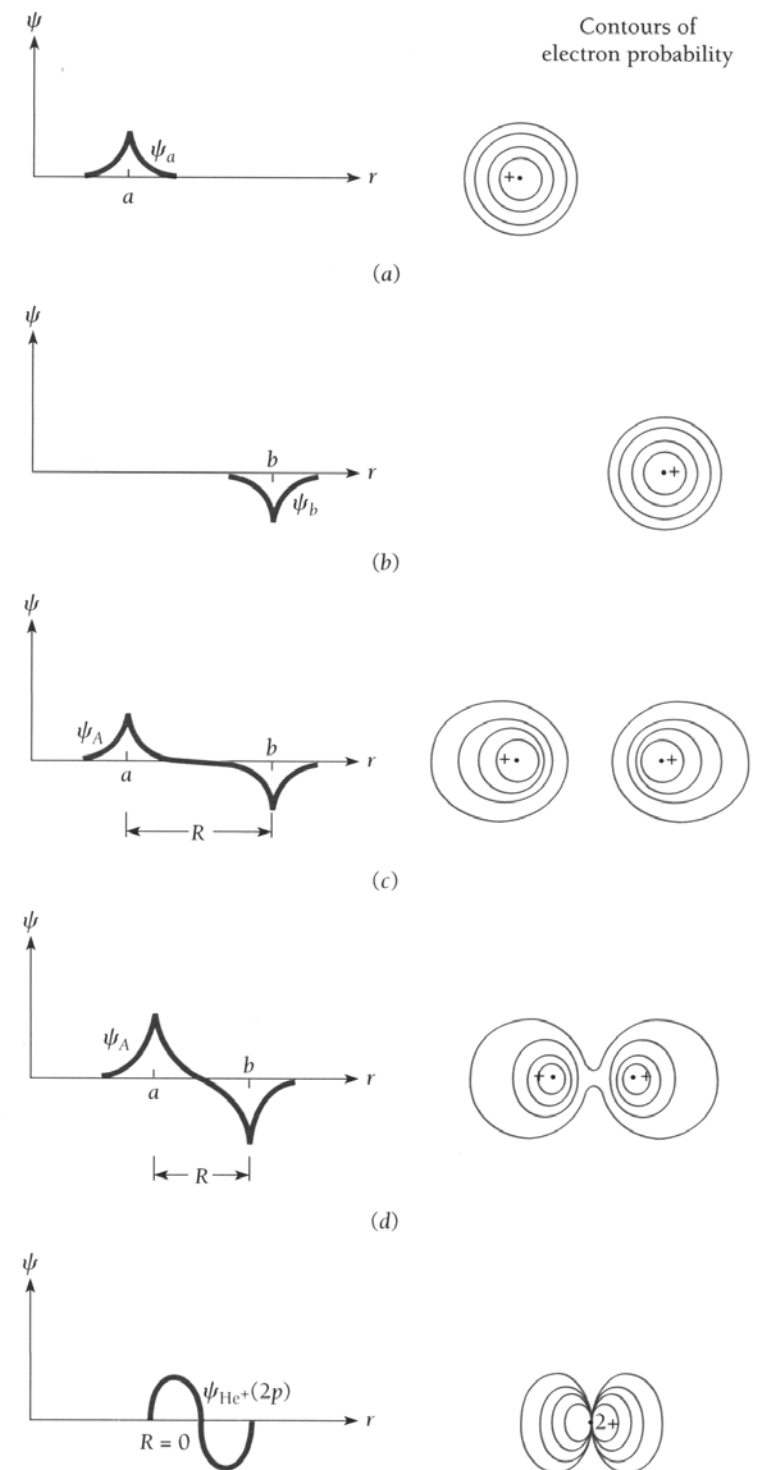
### 13.4.2 Die Antisymmetrische Wellenfunktion des $H_2^+$

- betrachte die antisymmetrische Superposition  $\psi_A$  der beiden atomaren Wellenfunktionen

$$\Psi_A = \psi_a - \psi_b$$

- Die resultierende Wellenfunktion zeigt einen Knoten in der Mitte zwischen den beiden Kernen und somit ein Minimum in der Elektronendichte. Dies führt zu einer abstoßenden Gesamtkraft zwischen den beiden Atomen.

