

13.8 Das Wasserstoff-Molekül

- Wie im Fall des H_2^+ Moleküls führen im H_2 Molekül symmetrische Wellenfunktionen zu bindenden Zuständen, wohingegen anti-symmetrische Wellenfunktionen zu anti-bindenden Zuständen führen.
- Zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin (Pauli-Prinzip) besetzen dieselbe bindende räumliche Wellenfunktion.
- Man erwartet eine stärkere Bindung als im H_2^+ , da zwei Elektronen zu den anziehenden Kräften zwischen den Atomen beitragen können
- Die Bindungsenergie beträgt 5.3 eV. Dies ist weniger als die doppelte Bindungsenergie des H_2^+ (2.65 eV), da sich die beiden Elektronen gegenseitig abstossen.

13.8.1 Symmetrie der Wellenfunktion des Wasserstoff-Moleküls

- Der räumliche Anteil der Wellenfunktion, die ein Wasserstoff-Molekül (H_2) beschreibt, ist **symmetrisch**.
- Ist dies im Widerspruch dazu, dass Wellenfunktionen von Elektronen (Fermionen) anti-symmetrisch sein müssen?
- Betrachte Wellenfunktionen, die den Spin des Elektrons mit einbeziehen. In diesem Fall kann die Gesamtwellenfunktion zweier Elektronen in einem Molekül trotzdem anti-symmetrisch sein.
- Die Gesamtwellenfunktion ψ ist ein Produkt aus der räumlichen Wellenfunktion und der Spin-Wellenfunktion s .

$$\psi(1,2) = \tilde{\psi}(1,2) s(1,2)$$

- Falls der räumlich Anteil der Wellenfunktion symmetrisch ist, so muss der Spin-Anteil anti-symmetrisch sein, damit die Gesamtwellenfunktion anti-symmetrisch ist.

$$\psi(1,2) = \tilde{\psi}_s(1,2) s_A(1,2)$$

$$s_A(1,2) = -s_A(2,1)$$

$$\tilde{\psi}_s(1,2) = \tilde{\psi}_s(2,1)$$

- eine weitere Möglichkeit eine total anti-symmetrische Wellenfunktion zu erzeugen ist:

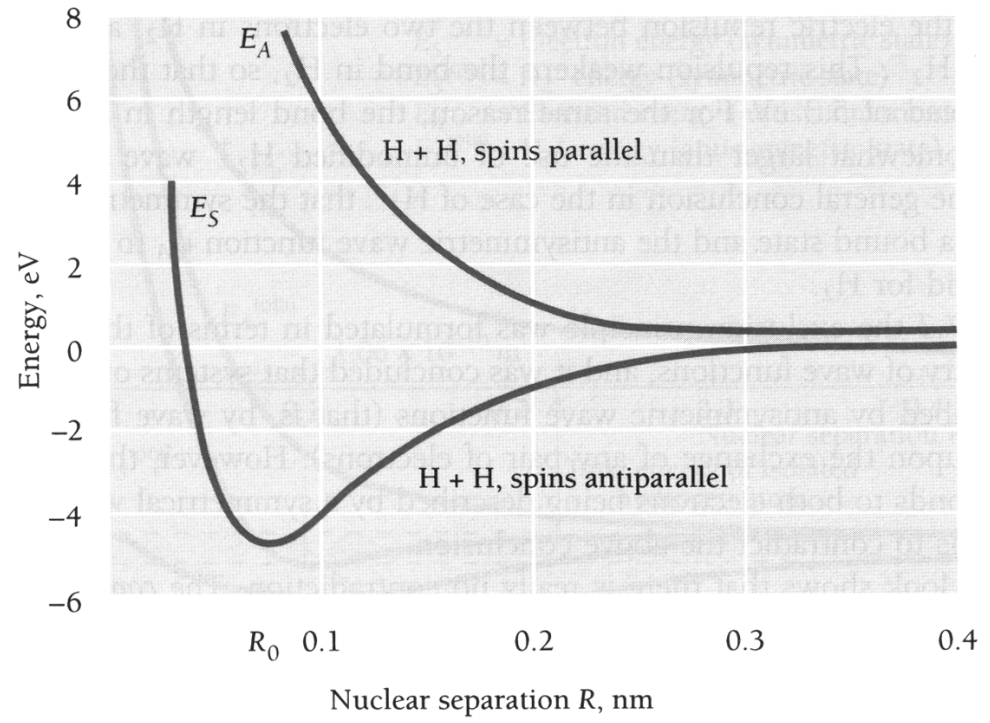
$$\Psi(1,2) = \tilde{\Psi}_A(1,2) S_S(1,2)$$

