

---

# Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

---

**Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003**

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut  
Bayerische Akademie der Wissenschaften  
und  
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)  
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8  
D-85748 Garching  
Rudolf.Gross@wmi.badw.de



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus . . . . .	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes . . . . .	4
1.1.2 Dualismus der Materie . . . . .	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen . . . . .	10
1.2.1 Wellenpakete . . . . .	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	13
1.2.3 Messprozess und Observable . . . . .	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen . . . . .	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik . . . . .	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen . . . . .	22
1.3.2 Operatoren . . . . .	29
1.3.3 Erwartungswerte . . . . .	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	34
1.3.5 Zulässige Operatoren . . . . .	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung . . . . .	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	38
1.3.8 Anwendungen . . . . .	40
1.4 Ununterscheidbarkeit . . . . .	41
1.5 Fermionen und Bosonen . . . . .	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen . . . . .	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin . . . . .	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot . . . . .	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie . . . . .	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot . . . . .	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
2.1	Historisches . . . . .	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen . . . . .	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen . . . . .	63
2.3.1	Größe von Atomen . . . . .	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen . . . . .	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse . . . . .	65
2.4	Die Struktur von Atomen . . . . .	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	82
3.1.1	Spektralanalyse . . . . .	82
3.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs . . . . .	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell . . . . .	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome . . . . .	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung . . . . .	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial . . . . .	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	98
3.3.4	Der Drehimpuls . . . . .	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit . . . . .	113
3.3.6	Quantenzahlen . . . . .	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	122
3.4	Der Elektronenspin . . . . .	125
3.4.1	Experimentelle Fakten . . . . .	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins . . . . .	127

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
4.1	Experimentelle Befunde . . . . .	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus . . . . .	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur . . . . .	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm . . . . .	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom . . . . .	145
4.4	Die Lamb-Shift . . . . .	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld . . . . .	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt . . . . .	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt . . . . .	172
4.8	Der Stark-Effekt . . . . .	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms . . . . .	176
4.10	Vertiefungsthemen . . . . .	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons . . . . .	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope . . . . .	187
5.3	Rydbergatome . . . . .	188
5.4	Exotische Atome . . . . .	191
5.4.1	Myonische Atome . . . . .	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff . . . . .	193
5.4.3	Positronium . . . . .	194
5.5	Quarkonium . . . . .	196
5.6	Exzitonen . . . . .	196

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge . . . . .	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien . . . . .	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite . . . . .	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung . . . . .	211
6.3.3	Stoßverbreiterung . . . . .	213
6.4	Übergangsmatrixelemente . . . . .	217
6.4.1	Parität . . . . .	219
6.4.2	Auswahlregeln . . . . .	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl . . . . .	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl . . . . .	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs . . . . .	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung . . . . .	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge . . . . .	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen . . . . .	234
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
7.1	Das Heliumatom . . . . .	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung . . . . .	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion . . . . .	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren . . . . .	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen . . . . .	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren . . . . .	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	252
7.3.1	Die <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die <b>j-j</b> -Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei <b>L-S</b> -Kopplung . . . . .	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata . . . . .	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln . . . . .	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus . . . . .	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen . . . . .	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen . . . . .	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl . . . . .	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen . . . . .	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms . . . . .	273
7.7.2	Alkalimetalle . . . . .	275
7.7.3	Erdalkalimetalle . . . . .	278
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
8.1	Einfachanregungen . . . . .	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse . . . . .	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse . . . . .	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation . . . . .	286
8.2.2	Innerschalenanregungen . . . . .	287
8.3	Röntgenstrahlung . . . . .	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum . . . . .	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien . . . . .	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz . . . . .	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . . .	308
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
9.1	Das Einelektronen-Molekül — $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls . . . . .	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung . . . . .	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — $H_2$ -Molekül . . . . .	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung . . . . .	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung . . . . .	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen . . . . .	332
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften . . . . .	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole . . . . .	336
9.3.3	Valenzelektronen . . . . .	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere . . . . .	339
9.4	Die Molekülbindung . . . . .	341
9.5	Die Kernbewegung . . . . .	345
9.5.1	Der starre Rotator . . . . .	346
9.5.2	Molekülschwingungen . . . . .	348
9.6	Hybridisierung . . . . .	353
9.6.1	Das Wassermolekül . . . . .	353
9.6.2	sp-, sp <sup>2</sup> - und sp <sup>3</sup> -Hybridisierung . . . . .	354
<b>II</b>	<b>Wärme-statistik</b>	<b>363</b>
<b>10</b>	<b>Grundlagen der Wärmelehre</b>	<b>365</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	366
10.1.1	Systeme . . . . .	366
10.1.2	Phasen . . . . .	366
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	367
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	369
10.2.1	Definitionen . . . . .	369
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	371
10.2.3	Der Druck . . . . .	371
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	372
10.2.5	Die Entropie . . . . .	373
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	374
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	374
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	374
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	375
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	375
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	376



10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	377
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	378
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	379
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	381
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	381
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	382
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	383
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	384
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	385
10.5.1	Energieformen . . . . .	385
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	388
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	389
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	390
10.5.5	Die thermodynamischen Hauptsätzen . . . . .	395
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>399</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	401
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	401
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	402
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	404
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	404
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	404
11.2.3	Verteilungen . . . . .	405
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	408
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	409
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	410
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	412
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	414
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	415
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	416
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	418
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	421
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	428
11.6.1	Entropie . . . . .	428

11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	430
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials . . . . .	430
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	431
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	431
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	432
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	433
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	434
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	437
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	438
<b>12</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	<b>445</b>
12.1	Repräsentative Ensemble . . . . .	446
12.1.1	Abgeschlossenes System . . . . .	446
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	446
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	447
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	448
12.2.1	Der Gibbs-Faktor . . . . .	450
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	450
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	453
12.3.1	Große Zustandssumme . . . . .	453
12.3.2	Mittelwerte . . . . .	453
12.3.3	Zustandssumme . . . . .	455
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	458
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	460
12.4.1	Das ideale einatomige Gas . . . . .	460
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	463
12.4.3	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	464
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	468
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	470
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	473
12.5.3	Die barometrische Höhenformel . . . . .	475
12.5.4	Thermalisierung . . . . .	476

<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>483</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	484
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	484
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	484
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	487
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	487
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	490
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	491
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	494
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	495
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	499
13.3.1 Das freie Elektronengas . . . . .	502
13.3.2 Das Photonengas . . . . .	506
13.4 Vertiefungsthema:	
Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	509
13.4.1 Historische Entwicklung . . . . .	509
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	510
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	516
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	520
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz . . . . .	522
 <b>III Anhang</b>	 <b>527</b>
A Rutherfordsche Streuformel . . . . .	529
B Krummlinige Koordinaten . . . . .	534
C $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	540
D Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	542
E Heliumatom . . . . .	544
F Potenzialkurve für das $H_2^+$ -Molekül . . . . .	546
G Literatur . . . . .	551
H SI-Einheiten . . . . .	553
H.1 Geschichte des SI Systems . . . . .	553
H.2 Die SI Basiseinheiten . . . . .	555
H.3 Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	556
H.4 Vorsätze . . . . .	558
H.5 Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	559
I Physikalische Konstanten . . . . .	563



## Kapitel 9

# Moleküle

Moleküle sind Atomverbände, wobei zwischen den Atomen genügend starke Bindungskräfte herrschen, damit das Molekül nach außen als abgeschlossene Einheit betrachtet werden kann. Andererseits ist die Bindung der Atome zu einem Molekül schwächer als die Bindungskraft innerhalb eines einzelnen Atoms, so dass die elektronische Struktur der einzelnen Atome weitgehend erhalten bleibt bzw. durch die Bindung der Atome zu einem Molekül nur leicht modifiziert wird. Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst in der Regel nur die Elektronen in der äußersten Schale der beteiligten Atome, die so genannten *Valenzelektronen*, die für die chemischen Eigenschaften der Atome von zentraler Bedeutung sind. Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst daher maßgebend die chemischen Eigenschaften, so dass wir bei Molekülen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von einer neuen Substanz sprechen können.

Der Begriff Molekül schließt nach dieser Definition so einfache Dinge wie Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) genauso mit ein, wie künstliche Polymere, Proteine oder die extrem komplexe DNA. Dabei spricht man in letzteren Fällen aufgrund ihrer beträchtlichen Größe und Komplexität auch von *supramolekularen Objekten*. Supramolekulare Objekte können wir uns aus kleineren molekularen Untereinheiten aufgebaut denken.<sup>1</sup> Entscheidend dafür, was man als Molekül auffasst, sind letztendlich die chemischen Eigenschaften, für die man sich interessiert. Moleküle können die Bausteine sowohl von *Clustern* als auch von *Festkörpern* sein. Entscheidend dafür, ob ein Festkörper als molekular bezeichnet wird, ist die Existenz unterscheidbarer Energieskalen. Die Atome der molekularen Einheiten müssen wesentlich stärker aneinander gebunden sein als Atome, die verschiedenen Einheiten angehören. Dies kann man sehr schön am Beispiel der Polymerisation von Fullerenen verstehen (siehe Abb. 9.1).

