

Natur: Bildung von Molekülen aus Atomen

z.B. NaCl, H₂, N₂, CO₂, --

ohne Quantentheorie kaum zu erklären

hier: Grundideen der Quantentheorie der chemischen Bindung

(da meist die Wechselwirkung mehrerer Teilchen zu berücksichtigen ist, was nicht geschlossen / analytisch möglich ist, haben Physik / Chemie auch heute diese Fragestellung nicht vollständig gelöst)

- Einteilung, Separation der Energieebenen (Elektronisch, Vibration, Rotation)
- Born-Oppenheimer Methode / Näherung
- H₂⁺ Molekülion
 - linear combination of Atomic Orbitals (LCAO)
 - verbesserter LCAO Ansatz (Variationsmethode)
- H₂ Molekül
 - LCAO (Hund-Mulliken Ansatz)
 - Heitler-London Näherung
 - verbesserte Näherung (Variationsmethode)
- Symmetrien und Quantenzahlen in Molekülen
- Einfache kovalente Moleküle
 - Elektron Paarung, Kovalente Bindung
 - Ausgerichtet Orbitale, σ und π Bindung
 - Hybridisierung
 - Kohlenwasserstoffe
 - Wasserstoffbrücke
- Bindungstypen
 - kovalent
 - ionisch
 - Van-der-Waals Bindung
 - Wasserstoffbrücken
- Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle
 - starrer Rotator
 - Zentrifugal aufweitung
 - Einfluss des Elektronen Drehimpuls und Spin
 - Schwingung zweiatomiger Moleküle
 - Schwingungs-Rotations Wechselwirkung
- Spektroskopische Molekülübergänge
 - Schwingungs-Rotations Übergänge
 - Auswahlregeln

Moleküle: Einleitung

$$m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \sim M_N$$

$$\frac{m_p}{m_e} = 1835$$

$$\text{Moleküle: } \frac{M}{m} \sim 10^4 - 10^5 \quad (1)$$

← Masse Kern
↑ Masse e^-

Kerne im Molekül oszillieren "langsam" oder "schwach" um relativ stabile Gleichgewichtspositionen, während die Elektronen sich "schnell" im statischen Coulomb potential der Kerne bewegen.

(Null-Punkts-Schwankungen der Kerne klein im Vergleich zu Elektronen)

Molekül habe Größe a : Elektronen \rightarrow typischer Impuls \hbar/a (unschärfe Relation)

$$\rightarrow \text{elektronische Zustände} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} = E_{\text{electron}} \quad (2)$$

($\sim eV$, wie Atome)

Kerne: Elektronen erscheinen als verschmierte Wolke

Falls Kerne sich leicht bewegen \rightarrow kleine Störung der Elektronen Wellenfunktion

\rightarrow kleine Änderung der elektronischen Energie

\rightarrow Kerne bewegen sich auf zu Positionen hin, in denen die elektronische Energie minimal ist.

(Kerne im "elastischen, elektronischen" Medium)

\rightarrow Kerne oszillieren im Minimum der (totalen) Energie

(abstoßende Coulomb Wechselwirkung zwischen Kernen)

Minima: gut angenähert durch quadratische Funktion \rightarrow harmonischer Osz.

$$\sim Mw^2 R^2 \quad R: \text{ Kern-Auslenkung aus Gleichgewicht}$$

Abschätzung: R Auslenkung Kern $\sim a$ (= Größe Molekül)

$$\hat{=} \sim \text{elektronische Anregungs Energie } \hbar^2/ma^2$$

$$\rightarrow Mw^2 a^2 \sim \hbar^2/ma^2$$

(3)

$$\text{vibrations Energie } \rightarrow \hbar w \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\hbar^2}{ma^2} = \sqrt{\frac{m}{M}} E_{\text{elect}} = E_{\text{vib}} \quad (4)$$

($\sim 10^{-2}$ bis $10^{-1} eV$)
(Kern Schwingung)

$$\text{typische Kern Auslenkung } \delta: \quad Mw^2 \delta^2 \sim \hbar w \quad \left(\delta^2 \sim \frac{\hbar w}{Mw^2} \right)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 \sim \frac{\hbar w}{Mw^2 a^2} = \frac{E_{\text{vib}}}{E_{\text{elec}}} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (5)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\delta}{a} \right) \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4} \sim \frac{1}{10}$$

