

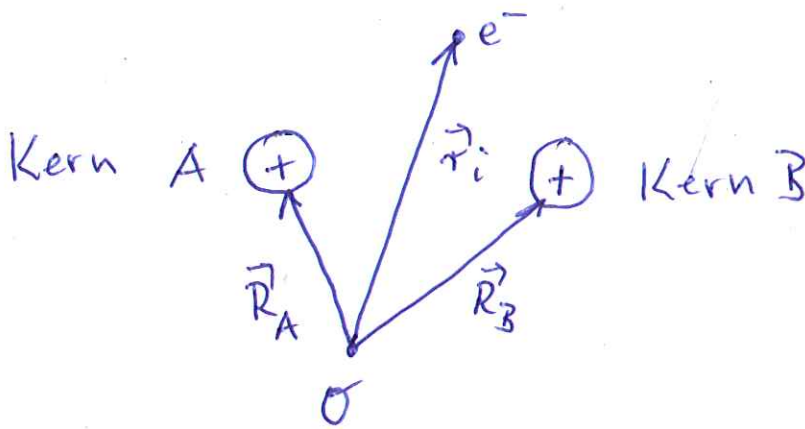
II Moleküle

- x Warum können sich neutrale Atome zu stabilen Molekülen verbinden?
- x Innere Energieniveausstruktur

hier: zweiatomige Moleküle

1. Die Schrödingergleichung eines zweiatomigen Moleküls

Vierteilchenproblem



Kinetische Energie der Kerne

$$K_K = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{\vec{R}_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_{\vec{R}_B}$$

Kinetische Energie der Elektronen

$$K_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_i}$$

Wechselwirkung zwischen den geladenen
Teilchen:

$$V = \frac{z_A z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

repulsive Kern-Kern
Coulomb-WW

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left(\frac{z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} \right)$$

attraktive
Kern-e⁻
Wechselwirkung

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

repulsive Coulomb-WW
zw. Elektronen

Schrödinger-Gleichung:

$$[K_K + K_e + V] \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_i)$$

$$= E \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_i)$$

Kompliziert!

2. Das einfachste Molekül: Das H_2^+ -Ion

$\bullet e^-$

A \oplus

\oplus B

3 Körper Problem

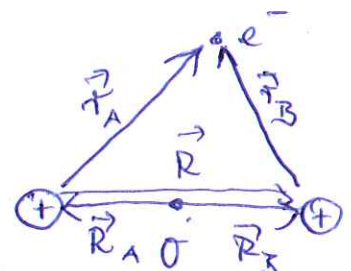
x einfachstes Molekül

x exakt lösbar!

x Modell eines Elektrons in einem
2-Zentren-Potential

x in elliptischen Koordinaten exakt
lösbar!

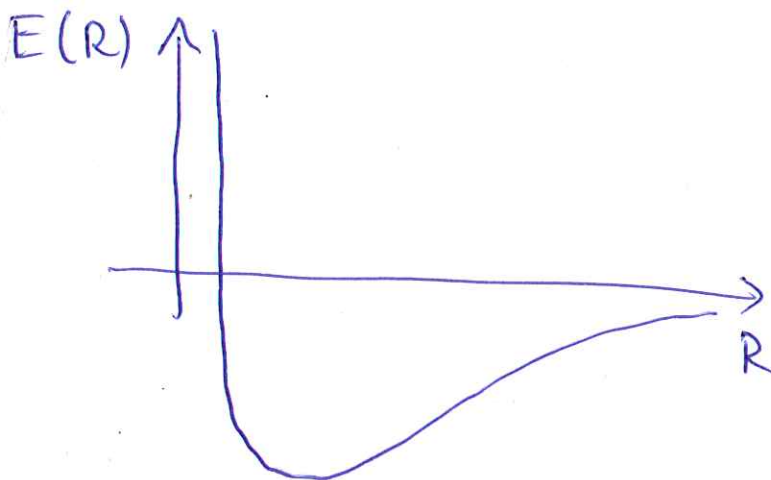
Schrödinger - Gleichung


$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{\vec{r}_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_{\vec{r}_B} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \right] \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_A, \vec{r}_B) = E \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_A, \vec{r}_B)$$

Vernachlässige die kinetische Energie der Kerne, da sie wegen $M_A, M_Z \gg m_e$ wesentlich kleiner ist als die der Elektronen.