- Im Grenzfall  $R \rightarrow 0$  ist die Wellenfunktion  $\psi_A$  der Wellenfunktion eines  $He^+$  Ions in einem angeregten  $2p$  Zustand ähnlich. Dieser Zustand hat höhere Energie, was ebenfalls darauf hindeutet, dass keine Bindung erzeugt wird.



## 13.5 Gesamtenergie des $H_2^+$ Moleküls

- betrachte den symmetrischen Zustand bei grossem  $R$ : die Gesamtenergie ist die eines gebundenen Elektrons in einem Wasserstoff-Atom  $-13.6 \text{ eV}$  zusätzlich zu der potentiellen Energie  $U_p$  der sich abstossenden Kerne.

- Für  $R = 0$  und eine symmetrische Wellenfunktion ist die Bindungsenergie die des Elektrons in einem  $He^+$  Ion, d.h.  $Z^2 Ry = -4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$ .

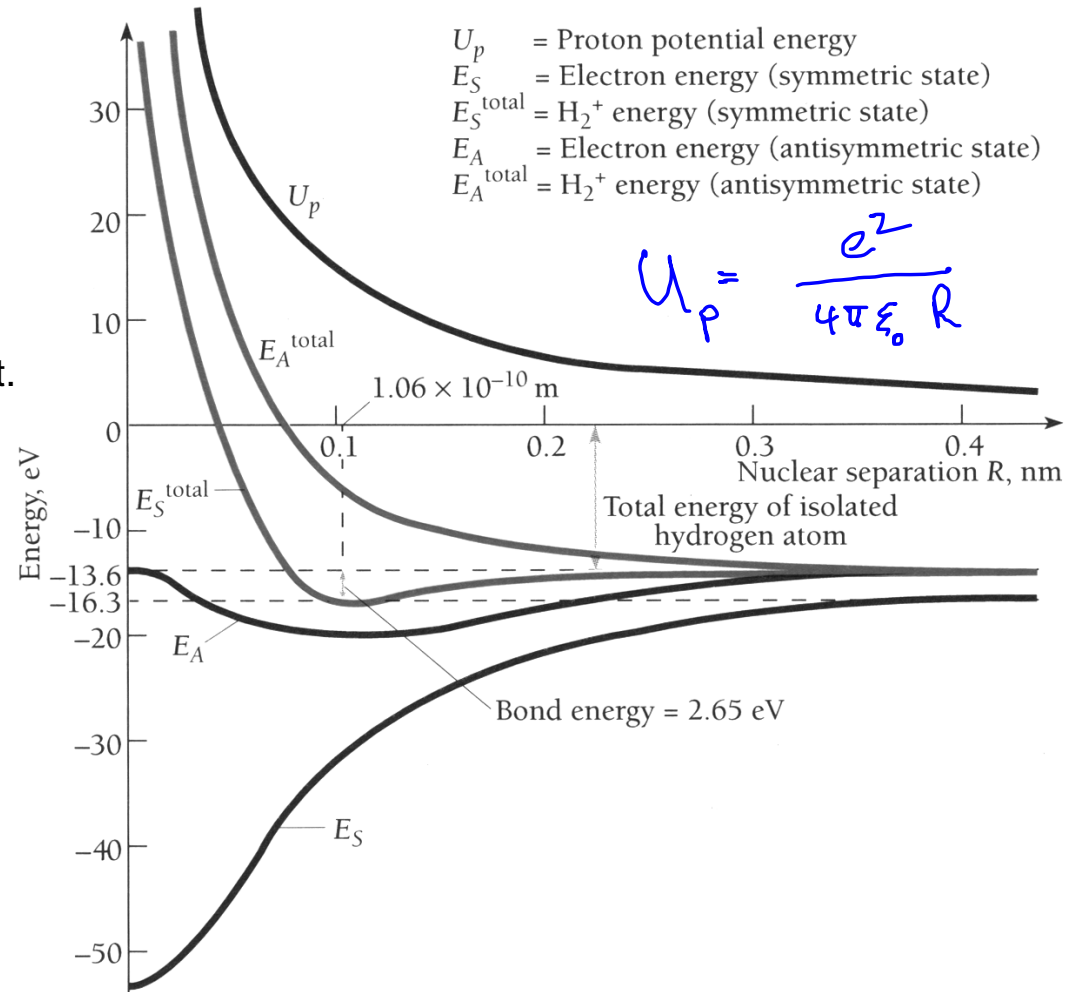
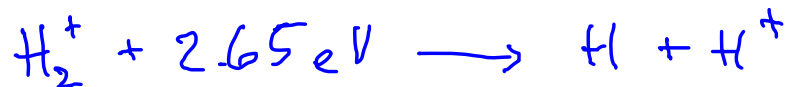
- Somit sind die asymptotischen Energien  $E_s$  eines Elektrons in einem gebundenen Zustand für  $R = 0$  und  $R = \infty$  und die Coulomb-Abstossung  $U_p$  zwischen den Kernen bekannt.