13.8.2 Symmetrie der Spin-Wellenfunktion

$$S_S(1,2) = \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ \downarrow\downarrow \end{cases}$$

$$S_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

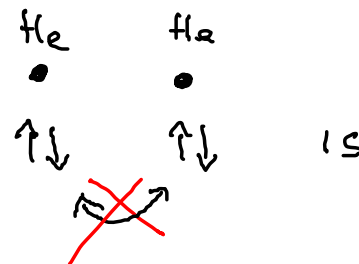
- Wie im Fall des Wasserstoff-Moleküls, lässt sich das Wasserstoffmolekül nicht exakt lösen und es müssen Näherungen gemacht werden.
- Gesamtenergie des H₂-Moleküls mit symmetrischen und anti-symmetrischen räumlichen Wellenfunktionen, siehe Abb.
- Die räumlich symmetrische Wellenfunktion bildet einen gebundenen Zustand mit höherer Bindungsenergie und kleinerer Bindungslänge als im Fall des H₂⁺ Moleküls.



13.9 Komplexe Moleküle

- Wie schon bekannt, ist es schwierig die quantenmechanischen Eigenschaften von zwei- oder mehr-atomigen Molekülen mit vielen Elektronen exakt zu berechnen
- Häufig reicht es aus die Wechselwirkung der Elektronen in den äusseren Schalen der beteiligten Atome zu untersuchen.
- Diese Elektronen werden auch **Valenzelektronen** genannt.
- Innere Elektronen tragen nur schwach zu Atom-Atom Wechselwirkungen bei, da sie stark an den Atomkern gebunden sind.
- Gleichzeitig werden abstossende Wechselwirkungen zwischen Atomen bei Abständen R wichtig, bei denen sich die inneren Schalen der einzelnen Atome annähern.
- Untersuchungen von Röntgen-Spektren bestätigen, dass elektronische Zustände innerer Schalen quasi unabhängig von molekularen Bindungen der beteiligten Atome sind.
- Das Pauli-Prinzip hat Einfluss darauf, welche kovalent gebundenen Moleküle existieren können.

- He_2 , H_3 etc. existieren nicht



- H_2O hingegen existiert als stabiles Molekül

13.9.1 Bindungen in Molekülen

- Abbildung von Molekülorbitalen

$$|\psi|^2 = |R\Theta\phi|^2 < 0.9$$

Oberfläche innerhalb derer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 90% ist.

- Abbildung zeigt die s , $p = (p_x, p_y, p_z)$ Orbitale

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(m_l = +1) + \psi(m_l = -1))$$

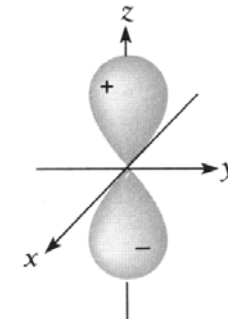
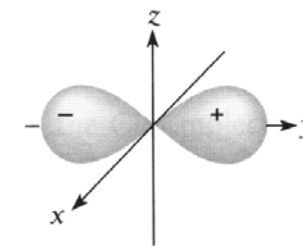
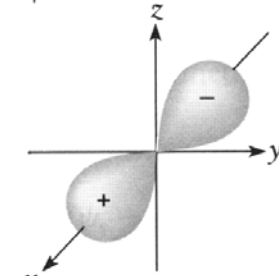
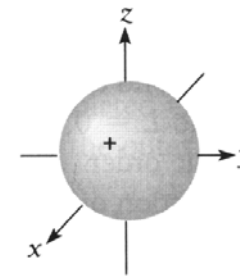
$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(m_l = +1) - \psi(m_l = -1))$$

$$p_z = \psi(m_l = 0)$$

- Kovalente Bindungen werden gebildet wenn sich die Orbitale von benachbarten Atomen (unter Beachtung des Pauli-Prinzips) überlappen.