- x Betrachte die Kerne als festgenagelt und löse die Schrödinger-Gleichung für e^- in einem statischen Potential, das durch die Kerne gebildet wird.
- x Für verschiedene Kernabstände R wird die Rechnung wiederholt.

\Rightarrow Energie der e^- als Funktion der Anordnung der Kerne, d.h. als Fkt. von $|\vec{R}|$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R)$$

$$= E(R) \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R)$$

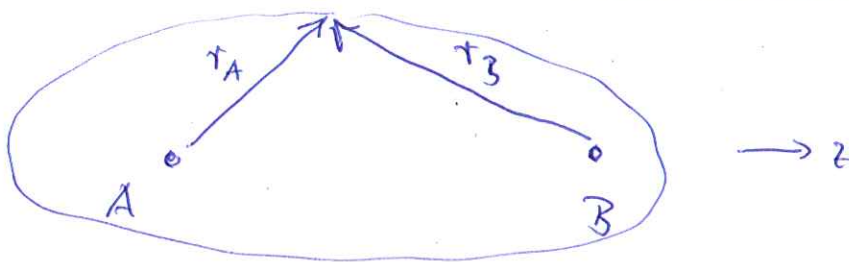
Man kann die Schrödinger-Gleichung in Analogie zum H-Atom exakt lösen, wenn man elliptische Koordinaten einführt.

a) $\varphi = \arctan \frac{y}{x}$

b) $\mu = \frac{r_A + r_B}{R}$

$\mu = \text{const.}$

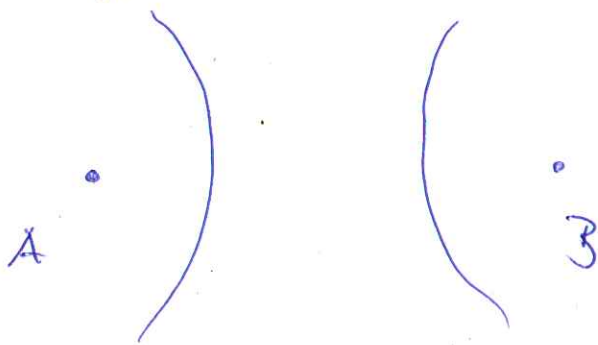
Rotationsellipsoide



c) $\nu = \frac{r_A - r_B}{R}$

$\nu = \text{const.}$

Hyperboloide



Zur Lösung der Schrödingergleichung
wird ein Separationsansatz gemacht

$$\psi = M(\mu) N(\nu) \Phi(\varphi)$$

Lösen der Gleichung ergibt Energie-
eigenwerte E_n , die aber für jeden
Kernabstand R bestimmt werden
müssen

$$\Rightarrow E_n \rightarrow E_n(R)$$

molekulare Potentiale

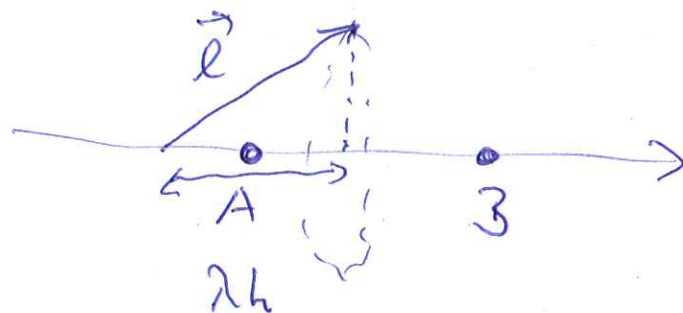
siehe Folie 1

Durch welche Quantenzahlen können die molekularen Potentiale gekennzeichnet werden?