- Die Gesamtenergie ist somit gegeben durch

$$E = E_s + U_p$$

- Für die symmetrische Wellenfunktion besitzt diese Gesamtenergie ein Minimum. Daher existiert ein gebundener molekularer Zustand.

- Die Bindungsenergie beträgt  $E_b = 2.65 \text{ eV}$  bei einem Kernabstand von  $1.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}$



## 13.6 Rotationsenergie von Molekülen

- die Gesamtenergie eines Moleküls hängt ab von
  - seinem elektronischen Zustand
  - den Schwingungen der gebundenen Atome gegeneinander
  - der Rotation des Moleküls als ganzem
- Energieskalen
  - elektronische Übergänge:  
Änderungen des elektronischen Zustands (ähnlich wie in einzelnen Atomen) geschehen auf einer Skala von einigen eV (sichtbares oder ultraviolettes Licht wird erzeugt)
  - Schwingungsübergänge:  
Änderungen des Schwingungszustands eines Moleküls geschehen auf einer Skala von einigen 0.1 eV (infrarotes Licht)
  - Rotationsübergänge:  
Änderungen des Rotationszustands eines Moleküls geschehen auf einer Skala von einigen 1 meV (Mikrowellen-Frequenzen)
- Die detaillierte Struktur von Molekülen, wie z.B. ihre Bindungslängen und Bindungswinkel, kann aus den Schwingungs- und Rotationsspektren bestimmt werden.
- Im folgenden diskutieren wir Rotationen und Schwingungen von zweiatomige Molekülen.



### 13.6.1 Rotation zweiatomiger Moleküle

- betrachte Rotation des Moleküls um den Schwerpunkt

- mit dem Trägheitsmoment  $I$

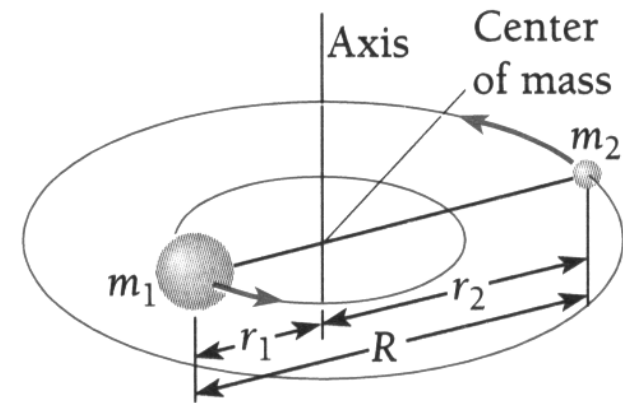
- und dem Schwerpunkt definiert durch

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

- daher gilt

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m' R^2$$



- mit der **reduzierten Masse**  $m'$  und dem **Atomabstand**  $R$

- Die Rotation eines zweiatomigen Moleküls ist der Rotation eines einzigen Teilchen der Masse  $m'$  um eine Achse mit Abstand  $R$  äquivalent.