Moleküle sind grundsätzlich in allen Aggregatzuständen anzutreffen. Das Studium ihrer Eigenschaften ist von eminenter Bedeutung für nahezu alle naturwissenschaftlichen und viele technische Disziplinen. Insbesondere die Komplexität der belebten Natur hat ihren Ursprung in der Vielfalt molekularer Systeme.<sup>2</sup> Dabei wird die Bedeutung physikalischer Eigenschaften von Molekülen für deren biologische Funktion erst nach und nach erkannt.<sup>3</sup> Die Frage der Bildung (zur Selbstorganisation siehe Abb. 9.2) sowie der Evolution makromolekularer Strukturen (Proteinfaltung) ist noch weitgehend unverstanden. Wie z.B. entsteht der natürliche Verbundwerkstoff Holz aus Zuckermonomeren? Welche Rolle spielt dabei die Selbstorganisation der Zwischenprodukte? Welche Rolle kommt den an der Herstellung beteiligten Enzymen zu? Wie bilden sich biologische Membranen und künstliche Schäume? Was passiert beim Kuchenbacken, der Extrusion von Polymeren? Die Liste der Fragestellungen ist nahezu unerschöpflich.

---

<sup>1</sup>So bestehen z.B. die auf der Erde am häufigsten vorkommenden, natürlichen Makromoleküle Stärke und Zellulose aus Zuckermonomeren.

<sup>2</sup>So kodiert die menschliche DNA in etwa 100 000 verschiedene Proteine.

<sup>3</sup>Es existiert z.B. ein Zusammenhang zwischen der molekularen "Beweglichkeit" und der Faltung von Proteinen.

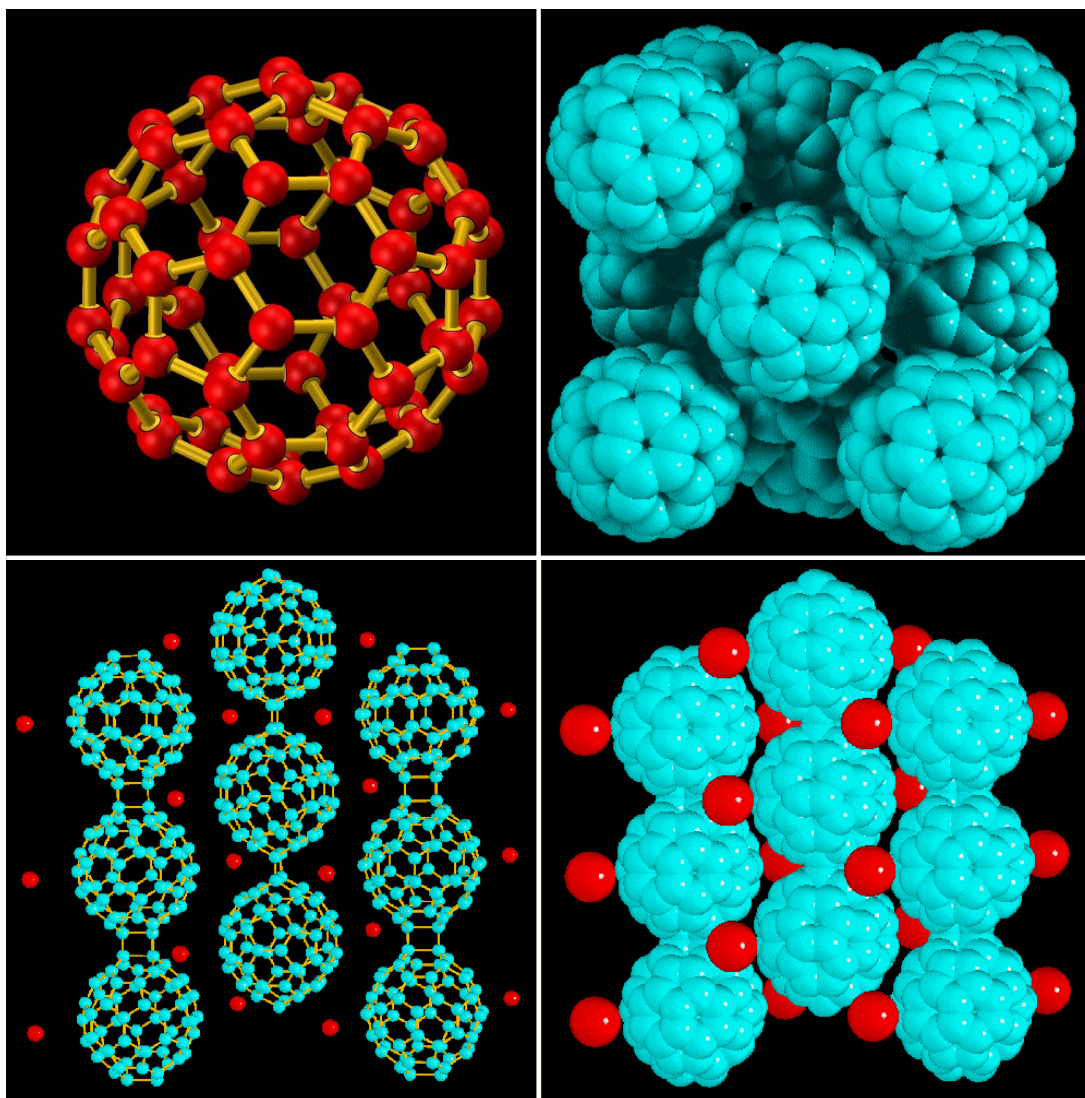


Abbildung 9.1: Fullerene als typische Vertreter molekularer Festkörper. Das  $C_{60}$ -Molekül ist im Bild oben links gezeigt. Es besitzt ikosaedrische Symmetrie und ähnelt strukturell einem Fußball.  $C_{60}$ -Moleküle bilden bei Abkühlung aus der Gasphase kristalline Festkörper, sie kristallisieren in eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (Bild oben rechts). Die Wechselwirkung der C-Atome auf dem Ball sind auf Grund der kovalenten Bindungen um Größenordnungen stärker als die van der Waals Wechselwirkungen der Bälle untereinander. Diese Separation der Energieskalen spiegelt sich in allen physikalischen Eigenschaften von Fullerenen wieder. Unter geeigneten Bedingungen, z.B. Dotierung mit Alkali-Atomen (z.B. Rb), können sich die  $C_{60}$ -Moleküle kovalent aneinanderketten. Es entstehen Makromoleküle (Polymere), die im Festkörper hochsymmetrisch angeordnet sind. Neben den im unteren Bild gezeigten Ketten beobachtet man auch 2-dimensionale Schichtpolymere.

Dabei ist in nahezu allen Fällen die Grenze zwischen der Physik und den anderen Naturwissenschaften fließend.

Es wäre allerdings falsch anzunehmen, dass sich aktuelle Forschungsvorhaben nur auf komplexe Moleküle beschränken. Prominentestes Beispiel eines einfachen Moleküls, welchem wissenschaftlich sehr große Aufmerksamkeit geschenkt wird, ist das Wassermolekül. Das physikalische Verhalten dieses vor allem für die Biologie so wichtigen Lösungsmittels wirft weiterhin große Fragen auf. Wir können hier auch nicht annähernd auf all diese interessanten Fragestellungen eingehen. Es sollen im Folgenden nur die grundlegenden Konzepte der chemischen Bindung und der molekularen Anregungen diskutiert werden,

