

6 Moleküle

6.1 Grundlegende Konzepte

Für das einfachste Molekül H_2 mit zwei Kernen (Protonen)

Kerne: Masse M

Elektronen: Masse m

Hamilton

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_2} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{R_2}$$

kin. e_1 e_2 p_1 p_2

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} \right.$$

$e_1 \leftrightarrow e_2$ $p_1 \leftrightarrow p_2$ $e_1 \leftrightarrow p_1$ $e_2 \leftrightarrow p_2$

$$\left. - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} \right)$$

$e_1 \leftrightarrow p_2$ $e_2 \leftrightarrow p_1$

Eine exakte Lösung ist nicht möglich.

ADFER Kerne sind sehr viel schwerer als Elektronen

\Rightarrow Kernbewegung viel langsamer als Elektronenbew.

6.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Def $\vec{R} := \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, $R = |\vec{R}|$

Annahme Das Molekül rotiert nicht,
d.h. die Richtung von \vec{R} ist fest,
wähle \vec{R} in x -Richtung ($\vec{R} = R \cdot e_x$)

Ziel Halte jetzt auch R gedanklich fest und berechne die Gesamtenergie

$$E(R) = V_{\text{eff}}(R) \quad \text{eff. Potential für die Kerne}$$

Beachte Diese Gesamtenergie hängt vom elektronischen Zustand (n, l, m_l, m_s, m_s)

Denke diese Gesamtenergie als effektive potentielle Energie im Hamilton-Operator der Kerne

$$H_{\text{Kern}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{eff}}(R)$$

red. Kernmassen

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Potentialkurve

hierbei haben wir eine mögliche Translationsbew. unterschrieben (wie rot-Energie)

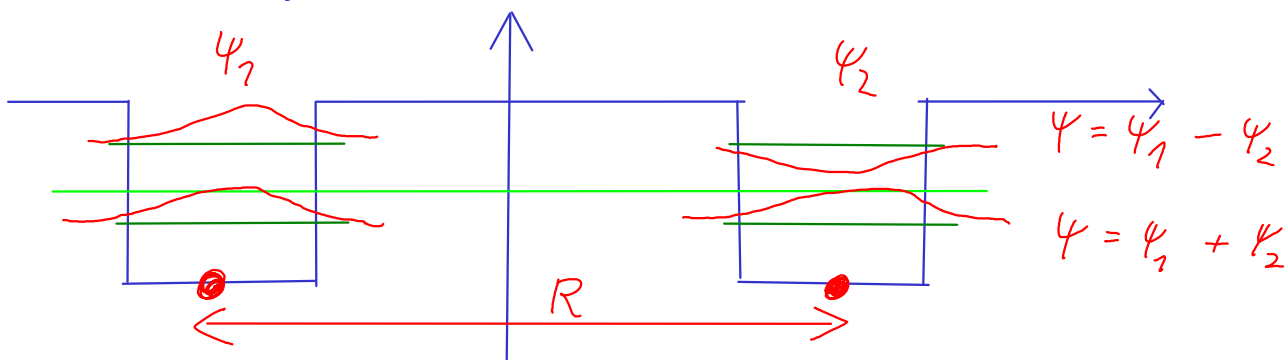
Die Berechnung des effektiven Potentials ist nicht einfach und i.A. nur näherungsweise möglich

6.7.2 Molekülbindung

6.7.2.1 Homöopolare (kovalente) Bindung

"Linear Combination of Atomic Orbitals" (LCAO)

Zur Erinnerung (Kap 2-2.8)