- der Drehimpuls ist gegeben durch

$$L = I \omega$$

- auch der Drehimpuls  $L$  eines rotierenden Moleküls ist wie schon bekannt quantisiert mit der Quantenzahl  $J$

$$L = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

- Rotationsenergie:

$$E_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2I} J(J+1) \hbar^2$$

## 13.6.2 Rotationsspektren:

- Die Rotationsenergieniveaus sind durch die Rotationsquantenzahl  $J$  bestimmt.
- Die Linien im Spektrum sind durch Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsenergieniveaus bestimmt.

- Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1$$

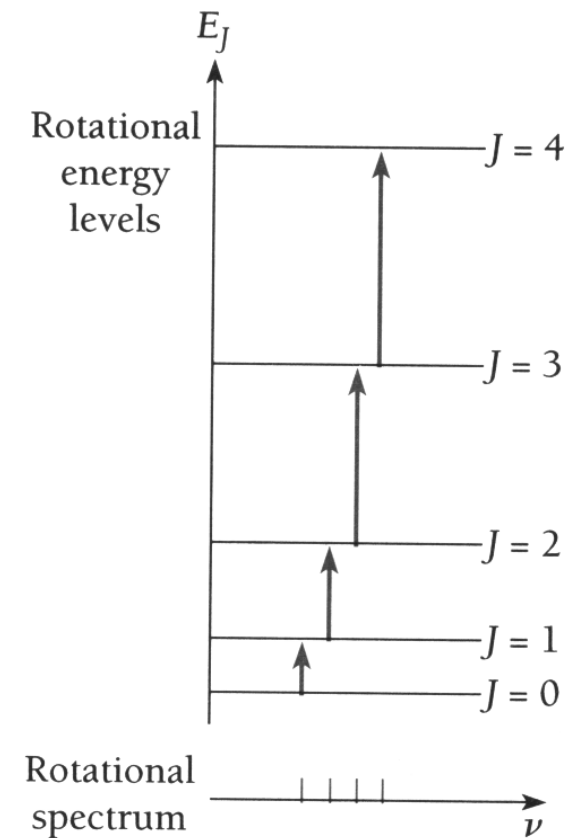
- Frequenz des Übergangs

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{h}{2\pi I} (J+1)$$

- Die Übergangsfrequenz  $\nu$  ist proportional zur Rotationsquantenzahl  $J$ .
- Daher wird eine Reihe von äquidistanten Spektrallinien beobachtet.
- Aus den Übergangsfrequenzen der Rotation können die Trägheitsmomente  $I$  des Moleküls bestimmt werden.
- Kennt man die Massen der im Molekül gebundenen Atome, so kann man die Bindungslänge  $R$  bestimmen.

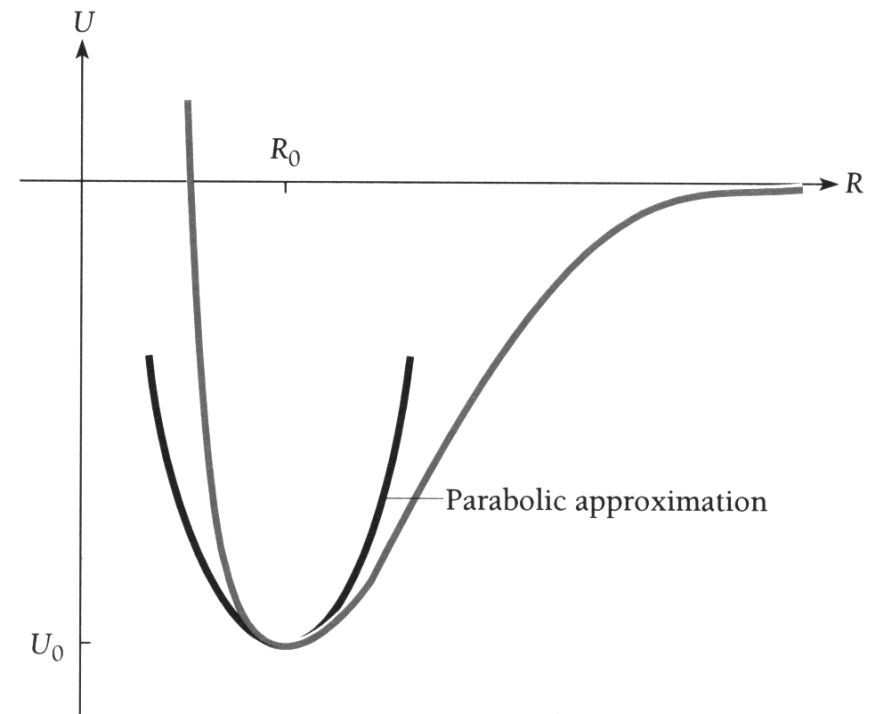
### Rotationsspektren und Dipolmoment:

- Ausschliesslich Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment zeigen Rotationsspektren bei denen elektromagnetische Strahlung ausgesandt wird.
- Moleküle ohne permanentes Dipolmoment können ihren Rotationszustand nur durch Stösse verändern.
- Symmetrische Moleküle, wie zum Beispiel  $\text{CH}_4$ , oder  $\text{CO}_2$ , haben kein Dipolmoment.



## 13.7 Molekülschwingungen

- Moleküle können zu Schwingungen entlang ihrer Bindungen angeregt werden.
- Die potentielle Energie des Moleküls hängt von der Bindungslänge  $R$  ab, siehe Abbildung.
- Das Minimum der potentiellen Energie  $U$  legt den Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen im Grundzustand d.h. ohne Schwingung, fest.
- parabolische Näherung des Bindungspotentials eines Moleküls



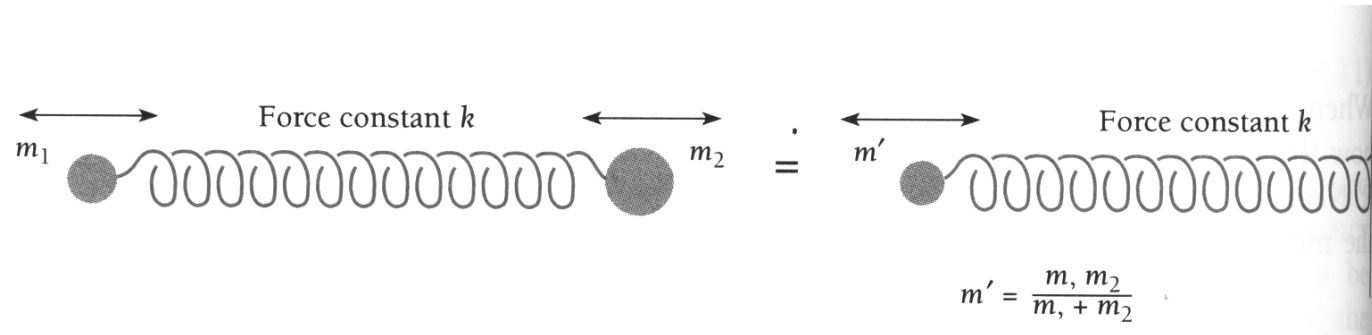
$$U = U_0 + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

- mit der Federkonstanten  $k$  und dem Atomabstand  $R_0$  in der Ruhelage
- Rückstellkraft in einem harmonischen Potential (Hookesches Gesetz)

$$F = - \frac{dU}{dR} = -k (R - R_0)$$

- Für kleine Amplituden sind die Schwingungen eines Moleküls gut durch die eines harmonischen Oszillators beschrieben.