- Dieser Überlapp erhöht die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen zwischen den beteiligten Atomen und führt zu anziehenden Kräften.

Orbital	n	l	m_l
s	1,2,3, ...	0	0
p_x	2,3,4, ...	1	± 1
p_y	2,3,4, ...	1	± 1
p_z	2,3,4, ...	1	0



13.9.2 Benennung von Molekülorbitalen

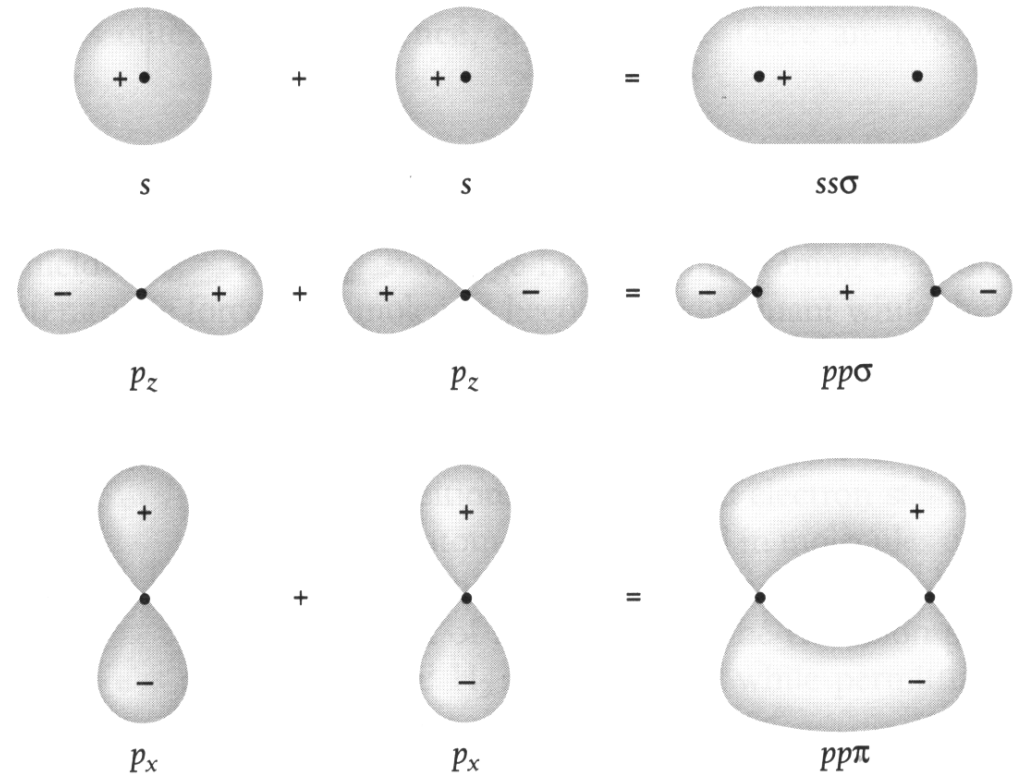
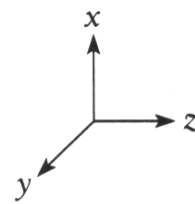
- griechische Buchstaben geben den Gesamtdrehimpuls L entlang der Bindungsachse an (üblicherweise wird die z-Achse gewählt)