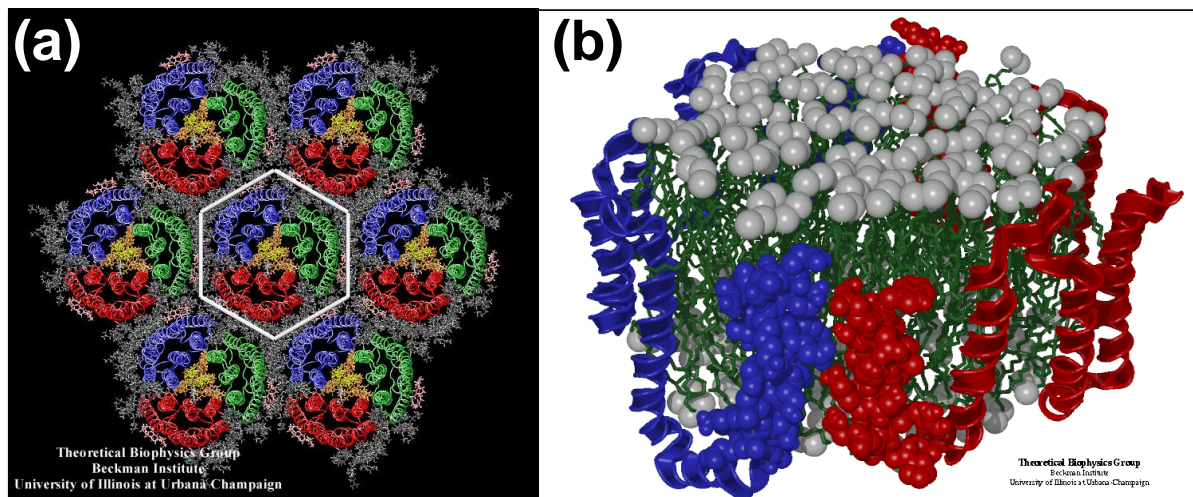


Abbildung 9.2: (a) Bacteriorhodopsin (bR) ist ein Transmembran-Protein, das als lichtgetriebene Protonenpumpe in *Halobacterium salinarum* agiert. (b) HDL: high density lipoprotein: HDL zirkuliert im Blutkreislauf, extrahiert Cholesterin (HDL) und transportiert es zur Leber zur Ausscheidung oder Wiederverwertung.

um eine Grundlage für spätere Spezialvorlesungen zu schaffen. Wir werden uns auf folgende Fragestellungen konzentrieren:

- Warum verbinden sich neutrale Atome zu Molekülen?
- Wie sieht die Energieniveaustuktur von Molekülen aus?
- Wie kann man chemische Reaktionen auf einer molekularen Basis verstehen?

Um ein grundlegendes Verständnis für die Physik von Molekülen zu entwickeln, werden wir uns nur mit den einfachsten Vertretern befassen. Als *Einelektronen-Molekül* werden wir das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion und als *Mehrelektronen-Molekül* das  $\text{H}_2$ -Molekül diskutieren. Beide Moleküle sind zweiatomige Moleküle, anhand derer wir wichtige Begriffe wie das *Atomorbital* und das *Molekülorbital* einführen werden. Genau wie bei Atomen können Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus von Molekülen durch Emission bzw. Absorption von Licht stattfinden. Da die Energieniveaus nicht nur durch die Elektronen sondern auch durch *Schwingungen* und *Rotationen* des Kerngerüst bestimmt werden, sind die Spektren der Moleküle wesentlich komplizierter als diejenigen der Atome.

## 9.1 Das Einelektronen-Molekül — $\text{H}_2^+$ -Molekülion

### 9.1.1 Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls

Das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion ist das einfachste aller Moleküle (siehe Abb. 9.3). Das Wechselwirkungspotenzial zwischen den 3 Teilchen ist

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right). \quad (9.1.1)$$

Legen wir den Koordinatenursprung in den Schwerpunkt  $S$  der Atomkerne,<sup>4</sup> so erhalten wir mit den Bezeichnungen aus Abb. 9.3:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B \\ \text{und damit} \quad \mathbf{r} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B) \quad \text{weil} \quad \mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B \\ \mathbf{r}_A &= \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R} \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (9.1.2)$$

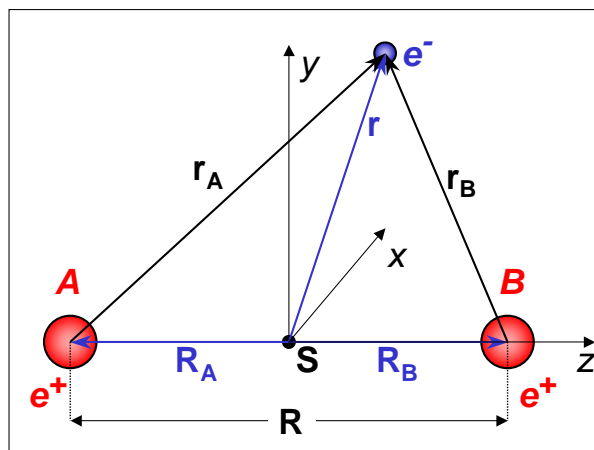


Abbildung 9.3: Zur Definition der Größen beim  $\text{H}_2^+$ -Molekülion.

Die Schrödinger-Gleichung für das Dreiteilchenproblem lautet dann:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2(\mathbf{R}_A) + \nabla_B^2(\mathbf{R}_B)) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}, R) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i). \quad (9.1.3)$$

Hierbei ist  $M$  die Protonenmasse und  $m$  die Elektronenmasse. Die ersten beiden Terme in den eckigen Klammern geben die kinetische Energie der Kerne, der dritte Term diejenige des Elektrons an.

<sup>4</sup>Das Elektron verschiebt den Schwerpunkt aufgrund seiner wesentlich kleineren Masse nur unwesentlich.



Die Schrödinger-Gleichung (9.1.3) ist nicht mehr, wie beim Wasserstoffatom, analytisch lösbar. Wir werden deshalb dazu gezwungen sein, Näherungen einzuführen, die physikalisch vernünftig sind und eine analytische Behandlung ermöglichen. Diese Vorgehensweise ist ähnlich zu der bei der Behandlung der Mehrelektronenatome benutzten Näherungen.

### 9.1.2 Die adiabatische Näherung

Wir wollen nun die Tatsache ausnutzen, dass die Trägheit der Protonen aufgrund ihrer größeren Masse diejenige der Elektronen um das nahezu 2000-fache übersteigt. Da Nukleonen und Elektronen den annähernd gleichen Kräften unterliegen, werden sich daher die Elektronen nahezu instantan auf die wesentlich langsameren Veränderungen der Kernpositionen einstellen. Wir haben es somit mit einer Trennung der Zeit- und damit auch der Energieskalen der Protonen- und Elektronendynamik zu tun. Die typische Energieskala für die Beschreibung elektronischer Zustände liegt wegen

$$E = \frac{\hbar^2}{ma_B^2} \quad (9.1.4)$$

im eV-Bereich, was mit Hilfe der Unschärferelation auf eine typische Zeitskala im Bereich von Femtosekunden führt. Im Falle der Kernbewegung findet man dagegen typische Anregungsenergien im meV-Bereich, was wiederum einer typischen Zeitskala im Pikosekunden-Bereich entspricht.<sup>5</sup>

Können sich die Elektronen instantan auf die Kernposition einstellen, so lässt sich zu jedem Kernabstand  $R$  der Elektronenzustand  $\Psi^{el}(\mathbf{r}, R)$  durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) = E \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) \quad (9.1.5)$$

bestimmen. Da die Ableitungen bezüglich  $R$  nicht mehr auftreten, stellt  $R$  in dieser Gleichung nur noch einen äußeren Parameter dar,  $\mathbf{r}$  ist die einzig verbleibende dynamische Variable. Man bezeichnet daher (9.1.5) als elektronische Wellengleichung. Die Funktionen  $\Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R)$  ergeben für jeden Wert von  $R$  einen

<sup>5</sup>Die Unterschiede in den Energieskalen werden verständlich, wenn wir ein klassisches Analogon zur Illustration heranziehen. Die Anziehung der Nukleonen wird, wie wir später noch explizit darlegen werden, über die Elektronen vermittelt. In einem harmonischen Feld führt dies zu Eigenschwingungen der Nukleonen und Elektronen mit einer charakteristischen Frequenz

$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \text{und} \quad \omega_N = \sqrt{\frac{K}{M}},$$

wobei  $K$  die Kraftkonstante des koppelnden Feldes darstellt. Wir erhalten damit

$$E_{\text{vibration}} = \sqrt{\frac{m}{M}} E_e.$$

Vibrationsanregungen liegen also energetisch um mindestens 2 Größenordnungen unterhalb der elektronischen Anregungen. Rotationsanregungen werden durch das Trägheitsmoment  $I = Ma^2/2$  bestimmt. Somit ergeben sich dafür noch kleinere Energien

$$E_{\text{rotation}} = \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M} E_e.$$

kompletten Satz von Lösungen. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, R)$  kann daher nach diesen Funktionen entwickelt werden:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \sum_i F_i(R) \Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R) . \quad (9.1.6)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $F_i(R)$  beschreiben die Wellenfunktion der Nukleonen für den Fall, dass sich das elektronische System im Zustand  $\Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R)$  befindet. Die  $F_i(R)$  werden, wie man durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung verifizieren kann, durch ein System von Differentialgleichungen aneinander gekoppelt. Die *Born-Oppenheimer Näherung* genannte Vereinfachung vernachlässigt in diesen Gleichungen den Kopplungsterm  $\nabla_R \Psi_i^{el}(R)$  gegen  $\nabla_R F_i(R)$ . Man erhält die Wellengleichung für die Kerne

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_{\text{pot}}^i(R) \right] F_i(R) = E_i F_i(R) . \quad (9.1.7)$$

Diese Gleichung beschreibt quantenmechanisch die Bewegung eines Teilchens in einem Potential  $E_{\text{pot}}^i(R)$ . Um das Problem insgesamt zu lösen, müssen wir die beiden Wellengleichungen (9.1.5) und (9.1.7) lösen. Wir werden in diesem Abschnitt mit den Elektronen beginnen.