## 13.7.1 Charakteristische Frequenz von Molekülschwingungen



- In einem zweiatomigen Molekül sind zwei Objekte (mit möglicherweise unterschiedlicher Masse) durch eine Bindung verknüpft.
- seine Schwingungen lassen sich durch die eines einzelnen Körpers mit effektiver Masse  $m'$  beschreiben

- Oszillationsfrequenz eines Körpers mit Masse  $m'$  gekoppelt an eine Feder mit Federkonstanten  $k$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- Energie des quantenmechanischen harmonischen Oszillators
- Schwingungsquantenzahl  $\nu$

$$E = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

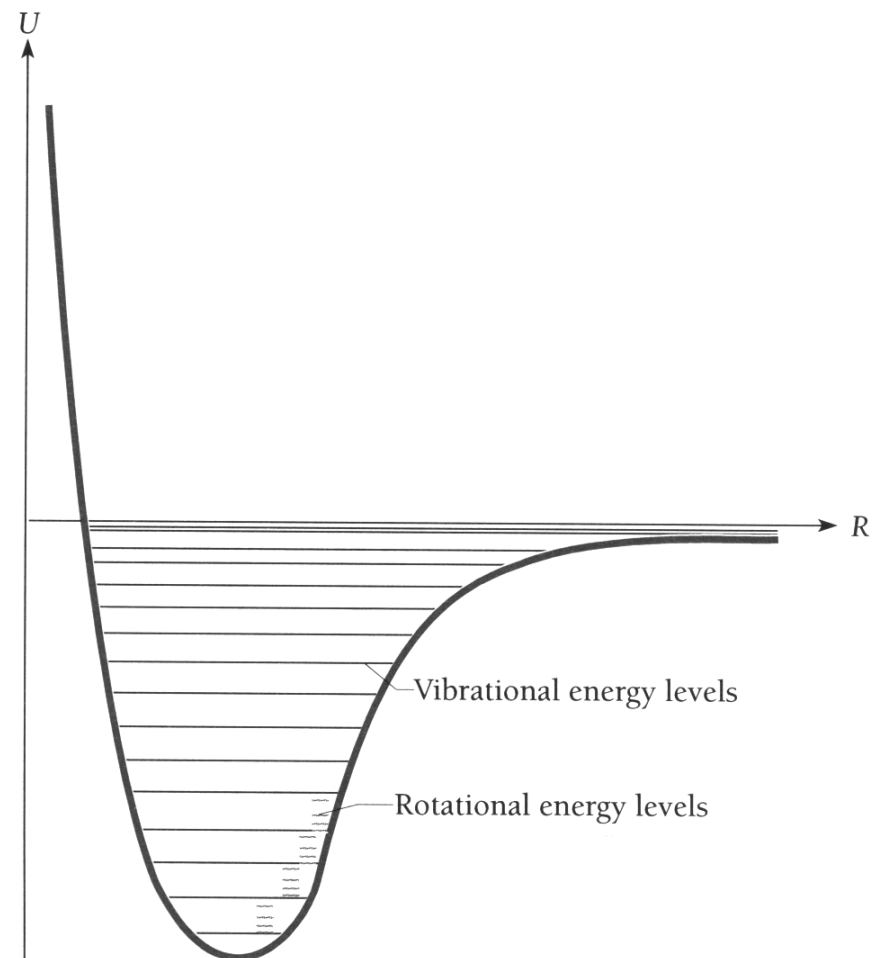
$$\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

## Bemerkungen:

- Molekülschwingung hat **Nullpunktenergie**

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} h \nu_0$$

- in Übereinstimmung mit dem Unschärfepinzip
- Diagramm zeigt Energieniveaus der Schwingung und der Rotation des Moleküls für eine spezifische elektronische Konfiguration.
- Der Abstand der Energieniveaus der Molekülschwingung nimmt für hohe Energien ab. Die Bindung wird bei hohen Auslenkungen schwächer.
- Das Bindungspotential wird anharmonisch, der Potentialtopf wird weiter.



- Berechnung der Matrixelemente im harmonischen Oszillator erlaubt Bestimmung der Auswahlregeln für Übergänge zwischen Schwingungszuständen.