Kerne: Rotation: relative kleine Energien, da nur wenig interne Deformation des Moleküls (starrer Rotator)

$$\text{für Drehimpuls } \hbar \ell: \quad E_{\text{ROT}} \sim \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2M} \quad (6)$$

↑
Trägheitsmoment des Moleküls
 $M = Ma^2$

$$\rightarrow E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M} \frac{\hbar^2}{ma^2} = \left(\frac{m}{M}\right) E_{\text{Electron}}$$

Allgemeiner Zustand eines Moleküls: Kombination von elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Anregungen

$$E = E_{\text{elec.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}} \quad (7)$$

mit relativen Größen:

$$E_{\text{elec.}} : E_{\text{vib.}} : E_{\text{rot.}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (8)$$

Born-Oppenheimer Methode

(auch „adiabatische Methode“ genannt)

(Herleitung des eben erläuterten Modells aus Schrödingergleichung)
 \rightarrow abstoßende Coulomb WW zw. Elektronen

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \rightarrow \text{abstoßende Coulomb WW zw. Kernen} \quad (9)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} & \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} & \text{anziehende Coulomb WW zw. Elektronen + Kernen} \\ (10) & (11) & \end{array}$$

Idee: $\frac{1}{M}$ kinetische Kern Energie: klein, behandle als Störung
 kleiner Parameter: $\left(\frac{\hbar}{a}\right) = \frac{\text{Auslenkung Kerne}}{\text{Auslenkung } e^-} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ (gemäß (5))

Zuerst vernachlässige $T_N \rightarrow$ Kern Positionen, kollektiv mit R bezeichnet, sind dann keine dynamischen Variablen mehr in H , sondern nur Parameter
 Operatoren Zahlen

Schrödinger Gleichung: ↓ kollektive Koordinaten der Elektronen

$$\{T_e + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R)\} \psi_n(r, R) = [\epsilon_n(R) - V_{NN}(R)] \psi_n(r, R) \quad (12)$$

$\epsilon_n = \epsilon_n(R)$ Eigenwert, elektronische Energie (inkl. $V_{NN}(R)$)
↑ kollektive Koord. der Kerne

↪ hängt von R ab, da die Kern Positionen R im Potential auflaufen

Lösungen von (12): vollständige (orthonormale) Basis
 ↳ jede Funktion kann in dieser Basis entwickelt werden

$$(13) \quad \Psi(r, R) = \sum_n \underbrace{\Phi_n(R)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Entwicklungskoeffizienten, hängen von } R \text{ ab.}}} \psi_n(r, R) \quad : \quad \begin{array}{l} \text{Entwicklung der } r\text{-Abhängigkeit} \\ \text{der wirklichen Wellenfunktion } \Psi(r, R) \\ \text{des Moleküls, inkl. Kern Bewegung} \end{array} \quad (13)$$

$$H \Psi(r, R) = (T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (14)$$

Einsetzen von (13) in (14), verwenden von (12), multiplizieren von links mit $\psi_m^*(r, R)$, integrieren über alle Elektronen Positionen r , verwenden der Orthogonalität der ψ_n ($\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$), verwenden dass $T_N \propto \nabla^2$, $\nabla^2(\Phi \psi) = \psi(\nabla^2 \Phi) + 2(\nabla \Phi) \cdot (\nabla \psi) + \Phi \nabla^2 \psi$, und auch Abschätzung, dass die Mischterme $\psi_m^* \psi_n$ vernachlässigbar klein sind, dann folgt (Übung 5, Aufgabe 1)

$$\{T_N + \epsilon_n(R)\} \Phi_n(R) = E \Phi_n(R) \quad (19)$$

Schrödinger Gleichung für $\Phi_n(R)$: die Amplitude, dass die Kerne den Abstand R haben, gegeben dass die Elektronen im Zustand ψ_n sind.

$\epsilon_n(R)$ spielt dabei die Rolle eines effektiven Potentials (welches auch V_{NN} einschließt) für die Kernbewegung, d.h. die Elektronen „bitten“ oder „halten“ die Kerne zusammen mit einer „Kraftkonstante“ oder „Federkonstante“, $\epsilon_n(R)$, die vom Zustand n der Elektronen abhängt.