### 9.1.3 Lösung der elektronischen Wellengleichung

Betrachten wir die Elektronen, so können wir die beiden Kerne als starres Gebilde mit einem festen Abstand  $R$  zwischen den beiden Kernen betrachten. Wir können (9.1.5) analog zum Wasserstoffatom exakt analytisch lösen, wenn wir elliptische Koordinaten

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu &= \frac{r_A - r_B}{R} \\ \varphi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

eingeführen. Die Orte der beiden Kerne sind dabei in den Brennpunkten der Ellipse und die Verbindungsachse der beiden Kerne soll die  $z$ -Achse definieren (siehe Abb. 9.4).

In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) . \quad (9.1.9)$$

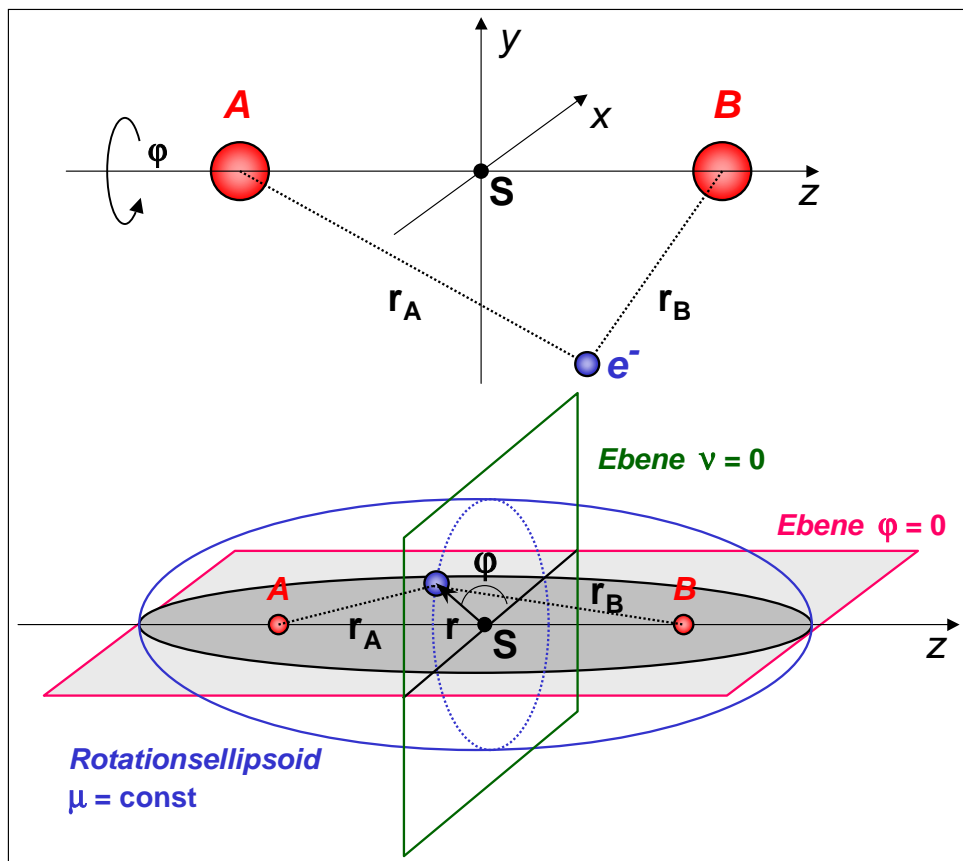


Abbildung 9.4: Zur Definition der elliptischen Koordinaten. Die beiden Kerne befinden sich in den Brennpunkten des Rotationsellipsoids. Der durch den Vektor  $\mathbf{r}$  charakterisierte Ort  $P$  des Elektrons wird bezüglich eines über  $\mu = (r_A + r_B)/R$  definierten Ellipsoids festgelegt.  $P$  liegt somit auf der Oberfläche des Ellipsoids. Die weitere Festlegung der Position von  $P$  auf der Oberfläche (2-D Mannigfaltigkeit) verlangt nach zwei weiteren Koordinaten  $\nu$  und  $\varphi$ .  $\nu = (r_A - r_B)/R$  entspricht Schnitten des Ellipsoids senkrecht zur Verbindungsachse der Brennpunkte. Die Grenzflächen dieser Schnitte sind Kreisbahnen. Der Winkel  $\varphi = \arctan(y/x)$  gibt den Ort  $P$  auf dem Kreis an.

Dadurch ergeben sich drei getrennte Gleichungen für die Funktionen  $M, N$  und  $\Phi$ , die analytisch lösbar sind. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom erhalten wir aus der Forderung der Eindeutigkeit und der Normierbarkeit der Lösungsfunktionen 3 Quantenbedingungen, die zu den Quantenzahlen  $n_\mu, n_\nu$  und  $m$  führen.

Die Lösung der Differentialgleichung für  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  führt auf diskrete Energieniveaus

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R),$$

die von den beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$  abhängen. Die Hauptquantenzahlen geben direkt die Anzahl der Nullstellen der Funktionen  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  an. Die Energien sind dabei eine Funktion des Parameters  $R$ :

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) = \langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right\rangle. \quad (9.1.10)$$

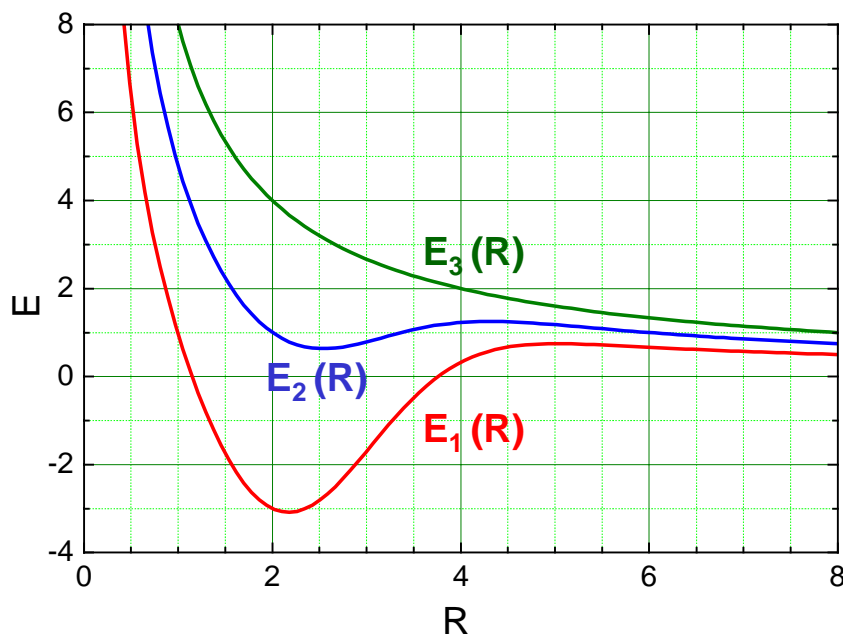


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Potenzialkurven  $E(R)$ , die zu gebundenen bzw. instabilen Molekülzuständen führen.

Die Funktion  $E(R)$  heißt *Potenzialkurve*, obwohl sie außer der potentiellen Energie auch noch die zeitlich gemittelte kinetische Energie  $\langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle$  des Elektrons enthalten. Sie stellt das Potenzial für die Kernbewegung dar. Besitzt die Potenzialkurve  $E(R)$  ein Minimum, so haben wir es mit einem zumindest metastabilen, molekularen Zustand zu tun (siehe Abb. 9.5). Fällt die Kurve hingegen monoton ab, so dissoziiert das Molekül, da seine Energie für unendliche Abstände am geringsten ist.

Da das Potenzial für das Elektron nicht mehr kugelsymmetrisch ist, bleibt sein Drehimpuls  $\mathbf{l}$  nicht mehr zeitlich konstant. Er präzediert vielmehr um die Verbindungsachse der Kerne (siehe Abb. 9.6a). Sein Betrag hängt im Allgemeinen vom Abstand  $R$  der Kerne ab. Die  $z$ -Komponente  $l_z$  des Drehimpulses hat allerdings einen wohldefinierten Erwartungswert

$$\langle l_z \rangle = m \hbar . \quad (9.1.11)$$

Die Quantenzahl  $m$  folgt aus der Lösung der Winkelanteils  $\Phi(\varphi)$ . Man erhält

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (9.1.12)$$

Die Tatsache, dass  $l_z$  wohldefiniert ist, folgt aus der Tatsache, dass der Operator  $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  nur von  $\varphi$ , nicht aber von  $R$  abhängt.