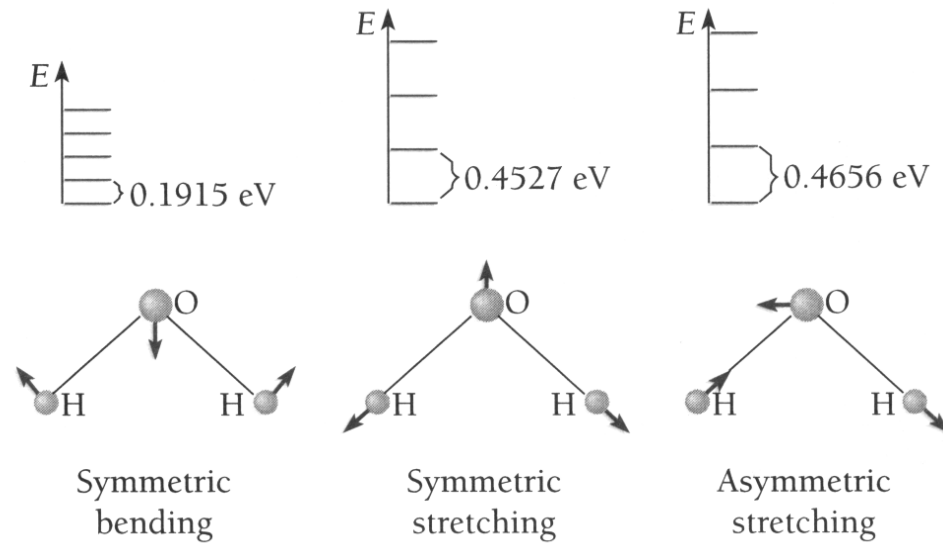
$$\langle d \rangle = q(x) = q \int \psi_v^* x \psi_v dx$$

$$\Delta v = \pm 1$$

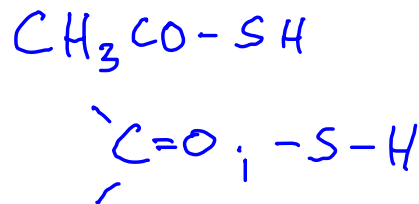
- **Auswahlregel** für Übergänge zwischen **Schwingungszuständen**

## 13.7.2 Schwingungsspektren

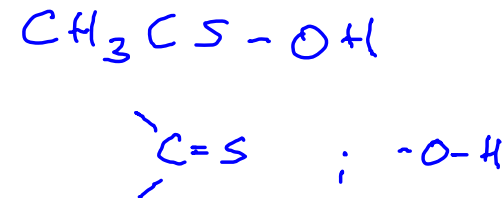
- Mehratomige Moleküle haben verschiedene **Schwingungsmoden**, siehe Abbildung
- In komplexen Molekülen können diese Moden **lokal** in nur einem Teil des Moleküls auftreten, oder **global** im ganzen Molekül.



- Wasser (H<sub>2</sub>O), zum Beispiel, besitzt verschiedene Schwingungsmoden. Dabei haben die Moden der Beugeschwingung niedrigere Energien als die Moden der Streckschwingung, eine Eigenschaft, die in vielen Molekülen beobachtet wird.
- Verschiedene Moden haben unterschiedliche charakteristische Schwingungsfrequenzen, da die Längen der beteiligten Bindungen unterschiedlich sind und auch die effektiven Massen sich von Mode zu Mode unterscheiden können.
- Die Untersuchung von Schwingungsspektren erlaubt es die Bindungsstruktur von Molekülen im Detail zu untersuchen. Insbesondere können wertvolle Informationen gewonnen werden, wenn die Zusammensetzung des Moleküls bekannt ist, aber verschiedene Bindungskonfigurationen möglich sind. Beispiel:

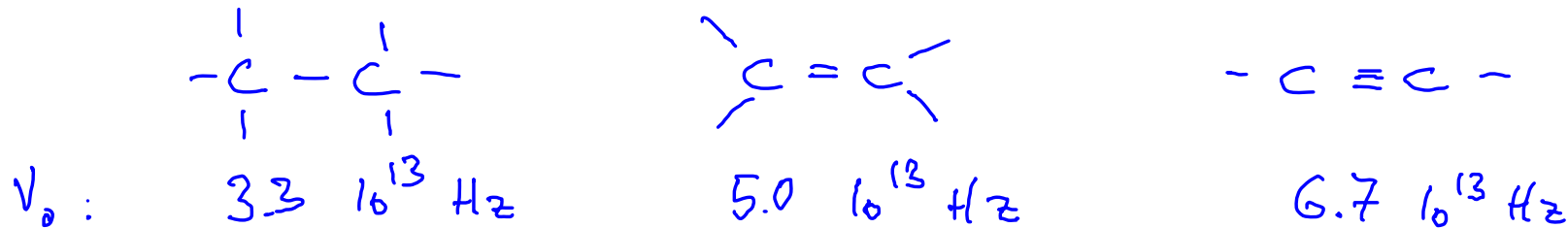


oder nicht  
realisierte  
Alternative:



### 13.7.3 Schwingungsspektren und Bindungsstärken in Kohlenstoff-Molekülen

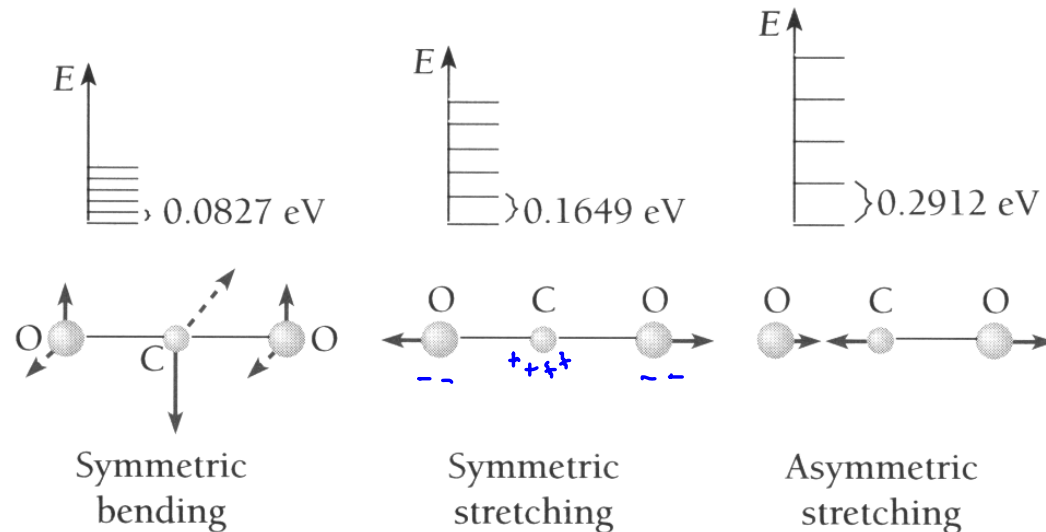
- die Schwingungsfrequenz von Molekülen die Kohlenstoff enthalten hängt stark vom Bindungstyp ab



- Die Stärke der Bindung wird durch die Anzahl der kovalenten Bindungen im Molekül bestimmt. Mit steigender Zahl der Bindungen wächst die Federkonstante  $k$  und gleichzeitig die Schwingungsfrequenz  $\nu_0$ .

#### Schwingungszustände in Kohlendioxid:

- die symmetrische Streckschwingung wird nicht durch elektromagnetische Strahlung angeregt
- Andere Moden können durch Infrarotstrahlung angeregt werden. Dieser Effekt spielt eine wichtige Rolle bei der Erwärmung der Atmosphäre.
- Ähnliches gilt für Methan und Wasser aber nicht für Sauerstoff und Stickstoff deren Schwingung nicht durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden kann.



- symmetrische Beugeschwingung:  $\lambda \sim 15 \mu\text{m}$
- asymmetrische Streckschwingung:  $\lambda \sim 4.36 \mu\text{m}$