Aufspaltung in

symmetrisch = bindend

antisymmetr. = antibindend

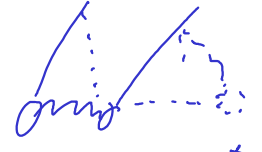
Zustände

vgl 2 gekoppelte

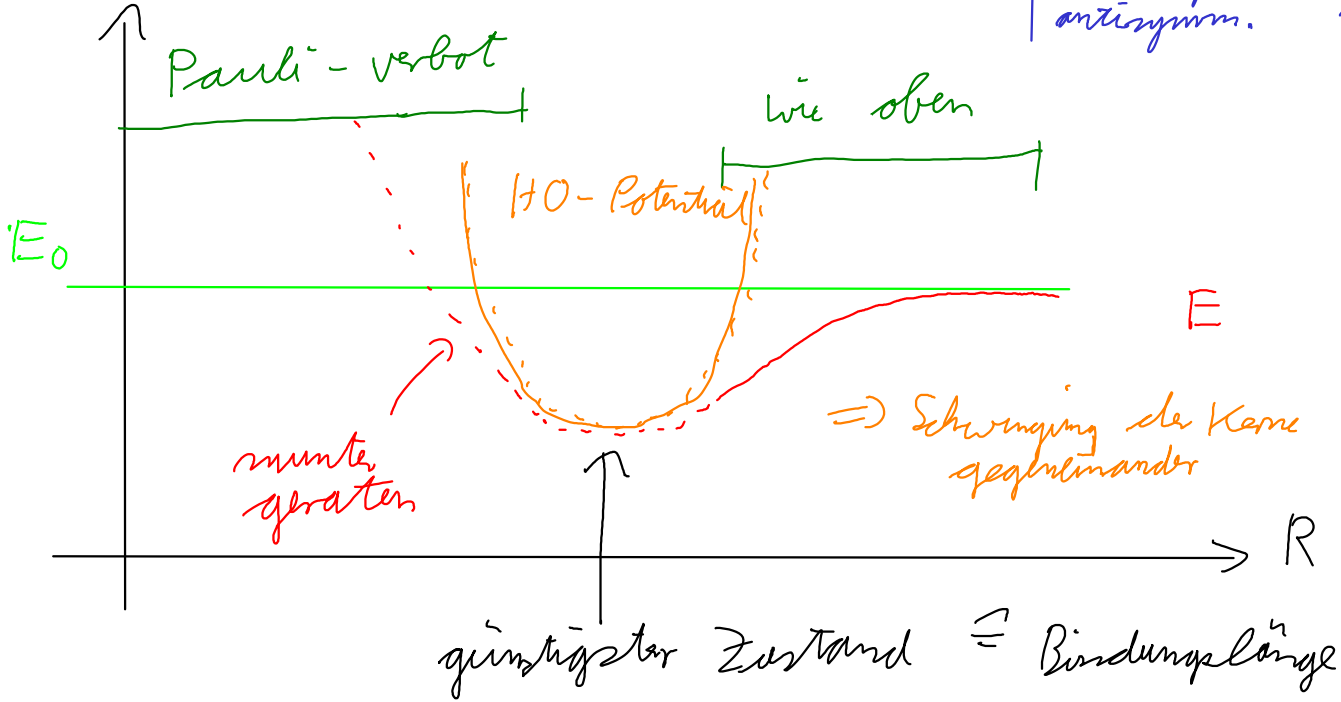
H O



hohe Energie,
antisymm.



symmetr.
niedere Energie

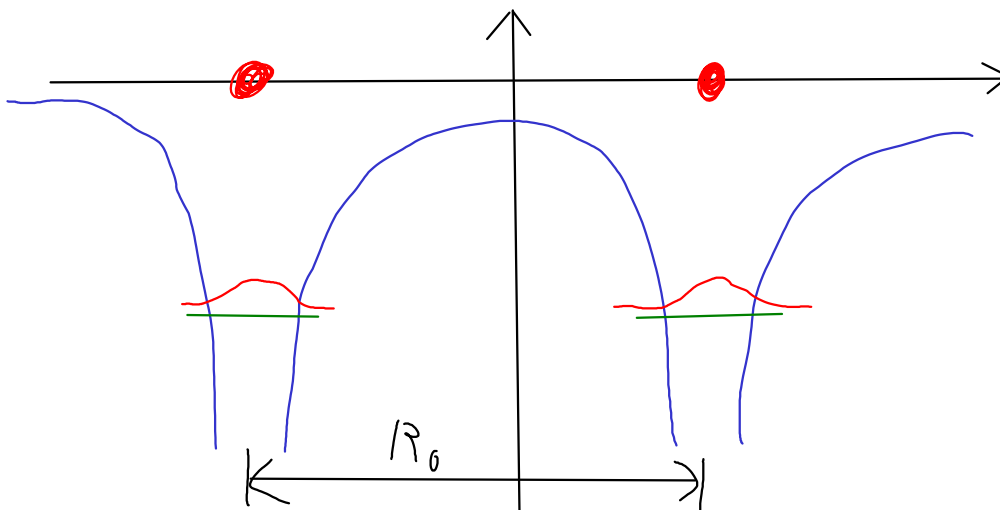


=> Energieabsenkung (Bindung)

=> Anstieg kommt vom Pauli-Verbot
(zu starke Überlapp der Elektronen)

=> Kerne: Coulomb-Abstoßung

=> Gleichgewichtsabstand r_0 (oder Bindungslänge)