Der hier diskutierte Fall ist analog zum Wasserstoffatom im Magnetfeld, wo auch wegen der durch das Magnetfeld vorliegenden Zylindersymmetrie nur noch die  $z$ -Komponente der Bahndrehimpulses definierte Werte hat. Ein wesentlicher Unterschied zum Magnetfeld ist allerdings, dass die Energie eines Molekülzustandes im axialen elektrischen Feld der beiden Kerne nicht von der Richtung der Präzession

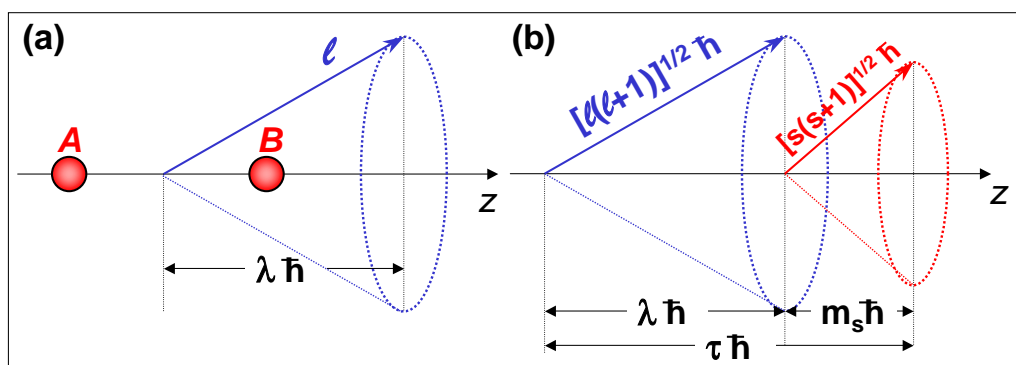


Abbildung 9.6: (a) Präzession des Bahndrehimpulses  $\mathbf{I}$  des Elektrons um seine zeitlich konstante Projektion  $l_z = \lambda \hbar$ . (b) Die Projektionen  $l_z = \lambda \hbar$  und  $s_z = m_s \hbar$  addieren sich zur Gesamtprojektion  $j_z = \tau \hbar$ .

abhängt, d.h. die Zustände mit  $l_z = \pm m \hbar$  haben im nichtrotierenden Molekül dieselbe Energie. Deshalb werden die Molekülzustände durch die Quantenzahl  $\lambda = |m|$  beschrieben. Das heißt, anstelle von (9.1.11) müssen wir schreiben:

$$|\langle l_z \rangle| = \lambda \hbar \quad \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.1.13)$$

Elektronen mit  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden mit griechischen Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$  bezeichnet.

Die Bewegung des Elektrons um die Kernverbindungsachse führt für  $\lambda > 0$  zu einem Magnetfeld in  $z$ -Richtung, in dem sich das durch den Elektronenspin bewirkte magnetische Moment  $\mu_s$  einstellen kann. Der Elektronenspin  $s$  präzediert um die  $z$ -Achse und nur seine Projektion  $s_z = m_s \hbar$  hat definierte Werte (siehe Abb. 9.6b).

Insgesamt können wir somit festhalten:

Der Zustand eines Elektrons in einem zweiatomigen Molekül ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen  $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$ .

Die Wellenfunktionen  $\Psi_{n_\mu, n_\nu, \lambda}(\mathbf{r})$ , deren Absolutquadrat die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Molekül angibt, heißt *Molekülorbital* (siehe Abb. 9.7). Jedes Molekülorbital kann aufgrund des Pauli-Prinzips mit maximal zwei Elektronen mit  $m_s = \pm 1/2$  besetzt werden.<sup>6</sup>

### Die LCAO-Näherung

Die Tatsache, dass der elektronische Zustand des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls in adiabatischer Näherung exakt bestimmt werden kann, ist für die Theorie der molekularen Bindung von großer Wichtigkeit. Sie erlaubt es uns, die bei komplexeren Molekülen notwendigerweise zur Anwendung kommenden Näherungsverfahren, kritisch zu testen.

<sup>6</sup>In der Literatur wird für die Spinprojektion häufig die Bezeichnung  $\sigma$  verwendet. Dies führt allerdings zu Verwechslungen mit dem Zustands  $\lambda = 0$ , der auch mit  $\sigma$  bezeichnet wird.

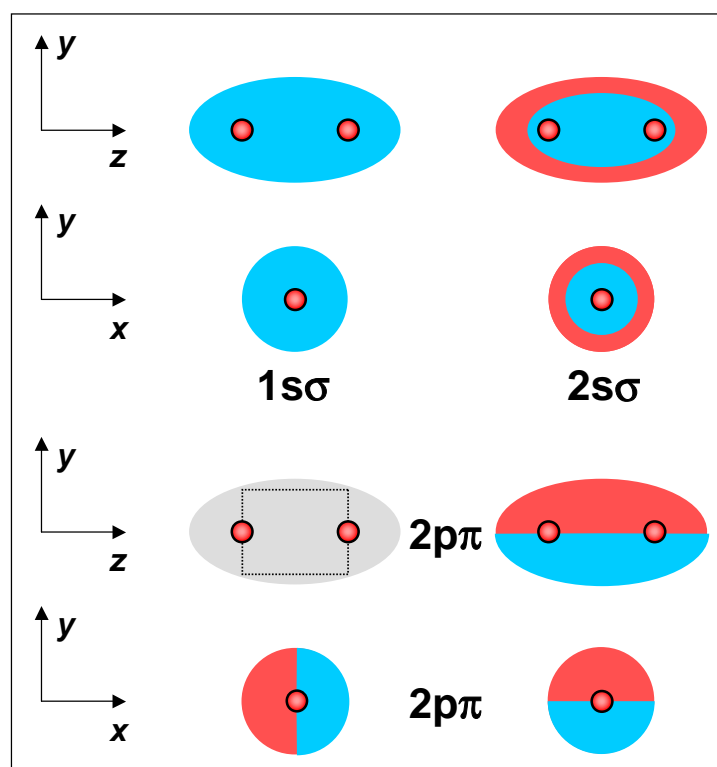


Abbildung 9.7: Beispiele für Molekülorbitale des Elektrons. In den blauen Bereichen ist  $\psi > 0$ , in den roten  $\psi < 0$ . Das gestrichelte Rechteck deutet an, dass die  $yz$ -Ebene die Knotenebene ( $\Psi = 0$ ) ist. Zur Charakterisierung des Zustandes (ohne Spin) benötigt man 3 Quantenzahlen. Üblicherweise werden die beiden Hauptquantenzahlen wie bei den Atomorbitalen mit einer ganzen Zahl ( $n_\mu \geq 1$ ) und einem Buchstaben ( $s, p, d, \dots$ ), die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl wie oben diskutiert mit einem griechischen Buchstaben ( $\sigma, \pi, \delta, \dots$ ) beschrieben.

Wir wollen hier eines dieser Verfahren näher diskutieren. Dazu betrachten wir zuerst den Grenzfall sehr großer Abstände  $R$  der beiden Kerne. In diesem Fall wird das  $\text{H}_2^+$ -System notgedrungen aus einem Proton und einem neutralen H-Atom bestehen. Indem wir das Proton an dem H-Atom streuen, kann es bei endlichen Abständen zur Bildung eines gebundenen  $\text{H}_2^+$ -Zustandes kommen. Vor dem Streuprozess ist das Elektron an einem der beiden Protonen lokalisiert. Dabei wird es sich bei tiefen Temperaturen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand mit den Quantenzahlen  $n = 1$  und  $l = 0$  befinden. Für endliche Abstände wird es unmöglich zu bestimmen, welchem Proton das Elektron zuzuordnen ist. Wir müssen deshalb als Ansatz für die Wellenfunktion des Moleküls eine Linearkombination von Atomzuständen wählen, wobei das Elektron sowohl dem Kern A als auch dem Kern B zugeordnet sein kann. Das heißt, wir benutzen als Lösungsansatz eine Linearkombinationen atomarer Orbitale, man bezeichnet diese Methode deshalb als *LCAO* (*linear combination of atomic orbitals*) Näherung.