$$L=0 \quad ; \quad s \quad ; \quad \sigma$$

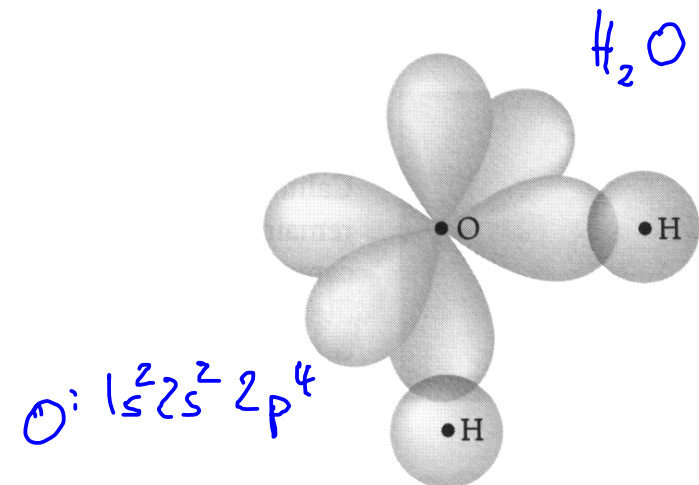
$$L=1 \quad ; \quad p \quad ; \quad \pi$$

$$L=2 \quad ; \quad d \quad ; \quad \delta$$

- im Molekül des Wasserstoff H_2 werden bindende $ss\sigma$ Orbitale gebildet
- p_z Orbitale bilden σ Bindungen
- p_x, p_y Orbitale bilden π Bindungen

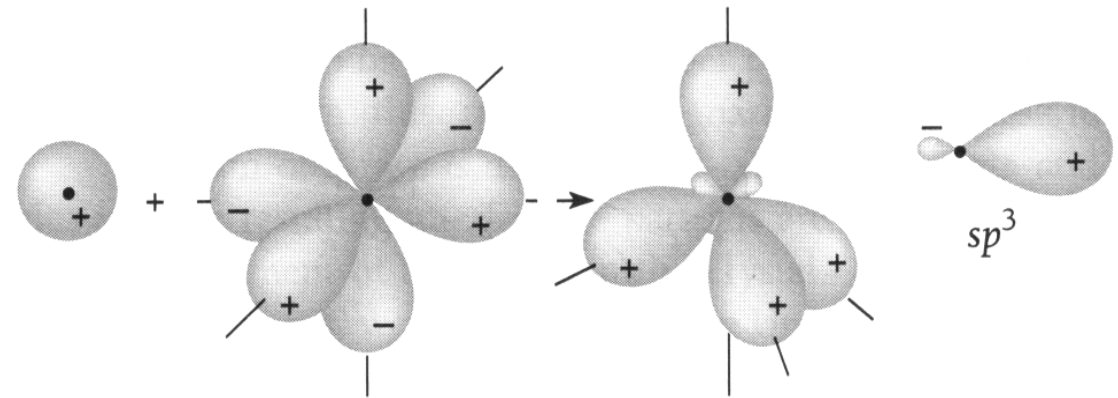
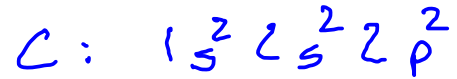


- Es können auch Bindungen aus Orbitalen, die zu unterschiedlichen Drehimpulsen gehören, gebildet werden. Ein Beispiel ist das Wasserstoff-Atom, in dem zwei halb gefüllte $2p$ Orbitale mit den zwei Wasserstoff $1s^1$ -Orbitalen eine Bindung bilden.