In dieser Näherung erzeugt also die Kerndynamik keine Mischung der elektronischen Zustände, und es gibt nur einen Term in der Summe (13), d.h.

$$\Psi_{nv}(r, R) = \Phi_{nv}(R) \psi_n(r, R) \quad (20)$$

wobei der Index v die Lösungen von (15) zählt. Die dazugehörigen Energieeigenwerte E_{nv} repräsentieren die gesamte Energie des Moleküls, unabhängig von allen Koordinaten.

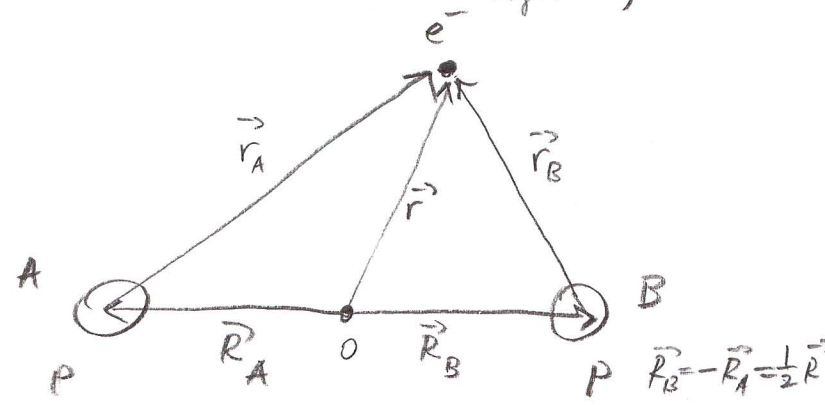
Gebundene Zustände: die potentielle Energie $\epsilon_n(R)$ hat (mindestens) ein Minimum als Funktion von R . Die Werte R_0 , bei denen $\epsilon_n(R_0)$ minimal ist, sind die stabilen Gleichgewichtszustände des Moleküls.

Diese Minima sind nicht eindeutig, da Translationen des gesamten Moleküls oder Rotationen des gesamten Moleküls um seinen Schwerpunkt $\epsilon_n(R)$ nicht beeinflussen.

Vibrationen Entwicklung von $\epsilon_n(R)$ um Minimum R_0 (quadratisch \rightarrow harm. Oszillator)

Das H_2^+ -Molekülion

H_2^+ : 2 Protonen + 1 Elektron
(das einfachste aller Moleküle)



Gemäss Born-Oppenheimer Näherung vernachlässigen wir die kinetische Energie der Kerne, (und auch die Spin-Bahn Wechselwirkung)

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_A|} + \frac{1}{|\vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right) \quad (21)$$

Zur approximativen Lösung verwenden wir die Variationsmethode:

Ausatz: Überlagerung $\psi(\vec{r}) = \alpha \psi_A(\vec{r}) + \beta \psi_B(\vec{r})$ Testwellenfunktion (22)
"LCAO" linear comb. Atomic orbitals

mit $\psi_A(\vec{r})$: Wasserstoff Grundzustand (1s) um Proton A, dito für ψ_B um Proton B

$$\psi_A(\vec{r}) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_A/a_0} \quad (23)$$

(unnormalisiert)

d.h. in diesem Ansatz bauen wir das H_2^+ Molekül aus den $1H$ -Atom Orbitalen auf. Aber $\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}_A = r + \frac{1}{2}\vec{R}$ hängt ψ_A von R ab, dito ψ_B .

Variationsprinzip:

$$E_{\text{test}} = E_{\text{test}}(R) = \langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle \geq \langle \psi_{\text{exakt}} | H | \psi_{\text{exakt}} \rangle = E_{\text{exakt}}$$

$\rightarrow E_{\text{test}} \geq E_{\text{exakt}}$ minimiere $E_{\text{test}}(R)$ als fkt. von R , so dass man möglichst nahe an E_{exakt} kommt.