Die atomare Wellenfunktion des  $1s$ -Zustandes für den Fall, dass das Elektron am Kern A oder am Kern B gebunden ist, lautet (siehe Kapitel 3):

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \quad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} . \quad (9.1.14)$$

Da wir beim Molekülzustand nicht mehr unterscheiden können, bei welchem Kern sich das Elektron aufhält, setzen wir die Linearkombination

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B) \quad (9.1.15)$$

an, wobei  $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2$  und  $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$  durch  $\mathbf{r}$  und den Kernabstand  $R$  ausgedrückt werden können (vergleiche hierzu Abb. 9.3). Da die Gesamtwellenfunktion für jeden Kernabstand  $R$  normiert sein muss, müssen wir

$$\int |\Psi|^2 dV = c_A^2 \int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r + c_B^2 \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r + 2c_A c_B \operatorname{Re} \int \phi_A^* \phi_B d^3r \equiv 1 \quad (9.1.16)$$

fordern, wobei wir jeweils über die Koordinaten des Elektrons integrieren müssen.

Die atomaren Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  sind bereits normiert, so dass die beiden ersten Integrale jeweils eins ergeben. Wir erhalten somit

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1, \quad (9.1.17)$$

wobei das Integral

$$S_{AB} = \operatorname{Re} \int \phi_A^*(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B) d^3r \quad (9.1.18)$$

vom räumlichen Überlapp der beiden Atomwellenfunktionen abhängt. Wir nennen es deshalb *Überlappintegral*. Sein Wert hängt vom Abstand  $R$  der beiden Kerne ab, da über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{R}/2$  und  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_B + \mathbf{R}/2$  integriert wird.

Aus Symmetriegründen gilt  $|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$ . Außerdem muss die entstehende Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch beim Vertauschen der beiden Atomorbitale sein, woraus  $c_A = \pm c_B$  folgt. Damit erhalten wir die normierten (symmetrischen und antisymmetrischen) Molekülorbitale (siehe Abb. 9.8)

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.1.19)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B) . \quad (9.1.20)$$

Dabei ist die Normierungskonstante  $\frac{1}{\sqrt{2\pm 2S_{AB}}}$  für jeden Abstand  $R$  wegen des variierenden Überlapps immer wieder neu zu berechnen. Im Falle des Mehrelektronenatoms war dies auf Grund der Orthogonalität der Einteilchenfunktionen nicht nötig. Diese Orthogonalität gilt hier nicht mehr, da die Funktionen bzgl. verschiedener Zentren definiert sind.

Wir können nun den Hamilton-Operator (9.1.5) des starren Moleküls benutzen und den Erwartungswert der Energie

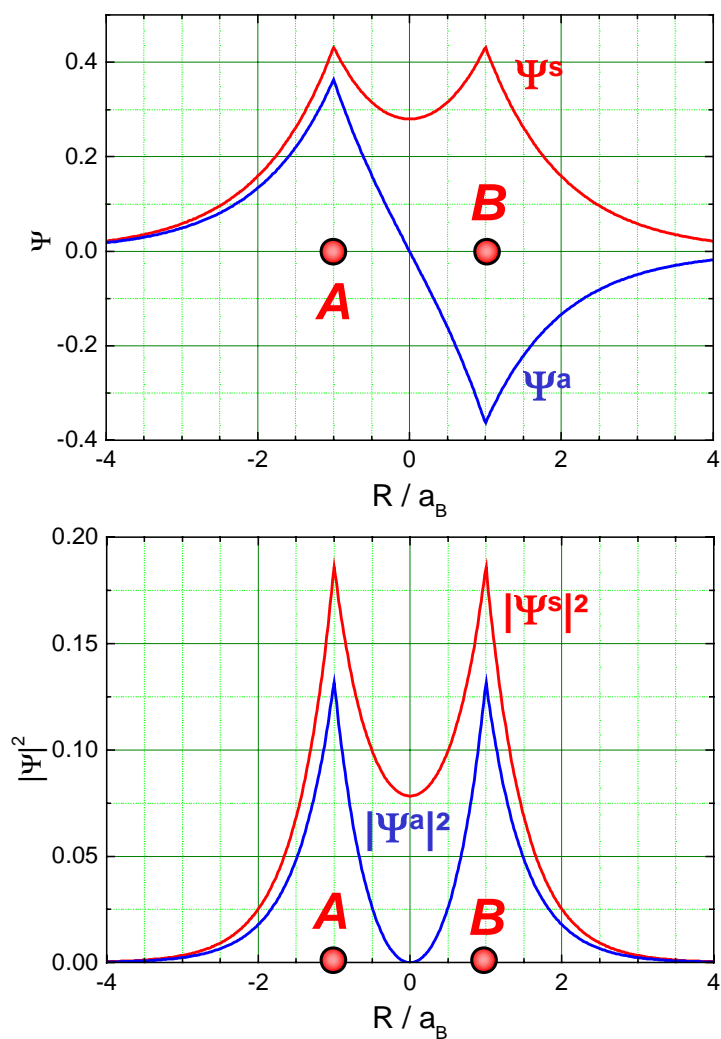


Abbildung 9.8: Symmetrische und anti-symmetrische Wellenfunktion des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls zusammengesetzt aus Wasserstoff  $1s$ -Orbitalen. Gezeigt ist ein Schnitt durch die zylindersymmetrischen Funktionen  $\Psi^s$  und  $\Psi^a$  (oben) und deren Absolutquadrate  $|\Psi^s|^2$  und  $|\Psi^a|^2$  (unten).

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad (9.1.21)$$

bestimmen. Wir erhalten für den symmetrischen und den antisymmetrischen Zustand die beiden Energiefunktionen

$$E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (9.1.22)$$

$$E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (9.1.23)$$

mit dem vom Kernabstand abhängigen Integralen<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Beim Ausrechnen der Integrale über die Elektronenkoordinaten müssen die Variablen  $r_A$  und  $r_B$ , die jeweils auf den Kern



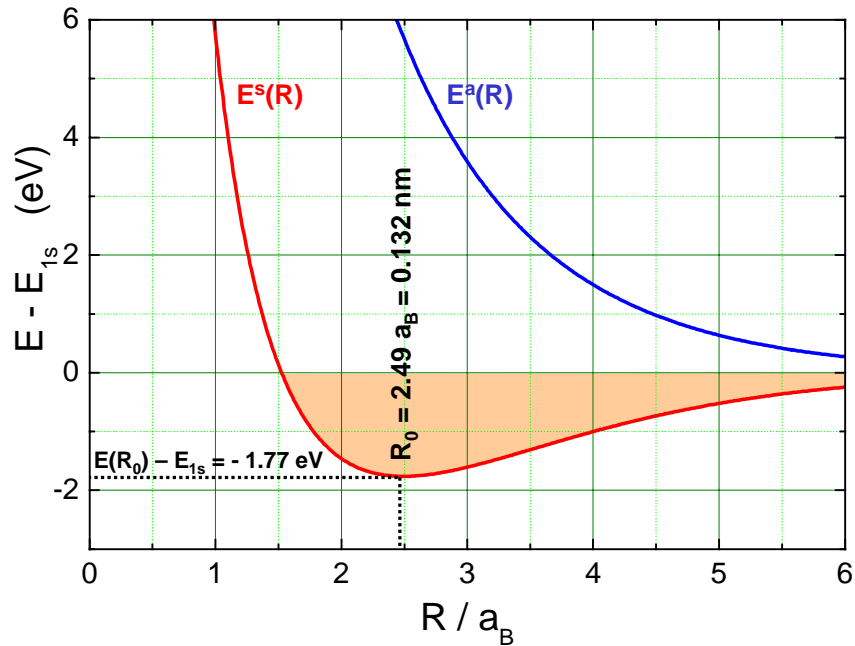


Abbildung 9.9: Energiefunktionen  $E^s(R)$  und  $E^a(R)$  für symmetrische und antisymmetrische Elektronendichteverteilungen berechnet mit (9.1.26).

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d^3 r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d^3 r \quad (9.1.24)$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d^3 r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d^3 r . \quad (9.1.25)$$

Die Ausdrücke  $H_{AB}$  in (9.1.25) werden als Austauschsterme bezeichnet. Sie unterscheiden sich von den Termen  $H_{AA}$  in (9.1.24) dadurch, dass im Integral  $\phi_A^* \phi_A$  durch  $\phi_B^* \phi_A$  ersetzt wird. Die Austauschsterme sind rein quantenmechanischer Natur und besitzen, da  $\phi_B^* \phi_A$  nicht als Ladungsdichte interpretiert werden kann, im Gegensatz zu den mit  $\phi_A^* \phi_A$  verbundenen Coulomb-Termen kein klassisches Analogon.<sup>8</sup>

Auf ein explizites Ausrechnen der Terme  $H_{aa}$ ,  $H_{AB}$  und  $S_{AB}$  wollen wir hier verzichten und nur das Ergebnis für die resultierenden Energiefunktionen angeben (eine Herleitung wird in Anhang F angegeben):

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1 + \rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}} \quad (9.1.26)$$

angeben. Hierbei ist  $\rho = R/a_B$  und  $E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$  die Bindungsenergie des  $1s$ -Zustandes von Wasserstoffatom. Die dabei gewählte neue Energieeinheit  $H = 2E_{1s} = -27.211 \text{ eV}$  bezeichnet man als *ein Hartree*.