Erinnerung: Im H-Atom n, l $(2l+1)$ -fach entartet

Hier: Hauptquantenzahl n
Drehimpuls l

aber: ausgezeichnete Achse, um die der Drehimpuls \vec{L} präzediert: Kernverbindungsachse



$$|\langle L_z \rangle| = \lambda h$$

Im axialen elektrischen Feld der Kerne hängt die Energie des Moleküls nicht von der Richtung ab

$$\lambda = |m|$$

Der Zustand eines Elektrons in
einem zwei-atomigen Molekül ist
durch die \times Hauptquantenzahl n
 \times die Drehimpulsprojektions-
quantenzahl λ

\times und die Projektionsquanten-
zahl λ bestimmt

Welche Werte kann l annehmen?

l ganzzahlig $< n$, wie H-Atom

Welche Werte kann λ annehmen?

$$\lambda \leq l$$

Bsp.: $n=1$ $l=0$ $\lambda=0$

1s σ

$n=2$ $l=0$ $\lambda=0$

2s σ

$n=2$ $l=1$ $\lambda=0$

2p σ

$n=2$ $l=1$ $\lambda=1$

2p π

$$n=3 \quad l=0 \quad \lambda=0$$

3s σ

$$n=3 \quad l=1 \quad \lambda=0, 1$$

3p σ oder 3p π

$$n=3 \quad l=2 \quad \lambda=0, 1, 2$$

3d σ , 3d π , 3d δ

Folie 2

Wie sehen nun die Wellenfkt
aus? $\psi_{n\lambda\lambda}$?

Sie beschreiben die räuml. Verteilung
der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der e^-
im Molekül: Molekülorbital

Jeder Molekülorbital kann mit $2e^-$
besetzt werden. ($m_s = \pm \frac{1}{2}$)

Wie sehen die Molekülorbitale aus?

Folie 2

Wie können wir uns das Zustand kommen der molekularen Orbitale aus den atomaren Orbitalen vorstellen?

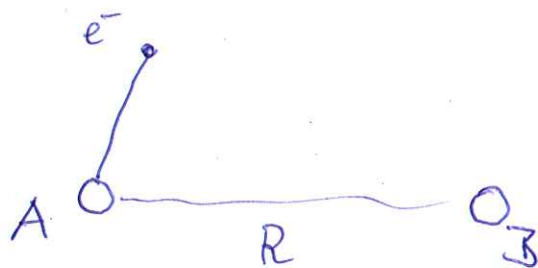
Molekülorbitale im H_2^+ Ion und die LCAO-Näherung (Linear Combination of atomic orbitals)



Wir stellen uns nun das H Atom im 1s Grundzustand vor.

Die atomare Wellenfunktion des Elektrons ist dann,

$$\Phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_A/a_0}$$



aber: Elektron kann sich bei A oder B aufhalten.



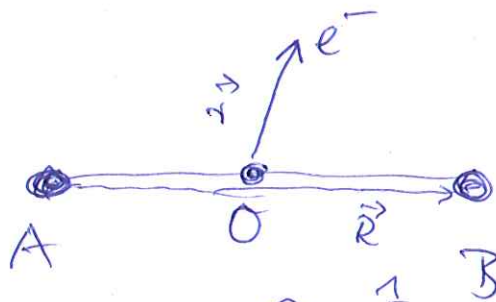
$$\Phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_B/a_0}$$

Molekülwellenfunktion ist dann:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = c_1 \Phi_A(\vec{r}_A) + c_2 \Phi_B(\vec{r}_B)$$

wobei $\vec{r}_A = \vec{r} + \vec{R}/2$

$\vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}/2$



$$\begin{aligned} \int |\psi|^2 d^3r &= c_1^2 \int |\Phi_A(\vec{r}_A)|^2 d^3r + c_2^2 \int |\Phi_B(\vec{r}_B)|^2 d^3r \\ &+ 2c_1 c_2 \underbrace{\text{Re} \int \Phi_A \Phi_B d^3r}_{S_{AB}} = 1 \end{aligned}$$

$|c_1|$

S_{AB}

Überlappintegral,
hängt von Kernabstand
 R ab.