Bestimmung der Koeffizienten α, β Molekül ist symmetrisch 31

um den Mittelpunkt 0 \rightarrow Elektron Zustände haben Parität unter Reflektion an der Ebene vertikal auf die Achse zw. den Protonen durch den Nullpunkt. $\Rightarrow \alpha \psi_A + \beta \psi_B \rightarrow \alpha \psi_B + \beta \psi_A$

$\rightarrow \beta = \alpha$ gerade Parität ($\psi \rightarrow +\psi$)
 $\beta = -\alpha$ ungerade Parität ($\psi \rightarrow -\psi$)

und wir setzen
$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = C_{\pm} (\psi_A(\vec{r}) \pm \psi_B(\vec{r})) \quad (24)$$

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 1 = C_{\pm}^2 (1 + 1 + 2S(R)) \quad (25)$$

dah.
$$C_{\pm} = \frac{1}{2 \pm 2S(R)}$$

$$S(R) = \text{Überlapp integral} = \int d^3r \underbrace{\psi_A^*(r)}_{=\psi_A(r)} \underbrace{\psi_B(r)}_{\text{Übung}} = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0} \quad (26)$$

(diese Art integral löst man am einfachsten in elliptischen Koordinaten:

$$(27) \begin{cases} \mu = \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \end{cases} \quad \int d^3r f(r) = \int_1^{\infty} d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) f(\mu, \nu, \varphi) \quad (28)$$

Energieerwartungswert: $\langle H \rangle_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle = \epsilon_{\pm}(R)$

$$= \frac{\langle A | H | A \rangle + \langle B | H | B \rangle \pm 2 \langle A | H | B \rangle}{2 \pm 2S}$$

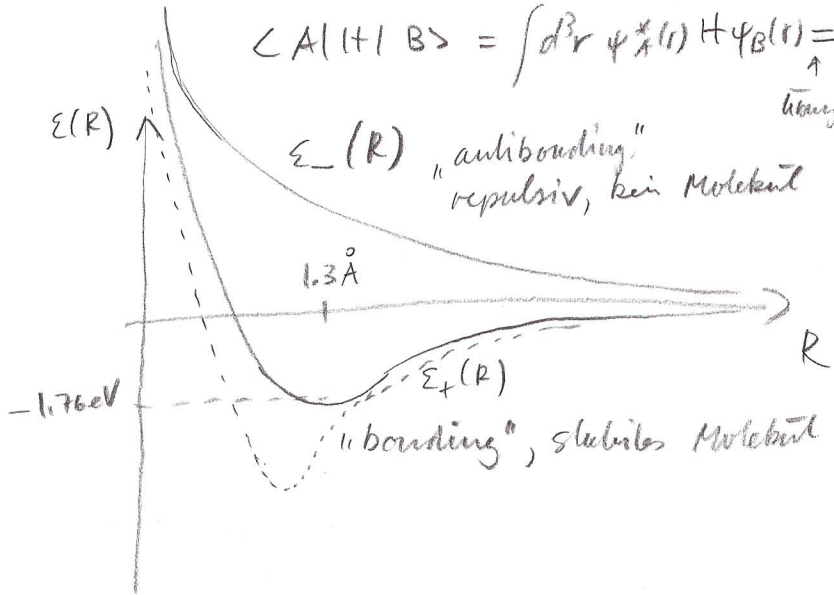
$$(29) = \frac{\langle A | H | A \rangle \pm \langle A | H | B \rangle}{1 \pm S} \quad \int d^3r \psi_A^2 \frac{e^2}{r_B} \quad (\text{Coulomb Integral})$$

mit $\langle A | H | A \rangle = \int d^3r \psi_A^*(r) H \psi_A(r) = -Ry + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0} \quad (30)$

$$\langle A | H | B \rangle = \int d^3r \psi_A^*(r) H \psi_B(r) = \left(-Ry + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) S - \int d^3r \psi_A(r) \psi_B(r) \frac{e^2}{r_B}$$

Austausch Integral

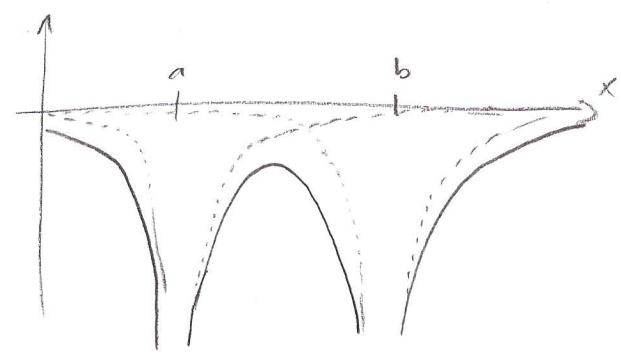
$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}$$
 Übung