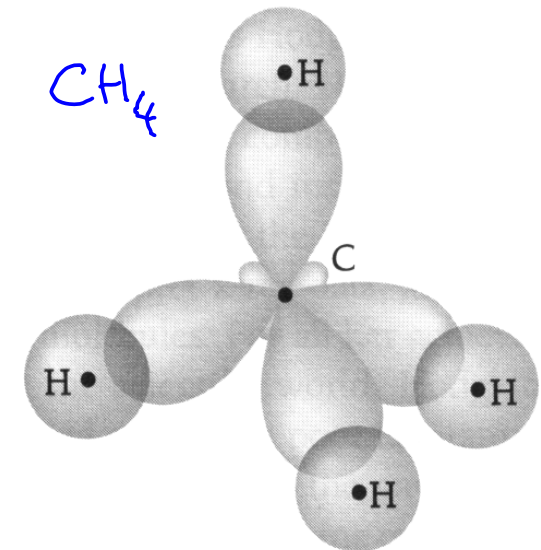


13.9.3 Hybridisierung

- betrachte die Struktur von CH_4



- Man erwartet, dass Kohlenstoff CH_2 Moleküle mit zwei sp^{σ} Orbitalen unter einem Bindungswinkel von 90 Grad bildet.
- Superpositionen (lineare Kombinationen) aus zwei $2s^2$ und zwei $2p^2$ Orbitalen bilden vier sogenannte sp^3 Orbitale.
- Diese bilden das symmetrische CH_4 Molekül mit vier äquivalenten C-H Bindungen.
- Dieser Effekt wird **Hybridisierung** genannt und wurde 1928 von Linus Pauling entdeckt (Chemie Nobelpreis, 1954)
- Die vier H-Atome beeinflussen das Potential in welchem sich die an das C-Atom gebundenen Elektronen bewegen derart, dass sich vier neue symmetrische sp^3 Orbitale mit äquivalenten und grösseren Bindungsenergien bilden.
- Hybridisierte Orbitale treten auf, wenn die Bindungsenergien niedriger sind als die der nicht hybridisierten Orbitale.



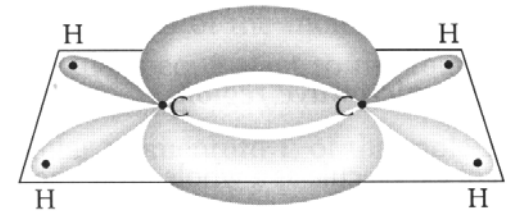
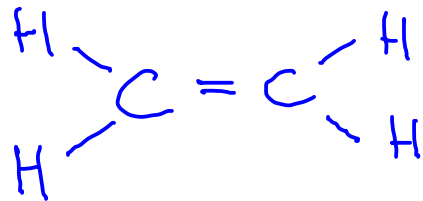
sp^3 hybridisierte Wellenfunktionen

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) ; \quad \psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

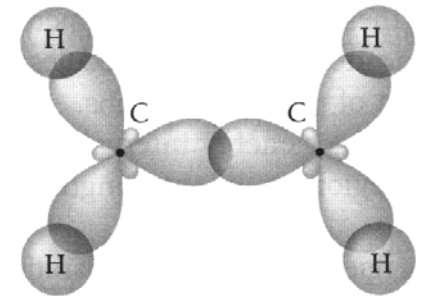
$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) ; \quad \psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

sp^2 Hybridisierung: ein Elektron verbleibt in einem reinem p -Zustand, die übrigen drei bilden einen hybridisierten Zustand

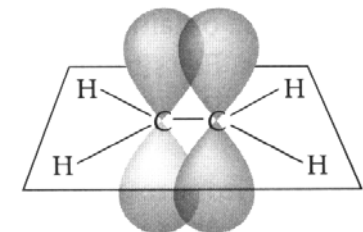
- Beispiel: Ethylen, C_2H_4



(a)



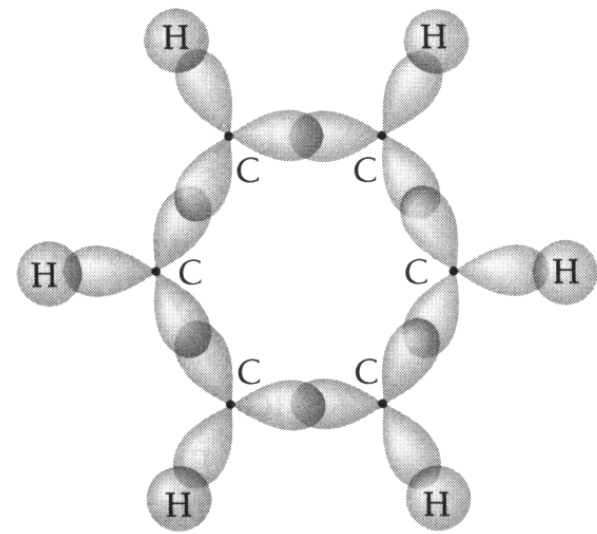
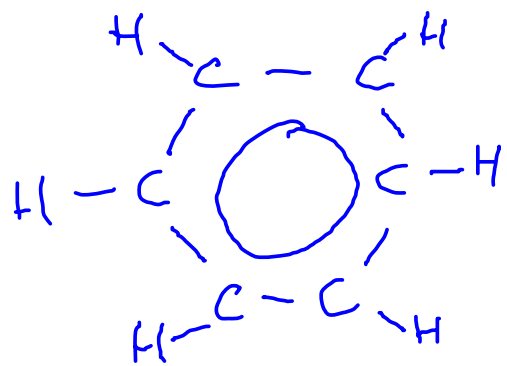
(b)