Aus Symmetriegründen muß $|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c|^2$
und $c_1 = \pm c_2$ sein

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

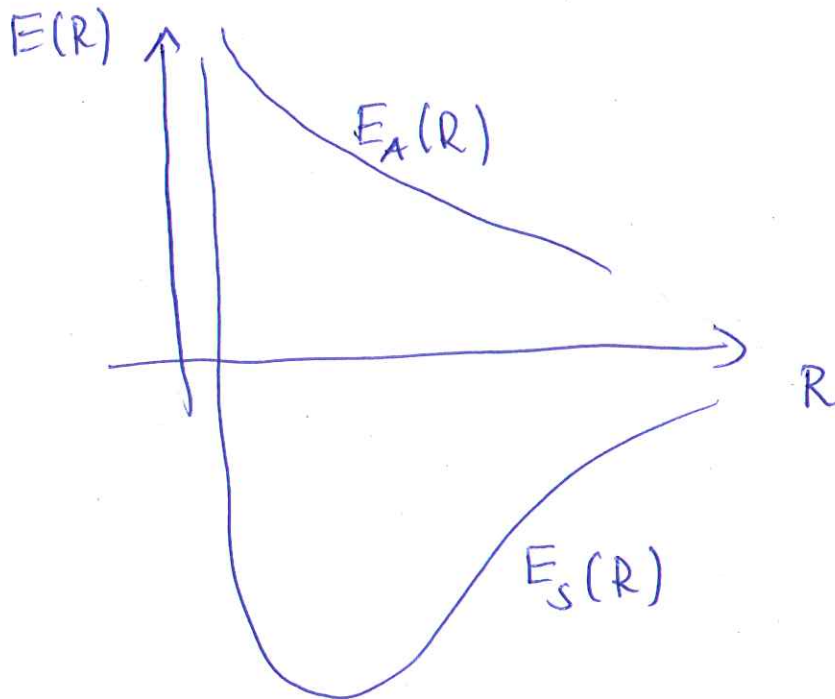
$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$

Folie 3

Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d^3r$$

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle(R) !!$$



ψ_S : bindender Zustand

ψ_A : ~~antibindender~~ abstoßender Zustand

Bindung im Fall von ψ_S durch große Aufenthaltswahrscheinlichkeit des e^- zwischen den Kernen.

Attraktive Coulomb-WW wirkt wie ein Kitt!

Bisher: ~~Atom~~ Elektron im 2-Zentren Potential

Jetzt: Erweiterung auf 2 Elektronensystem

3. Das H_2 -Molekül



Schrödinger-Gleichung?

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right]$$

Nicht exakt lösbar!

\Rightarrow Näherung

3.1. Molekülorbitalnäherung

Was kennen wir bisher?

Molekülorbitale für H_2^+ Ion $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$

Nun: 2-Elektronensystem, d.h. wir setzen
2-Elektronen im H_2 -Molekül einfach
in das niedrigste Molekülorbital,
das wir im H_2^+ -Ion kennengelernt
haben 158

Gesamt - 2-Elektronen-Wellenfunktion?

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_S(\vec{r}_1) \cdot \Psi_S(\vec{r}_2)$$

Bedeutung: Vernachlässigung der WW zwischen den e^-

Erinnerung: He $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \Phi_{1s}(\vec{r}_1) \Phi_{1s}(\vec{r}_2)$

Insgesamt muß der Ansatz symmetrisch unter der Vertauschung der 2 Elektronen sein

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \Psi_S(\vec{r}_1) \Psi_S(\vec{r}_2) \left[\chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^-(1) \chi^+(2) \right]$$

$S=0 \quad M_S=0$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2+2S_{AB}} \left[\Phi_A(\vec{r}_1) + \Phi_B(\vec{r}_1) \right] \left[\Phi_A(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_2) \right]$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes und mit Hilfe des H-Operators, kann nun die Energie $E(R)$ des H_2 -Moleküls berechnet werden.