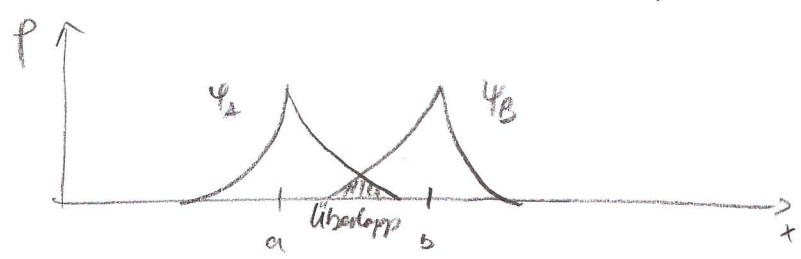
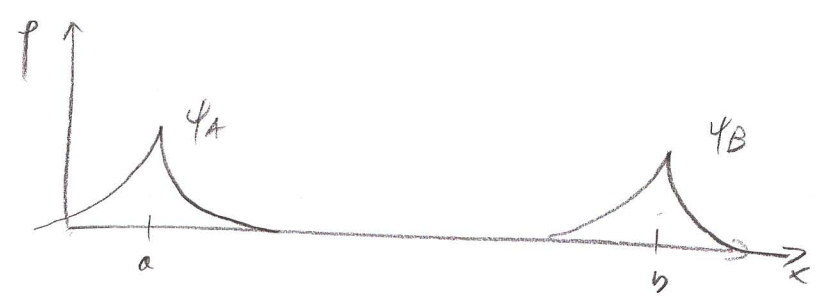
(Experimentell: $R_0 \sim 1.06 \text{ \AA}$
 ψ_+ : bonding orbital $E_0 \sim -2.8 \text{ eV}$
 ψ_- : antibonding orbital

Zur Vorausskizze:

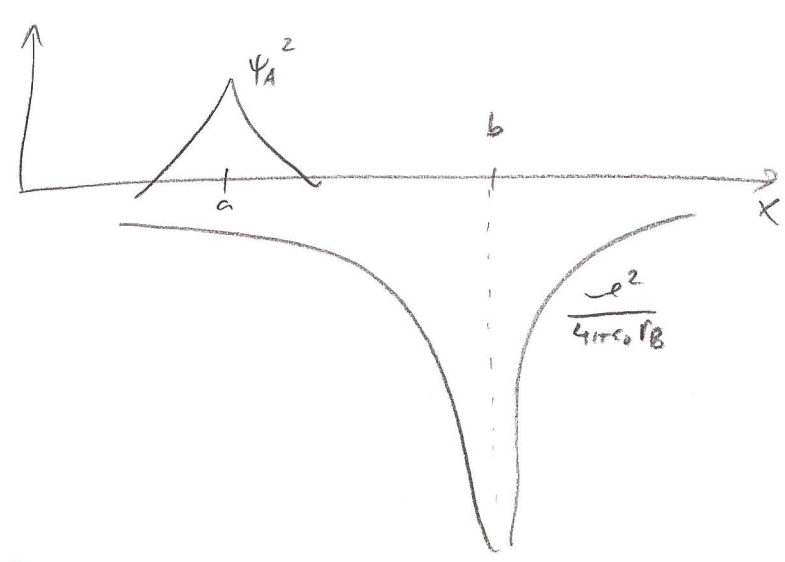
Kernpotentiale



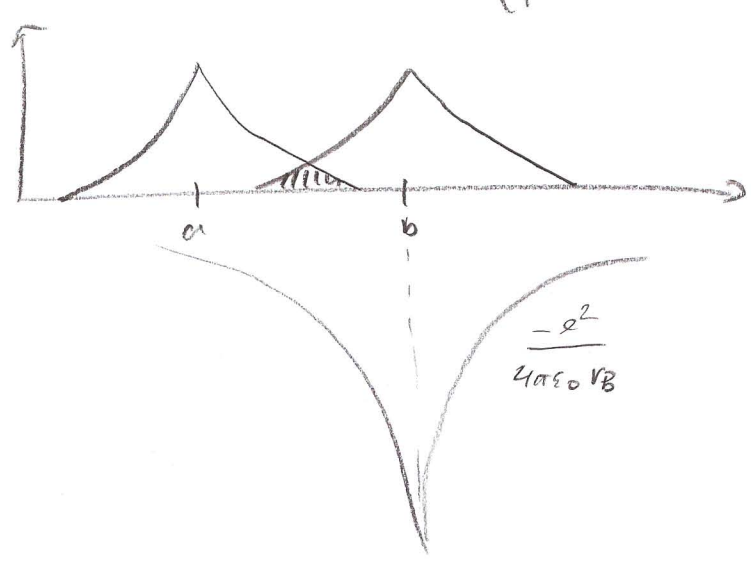
Wellenfunktion



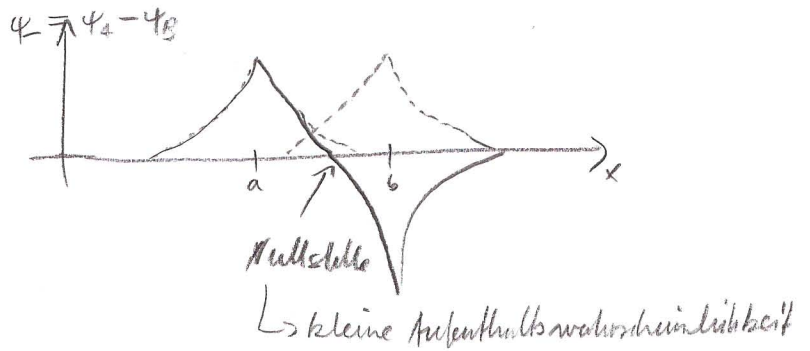
Coulombs Integral



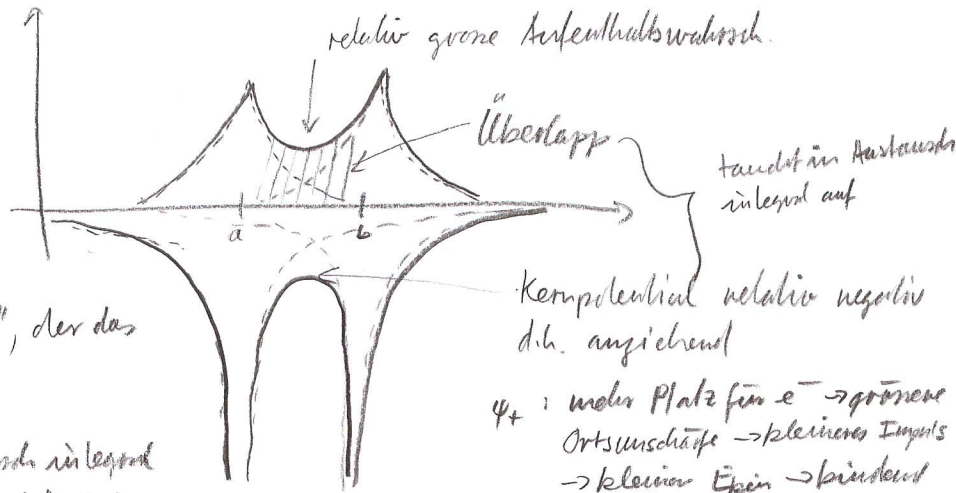
Austausch Integral



ψ_- anti bonding orbital:



ψ_+ bonding orbital:



ψ_+ : Electron bildet den "Leim", der das Molekül zusammenhält

bestimmt durch das Austauschintegral und Austauschdichte $\psi_A \psi_B$ (Überlapp)

\rightarrow quantenmechanischer Effekt. (e^- sowohl auf A wie auch auf B)