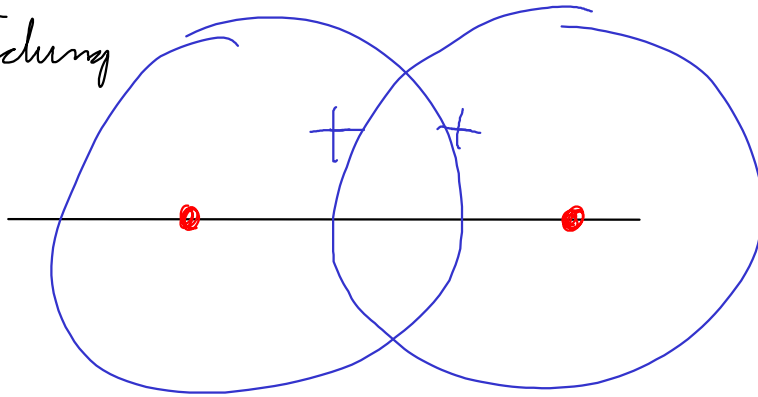


typische Abstände sind $R_0 \approx 3 a_B$

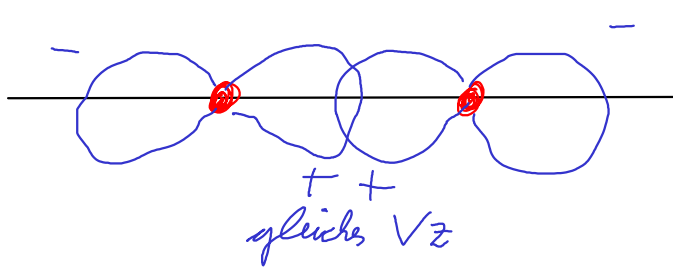
Bohrscher Radius

Anschaulich: bei Abstand von $2 a_B$ überlappen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen
 \Rightarrow Pauli-Verbot

• σ -Bindung

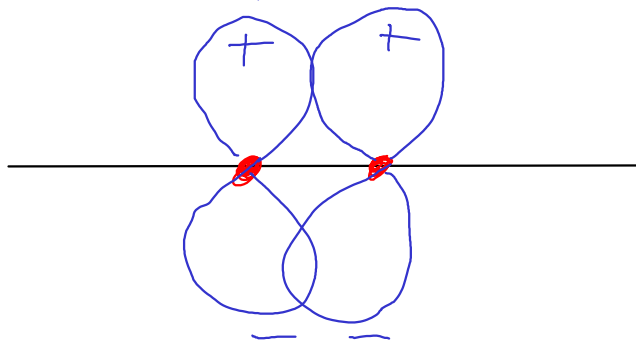


s - Zustand



p - Orbital

π -Bindung



Typische Bindungsenergien: 1-10 eV

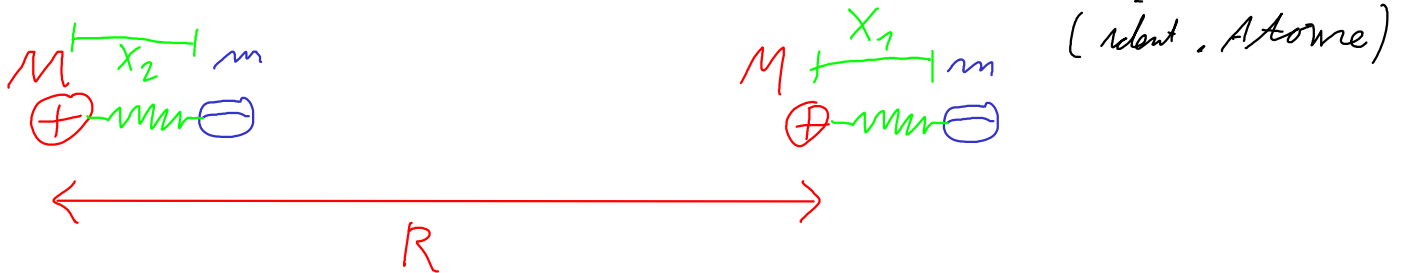
6.1.2.2 Van-der-Waals Bindung

Edelgasatome (z.B. He) besitzen bereits eine sehr stabile Konfiguration

⇒ kovalente Bindung ist nicht „attraktiv“,
keine wirkliche Energieabgabe

Induzierte Dipol - Dipol Wechselwirkung funktioniert
immer, aber typ. Bindungsenergien sind
10 - 100 meV (0,1 - 0,01 eV)

Einfaches Modell:



Hamilton-Fkt. ohne Wechselwirk.

$$H_0 = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{1}{2} D x_1^2 + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{1}{2} D x_2^2$$

dieser Oszillator schwingt mit $\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}$

Quantenmechan. Grundzustandsenergie $E_0 = 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \frac{\hbar}{2}$

Hamilton mit Wechselwirk. (Coulomb)

$$H = H_0 + H_{ww}$$

$$H_{ww} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(+ \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{x_1-x_2}{R}} - \frac{1}{1 + \frac{x_1}{R}} - \frac{1}{1 - \frac{x_2}{R}} \right)$$

Taylorreihe für $R \gg x_1, x_2$ ($\frac{1}{1+x} \approx 1-x+x^2$)

$$\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\underline{1} + \left(\underline{1} - \frac{x_1 - x_2}{R} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{R^2} \right) - \left(\underline{1} - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} \right) - \left(\underline{1} + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(\underline{x_2^2} - 2x_1x_2 + \underline{x_2^2} - \underline{x_1^2} - \underline{x_2^2} \right)$$

$$= -\frac{e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \text{Wechselwirkungsenergie}$$

↑

magnit. - super

Einfließen von Normalschwingungen

$$X_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \hat{=} \text{symmetrische Mode}$$

$$X_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \hat{=} \text{antisymmetrisch}$$

\Leftrightarrow

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_s + X_a)$$

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_s - X_a)$$