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

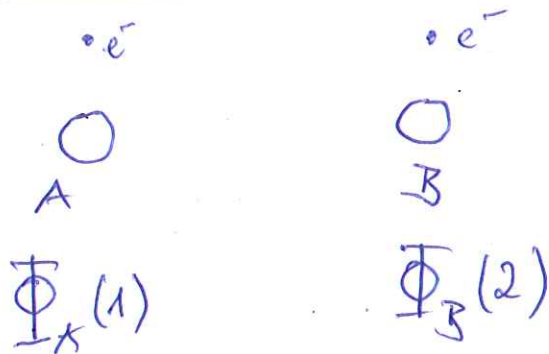
Energie: doppelte Energie des H_2^+ Ions plus e^- -Abstoßung - Kernabstoßung

Sie Abb. 9.13

$$E_3 \approx 3,5 \text{ eV}$$

Andere Näherung:

3.2. Mottler-London Näherung



Ein Elektron befindet sich am Kern 1

Ein Elektron befindet sich am Kern 2.

$$\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_A(\vec{r}_1) \cdot \Phi_B(\vec{r}_2) c_1$$

Elektronen sind ununterscheidbar

d.h.

$$\psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_A(\vec{r}_2) \cdot \Phi_B(\vec{r}_1) c_2$$

Insgesamt:

Symmetrische oder antisymmetrische
Linearkombination

d.h.

$$\psi_{s,a} = \psi_1 \pm \psi_2$$

Unterschied zur vorherigen Vorgehensweise:

Dort: Ansatz für ein Elektron, das sich in einem Eigenzustand des 1-Teilchenpotentials befindet und deshalb nahe A oder B sein kann.

Nur: e^- bei A oder B und dann Symmetrisierung/Antisymmetrisierung

3.3 Vergleich der beiden Näherungen

Molekülorbitalnäherung:

$$\psi_S(1,2) \approx \left[\underbrace{\Phi_A(1) \Phi_A(2)} + \underbrace{\Phi_B(1) \Phi_B(2)} + \Phi_A(1) \Phi_B(2) + \Phi_A(2) \Phi_B(1) \right]$$

Hückel London:

$$\psi_S \approx \left[\Phi_A(1) \Phi_B(2) + \Phi_A(2) \Phi_B(1) \right]$$

ersten zwei Terme fehlen.

Welche Terme sind das?

x Beide Elektronen bei Kern A oder
beide Elektronen bei Kern B.

→ Ionennukleol $H^+ + H^-$



recht unwahrscheinlich

~~Heitler London~~
Molekularorbitalnäherung
trotzdem mit vollem
Gewicht

~~Heitler London~~
vernachlässigt.

Deshalb: Verbesserung der Näherung

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\{ \Phi_A(1) \Phi_B(2) + \Phi_A(2) \Phi_B(1) \right. \\ \left. + \lambda \left[\Phi_A(1) \Phi_A(2) + \Phi_B(1) \Phi_B(2) \right] \right\}$$

Minimierung von $E(\lambda)$ @ jedem λ

Abb. 9.14 Demtröder III

4. Die physikalischen Ursachen der Molekülbindung

- x räumliche Umordnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der atomaren Valenzelektronen
Elektronendichte großer zwischen den Kernen
→ elektrostatische Anziehung
- x Zwei Kerne teilen sich ein oder mehrere Valenzelektronen.
→ gr o ere räuml. Ausdehnung des Molekül orbitals
→ verringerte mittlere kinetische Energie
Austauschterm