$R \gg a_0$

ψ_+ sehr ähnlich zur wahren Wellenfunktion

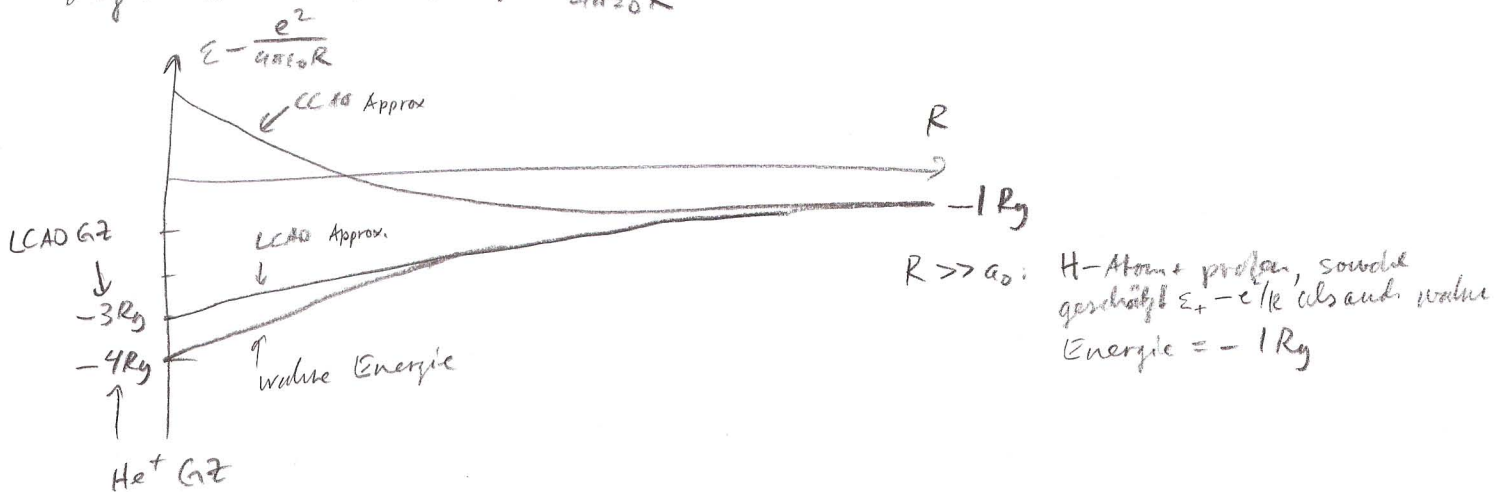
$R \ll a_0$

wahre Wellenfunktion: 1s Zustand des He^+ Ions

aber, für $R \rightarrow 0$: ψ_+ H-Atom 1s Zustand

$\rightarrow \psi_+$ ungenau für $R \rightarrow 0 \rightarrow$ geschätzte Bindungsenergie kleiner als wahre (und größerer GKW Abstand als wahrer)

dazu: betrachte $\epsilon(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} =$ elektronischer Teil der Energie



Verbessertes Ansatz

$$\psi_A = C(1 + \lambda z) e^{-\gamma(R)r_A/a_0}$$

$\lambda, \gamma(R)$: Variationsparameter
 z -Koordinate entlang Achse zw. Protonen

$\lambda, \gamma(R)$: Parameter, optimieren, so dass $\epsilon_+(R)$ minimal wird.

- Wechselwirkung zw. Elektron und Protonen: Ladungsverteilung nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern in z-Richtung verformt.
- auch radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung von $|\phi_{A,B}(r_{H,B})|^2$ des Elektrons hängt vom Kernabstand R ab: $\eta(R)$; $\eta > 1$: Kontraktion der atomaren Orbitale \rightarrow Erniedrigung der potentiellen Energie
- Kinetische Energie: Kontraktion der Orbitale \rightarrow weniger Platz \rightarrow mehr kinetische Energie (azimutal, ungehindert entlang z) ... Minimum: Optimum in Bezug auf potentielle und kinetische Energie.

$$\begin{aligned} \langle E_{kin}^{\perp} \rangle &= \frac{1}{2} m v_{\perp}^2 && \text{senkrecht zur z-Achse} \\ \langle E_{kin}^z \rangle &= \frac{1}{2} m v_z^2 && \text{entlang z-Achse} \end{aligned}$$

Methodik	$\langle E_{kin}^{\perp} \rangle$	$\langle E_{kin}^z \rangle$	$\overline{E_{kin}}$	$\overline{E_{pot}}$	E	alle Energien in $Ry = 13.6eV$
LCAO	0.60	0.18	0.78	-1.9	-1.12	
LCAO ($\eta = 1.25$)	0.92	0.28	1.20	-2.4	-1.20	
exakt	0.95	0.30	1.25	-2.5	-1.25	
H + H ⁺ ($R = \infty$)	0.67	0.33	1.00	-2.0	-1.0	

Wellenfunktion	$\Sigma_+(R_{min}) [eV]$	R/a_0
LCAO	1.76	2.5
LCAO $\eta \neq 0, \lambda = 0$	2.25	2.0
LCAO $\eta \neq 0, \lambda \neq 0$	2.65	2.0
exakt	2.79	2.0