$A$  bzw.  $B$  bezogen sind, auf einen gemeinsamen Ursprung transformiert werden. Die Lösung von Integralen der Form

$$I(R) = \int \frac{e^{-r_A/a_B} e^{-r_B/a_B}}{r_A r_B} d^3 r$$

wird am besten in konfokalen elliptischen Koordinaten vollzogen.

<sup>8</sup>Wir können dies auch so formulieren. Der Ausdruck  $\phi_B^* \phi_A$  ist kein Quadrat einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und somit nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Es handelt sich, um einen Begriff aus der Optik zu benutzen, um die Interferenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die chemische Bindung ist eine Folge dieser Interferenz.

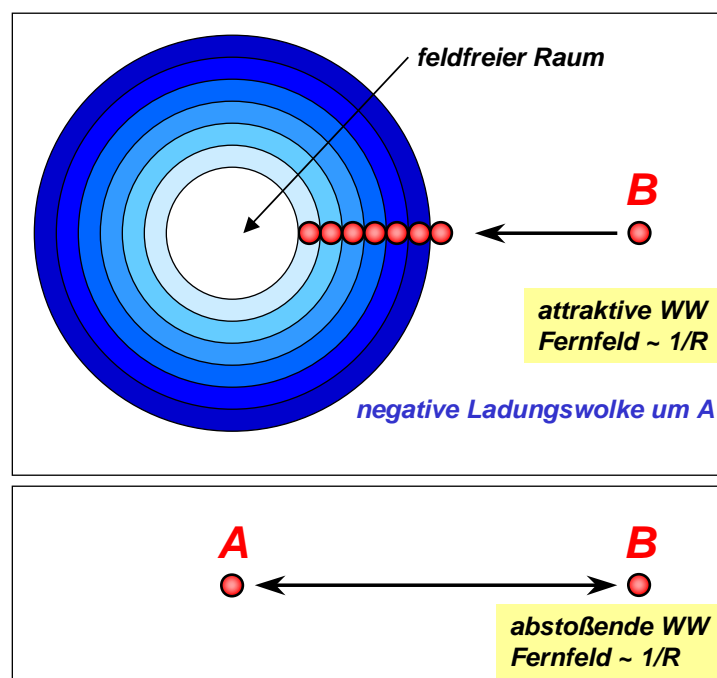


Abbildung 9.10: Die Coulomb-Wechselwirkung im  $\text{H}_2^+$ -Molekülion kann in zwei Anteile unterteilt werden. Der Kern  $B$  erfährt eine anziehende Wechselwirkung im Feld, das durch die negative Ladungswolke des Elektrons um den Kern  $A$  erzeugt wird (oben). Das Fernfeld (außerhalb der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung) ist vom Feld einer negativen Elementarladung im Zentrum der Kugel nicht zu unterscheiden. Es kompensiert daher für große  $R$  exakt die abstoßende Wechselwirkung der beiden Kerne (unten). Da die negative Ladungswolke kugelsymmetrisch ist, können wir sie in Kugelschalen zerlegen. Dringt der Kern  $B$  in die Ladungswolke ein, so bleibt nur das attraktive Feld von Schalen, die innerhalb der Position des Kerns  $B$  liegen. Die äußeren, bereits durchdrungenen Schalen stellen feldfreie Faradaysche Käfige dar. Die Anziehung des Protons durch die negative Ladungsverteilung wird daher geschwächt. Der Nettoeffekt der beiden dargestellten Coulomb-Wechselwirkungen ist somit für kleine  $R$  immer abstoßend. Er kann daher nicht zur Bindung führen.

Die mit den berechneten Termen erhaltenen Energiefunktionen sind in Abb. 9.9 gezeigt. Man sieht, dass  $E^s(R)$  ein Minimum besitzt, während  $E^a(R)$  monoton mit zunehmendem  $R$  abfällt. Für  $E^s(R) - E_{1s}$  erhalten wir eine Kurve, die ein Minimum bei  $R_0 = 2.49 \cdot a_B \simeq 1.32 \text{ \AA}$  aufweist. Die zugehörige Energie  $D_e = E^s(R_0) - E_{1s} = -1.77 \text{ eV}$  ist negativ. Wir bezeichnen  $D_e$  als *Dissoziationsenergie*, da diese Energie notwendig ist, um das Molekül wieder in ein Proton und ein Wasserstoffatom zu trennen. Befindet sich das elektronische System im  $\Psi^s$ -Zustand, so kommt es also zur Energiabsenkung bzgl. des dissoziierten Systems, dessen elektronische Energie gleich  $E_{1s}$  ist. Die physikalische Folge ist ein stabiles Molekül.  $\Psi^s$  wird deshalb als *bindendes Molekülorbital* (MO) bezeichnet.  $E^a(R) - E_{1s}$  ist eine positive, für  $R \rightarrow 0$  monoton ansteigende Funktion. Sie führt somit nicht zu einem Bindungszustand.  $\Psi^a$  wird als *anti-bindendes Molekülorbital* bezeichnet.

Insgesamt können wir also Folgendes festhalten:

Das Molekülorbital  $\Psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\Psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

Zur Bindung im Zustand  $\Psi^s$  tragen zwei Effekte bei:

- Da die reine Coulomb-Wechselwirkung nicht zu einer anziehenden Wechselwirkung führen kann (siehe Abb. 9.10), kann eine Absenkung der Energie des Systems unterhalb  $E_{1s}$  nur mit Hilfe

der Austauschterme stattfinden. Die chemische Bindung ist damit ein rein quantenmechanisches Phänomen und klassisch nicht zu verstehen. Qualitativ können wir die Energieabsenkung wie folgt verstehen: Dem Elektron wird im Zustand  $\Psi^s$  mehr Raum gegeben als im Atomorbital  $\phi_A$  bzw.  $\phi_B$ . Dadurch wird seine Ortsunschärfe größer und somit seine Impulsunschärfe kleiner, wodurch wiederum die kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$  abgesenkt wird.

- Die mit dem bindenden und antibindenden Molekülorbitalen verbundenen Ladungsverteilungen (siehe Abb. 9.8) zeigen für die symmetrische, bindende Kombination eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen. Dies führt zur Abschirmung der abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkung. Im Falle des antisymmetrischen Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Mittelpunkt der Verbindungslinie der Protonen hingegen gleich Null.

## 9.2 Das Vielelektronen-Molekül — H<sub>2</sub>-Molekül

Wir wollen nun am Beispiel des H<sub>2</sub>-Moleküls darlegen, was zu beachten ist, wenn wir vom H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion mit nur einem Elektron zu komplexeren Molekülen mit mehreren Elektronen übergehen. Wir wollen hier auch wiederum nur den einfachsten Fall, nämlich das H<sub>2</sub>-Molekül betrachten. Da das H<sub>2</sub>-Molekül wie das He-Atom zwei Elektronen besitzt, müssen wir die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen berücksichtigen. Dies führt — auch bei festgehaltenen Kernen — dazu, dass wir die Schrödinger-Gleichung nicht mehr wie beim H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion separieren können. Es gibt also keine exakte Lösung für das Problem mehr und wir müssen auf Näherungsverfahren zurückgreifen.

Wir wollen hier kurz auf die beiden wichtigsten Näherungsverfahren, die *Molekülorbitalnäherung* und die *Heitler-London Valenzbindungsmethode* eingehen.

### 9.2.1 Die Molekülorbitalnäherung

Der Grundzustand des H<sub>2</sub>-Moleküls geht für  $R \rightarrow \infty$  in zwei H-Atome im 1s-Zustand über. Deshalb wählen wir als Molekülorbital genauso wie beim H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion die symmetrische normierte Linearkombination

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.2.1)$$

aus den Wasserstoff 1s-Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$ .

Für den Fall, dass beide Elektronen im Grundzustand des H<sub>2</sub>-Moleküls sind, setzen wir für unsere Zweielektronen-Wellenfunktion das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.2)$$

der beiden Molekülorbitale (9.2.1) an. Wir sprechen deshalb von der *Molekülorbitalnäherung*. Dieser Ansatz bedeutet, dass wir den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen auf die räumliche Verteilung der Molekülorbitale vernachlässigen (vergleiche hierzu Zentralfeldnäherung in Abschnitt 7.1.1).