(c)

- die Bindungen zwischen C und H sind von der Art σ
- zwischen den C -Atomen bildet sich ein σ (siehe b) und eine π Bindung (siehe c)

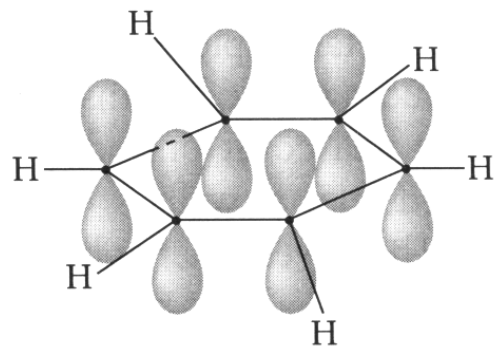
- weiteres Beispiel für sp^2 hybridisierte Molekülbindungen: Benzol (C_6H_6)



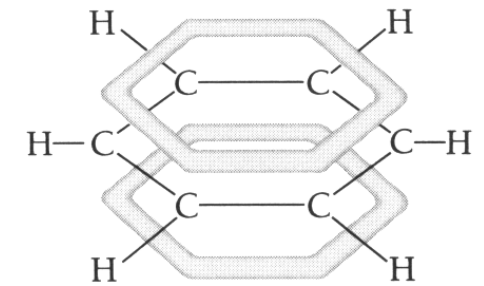
(a)

- Drei sp^2 Orbitale pro C-Atom bilden die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und zum Wasserstoff.

- Das übrige Elektron des p -Orbitals bildet ein delokalisiertes π -Orbital in der hexagonalen Ebene des Benzol-Rings.



(b)



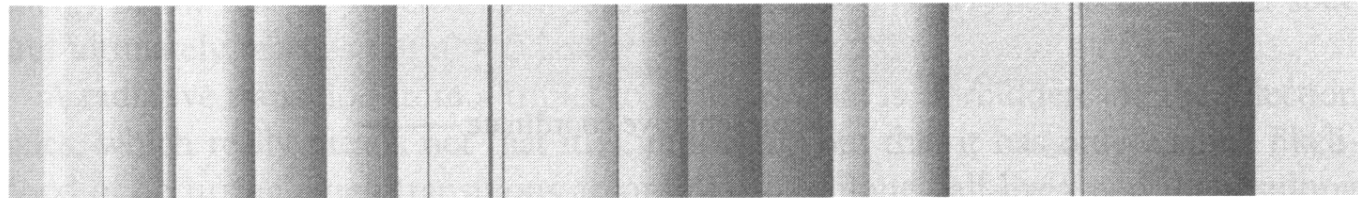
(c)

- sp -Hybridisierung:** zwei Elektronen verbleiben in einem reinen p Zustand, die verbleibenden formen das hybridisierte Orbital.

13.10 Molekülspektren

- charakteristische Energien von Übergängen in Molekülen:
 - elektronische Übergänge: einige eV
 - Schwingungsübergänge: viele meV
 - Rotationsübergänge: wenige meV
- Bei Raumtemperatur (300 K) sind Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade von Molekülen typischerweise angeregt.
- Elektronische Übergänge treten in Verbindung mit gleichzeitigen Schwingungs- und Rotationsübergängen auf. Dies führt zu einem dichten Spektrum von Linien.

- Bandenspektrum von PN:

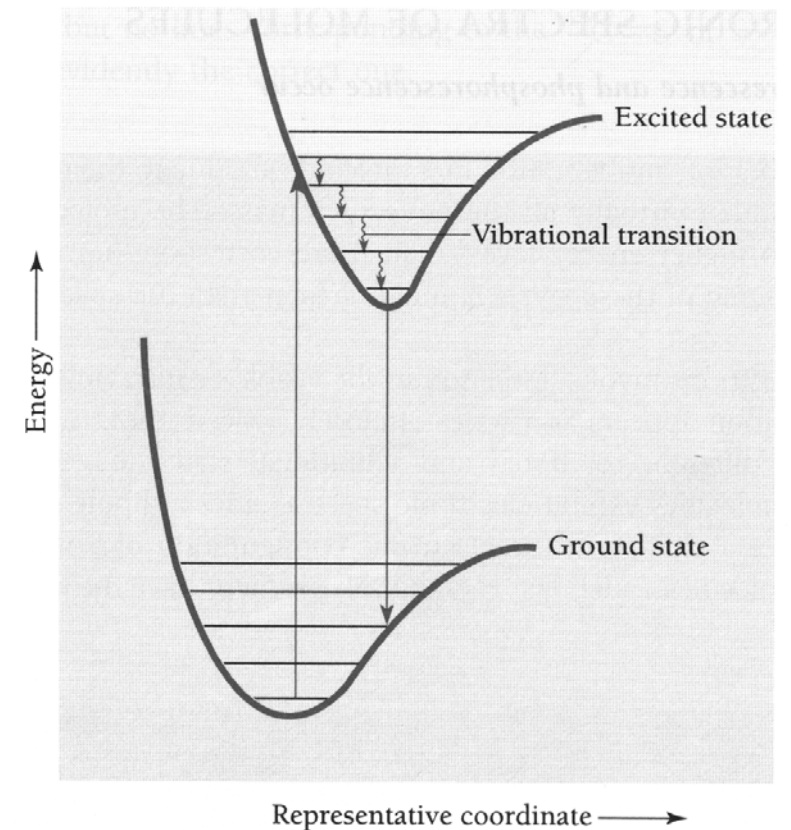


← λ

- Bei Molekülen ändert sich das Dipolmoment in elektronischen Übergängen, so dass bei diesem Prozess elektromagnetische Strahlung erzeugt wird.
- Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (z.B. homonukleare Moleküle wie H_2 , N_2) zeigen keine von elektronischen Übergängen unabhängigen Strahlung erzeugende Schwingungs- oder Rotationsübergänge.
- Dennoch kann auch in diesen Fällen die Rotations- und Vibrationsstruktur in Verbindung mit elektronischen Übergängen erschlossen werden.

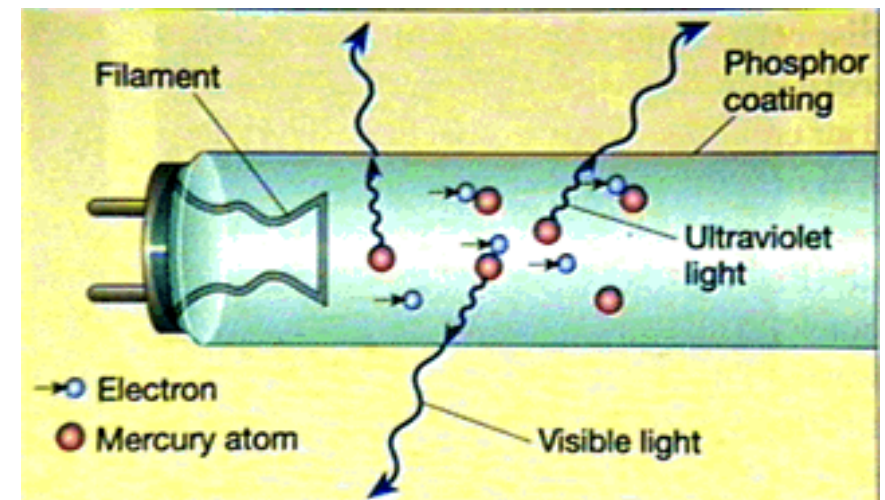
13.10.1 Fluoreszenz

- Betrachte eine elektronische Anregung eines Moleküls, z.B. erzeugt durch die Absorption eines einzelnen optischen Photons.
- Der angeregte Zustand kann durch aussenden eines Photons **der selben** Frequenz zurück in den Grundzustand übergehen.
- Alternativ kann ein Photon bei einer **niedrigeren** Frequenz emittiert werden, indem es zuerst Schwingungsenergie in Kollisionen mit anderen Molekülen verliert, siehe Abb.. Dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt.



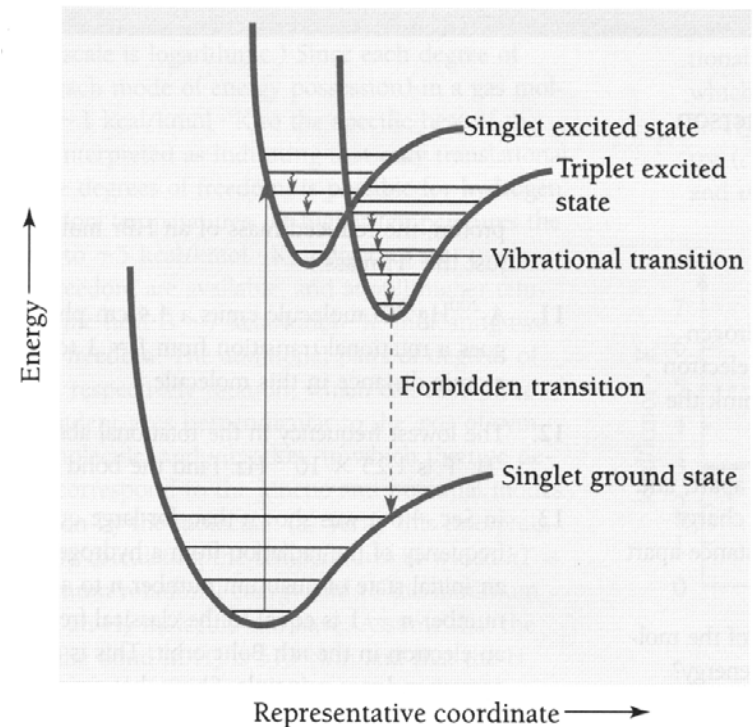
Beispiele für Fluoreszenz:

- Leuchtstoffröhren erzeugen Licht, indem Photonen im UV Bereich des Spektrums in sichtbares Licht konvertiert werden.
- Aufheller in Waschmitteln verwenden den selben Effekt, damit die gewaschene Kleidung weißer aussieht.



13.10.2 Phosphoreszenz

- Elektromagnetische Strahlung erzeugende Übergänge zwischen Singlet und Triplet Zuständen sind in Molekülen verboten (Auswahlregel $\Delta S = 0$).
- Betrachte die Anregung eines Moleküls von einem Singlett-Grundzustand in einen angeregten Singlett-Zustand.
- In Kollisionen mit anderen Molekülen kann das Molekül aus dem Singlett-Zustand in einen Triplet-Zustand übergehen.
- Der Triplet-Zustand zerfällt nur sehr unwahrscheinlich unter Aussendung eines Photons (Auswahlregel $\Delta S = 0$) und das Molekül verweilt in einem **metastabilen** angeregten Zustand.



- Durch Auswahlregeln 'verbotene' Übergänge sind typischerweise nicht völlig unterdrückt, sondern sind nur sehr unwahrscheinlich.
- Daher haben solche metastabilen Zustände eine lange Lebensdauer. Solche Moleküle können ihre Energie auch noch lange nach der Anregung in metastabile Zustände wieder abgeben. Dieses Phänomen wird Phosphoreszenz genannt und findet Anwendung in Schildern, Leuchtziffern etc..