Wir sehen ferner, dass unser Ansatz (9.2.2) symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der beiden Elektronen ist. Da wir es aber mit Fermionen zu tun haben, für die das Pauli-Prinzip gilt, muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein. Dies können wir dadurch erreichen, indem wir den Ortsanteil mit einem antisymmetrischen Spin-Anteil multiplizieren und somit die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \cdot [\sigma^+(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_2) - \sigma^+(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.3)$$

erhalten. Hierbei bedeutet  $\sigma^+(\mathbf{r}_1)$ , dass der Spin des Elektrons am Kern 1 nach oben zeigt. Wir sehen, dass die beiden Elektronen antiparallelen Spin haben und somit einen Spin-Singulett-Zustand bilden.

Aus (9.2.2) erhalten wir unter Benutzung von (9.2.1):

$$\Psi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) + \phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_2)] . \quad (9.2.4)$$

Ferner können wir die anti-symmetrische Wellenfunktion (9.2.3) in Form einer Slater-Determinante

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \begin{vmatrix} \Psi^s(\mathbf{r}_1)\sigma^+(\mathbf{r}_1) & \Psi^s(\mathbf{r}_2)\sigma^+(\mathbf{r}_2) \\ \Psi^s(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_1) & \Psi^s(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (9.2.5)$$

darstellen.

Die Gesamtenergie der Elektronen im starren  $\text{H}_2$ -Molekül erhalten wir mit dem Hamilton-Operator (siehe hierzu Abb. 9.11)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{A_1}} - \frac{1}{r_{B_1}} - \frac{1}{r_{A_2}} - \frac{1}{r_{B_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) . \quad (9.2.6)$$

Hierbei gibt der Anteil

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{A_i}} - \frac{1}{r_{B_i}} + \frac{1}{R} \right) \quad (9.2.7)$$

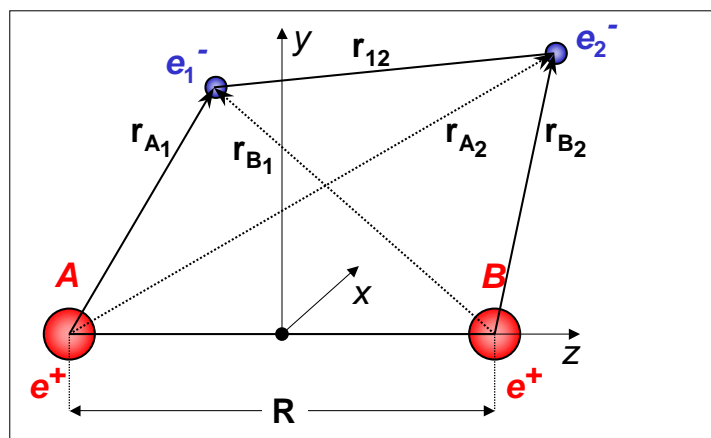
die Energie des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions an, bei dem nur das Elektron  $i$  vorhanden ist. Den Ausdruck (9.2.6) können wir damit aufspalten in

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) . \quad (9.2.8)$$

Der dritte Term beschreibt die Abstoßung der beiden Elektronen<sup>9</sup> und die Kernabstoßung  $e^2/4\pi\epsilon_0 R$  muss hier wieder einmal abgezogen werden, da sie bereits sowohl in  $\hat{H}_1$  als auch  $\hat{H}_2$ , also zweimal, berücksichtigt wurde. Die beiden ersten Terme in (9.2.8),  $\hat{H}_1$  und  $\hat{H}_2$ , beschreiben das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion und wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt behandelt. Insgesamt erhalten wir die Energie  $E(R)$  des  $\text{H}_2$ -Grundzustands also in dieser Näherung als die doppelte Energie des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions plus der Elektronenabstoßung minus der Kernabstoßung.

Berechnen wir die Energiekurve  $E(R)$  des  $\text{H}_2$ -Grundzustands mit dem Hamilton-Operator (9.2.6), so erhalten wir eine Kurve die für  $R = R_0$  ein Minimum besitzt. Die Rechnung zeigt, dass in der Nähe von  $R = R_0$  sich die beiden Anteile des dritten Terms in (9.2.8) praktisch aufheben, so dass sich für die Bindungsenergie des  $\text{H}_2$ -Moleküls in dieser einfachen Näherung etwa der doppelte Wert der Bindungsenergie  $E_B$  des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions ergibt. Das heißt, wir erhalten  $E_B = -2 \cdot 1.77 = -3.54$  eV, was mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747$  eV nicht gut übereinstimmt.

<sup>9</sup>Man beachte, dass die Elektronenabstoßung zwar im Hamilton-Operator berücksichtigt wird, nicht aber in dem Molekülorbitalansatz (9.2.1) für die Wellenfunktionen.

Abbildung 9.11: Zur Definition der Größen beim  $H_2$ -Molekül.

### 9.2.2 Die Heitler-London Näherung

Wir wollen nun eine andere Betrachtungsweise diskutieren, nämlich die *Valenzbindungsnaherung*, die auf **Walther Heitler** (1904-1981) und **Fritz London** (1900-1954) zurückgeht. In dieser Näherung gehen wir ebenfalls vom Molekülorbitalmodell aus. Allerdings setzen wir die Gesamtwellenfunktion hier nicht als Produkt von zwei Molekülorbitalen (wie bei der Molekülorbitalnäherung), sondern als Produkt von zwei Atomorbitalen an. Im tiefsten Molekülorbital können zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin untergebracht werden. Die dazugehörige Wellenfunktion

$$\Psi_1 = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.9)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass das Elektron 1 am Kern *A* ist, also durch die atomare Wellenfunktion  $\phi_A$  beschrieben werden kann, und das Elektron 2 gleichzeitig am Kern *B* zu finden ist und deshalb durch  $\phi_B$  beschrieben wird.

Da die beiden Elektronen nicht unterscheidbar sind, muss auch die Wellenfunktion

$$\Psi_2 = c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (9.2.10)$$

eine mögliche Wellenfunktion mit gleicher Ladungsverteilung sein. Nach dem Pauli-Prinzip muss der räumliche Anteil der Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden Elektronen sein, um so mit der entsprechenden Spinfunktion eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zu ergeben. Mit  $c = c_1 = \pm c_2$  können wir schreiben:

$$\Psi^{s,a} = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.11)$$

Da die atomaren Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  bereits normiert sind, erhalten wir nach einer zur Herleitung von (9.1.19) und (9.1.20) analogen Rechnung den Koeffizienten  $c = 1/\sqrt{2(1 \pm S_{AB}^2)}$ , so dass wir für die Heitler-London Wellenfunktion

**Fritz London (1900 - 1954):**

**Fritz London** wurde am 07. März 1900 in Breslau geboren. Er entwickelte zusammen mit Walther Heitler die erste quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffmoleküls (1927).

London studierte an den Universitäten Bonn, Frankfurt, Göttingen, München (wo er 1921 seine Doktorarbeit abschloss) und Paris. Er war anschließend Rockefeller Research Fellow in Zürich und Rom und Dozent an der Universität Berlin. Von 1933 bis 1936 war er Research Fellow an der University of Oxford, von wo er anschließend an die Universität von Paris wechselte.

Im Jahr 1939 emigrierte er in die USA und wurde dort Professor für Theoretische Chemie an der Duke University, Durham, N.C. Von 1953 an war er dort James B. Duke Professor für Chemische Physik. Er wurde 1945 amerikanischer Staatsbürger. Seine Publikationen schließen zwei Bücher über Supraflüssigkeiten ein (1950, 1954).

London's Theorie der chemischen Bindung von homopolaren Molekülen markiert den Anfang der modernen quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffmoleküls und wird als eine der wichtigsten Weiterentwicklungen in der modernen Chemie betrachtet. Mit seinem Bruder Heinz London entwickelte er 1935 die phänomenologische Theorie der Supraleitung. Er stellte durch seine Arbeiten insgesamt die Basis für das Verständnis der molekularen Kräfte zur Verfügung und trug wesentlich zur Klärung des Zusammenhangs zwischen reinen Quantenphänomenen und den experimentellen Beobachtungen in der Chemie bei.

Fritz London starb am 30. März 1954 in Durham, N.C., USA.



$$\Psi^{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB}^2)}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.12)$$

erhalten.

Der Unterschied zur Molekülorbitalnäherung besteht darin, dass dort ein Molekülorbitalansatz für ein Elektron gemacht wurde, das sich sowohl in  $\phi_A$  als auch in  $\phi_B$  aufhalten kann und deshalb durch eine die Linearkombination (9.1.19) beschrieben wird. Für die Besetzung mit zwei Elektronen wird dann der Produktansatz (9.2.2) verwendet. Bei der Heitler-London Näherung werden dagegen gleich beide Elektronen betrachtet, so dass für  $\Psi_1$  der Produktansatz der atomaren Orbitale notwendig ist, deren Linearkombination dann durch das Pauli-Prinzip erzwungen wird.

Zur Berechnung der Bindungsenergie ordnen wir den Hamilton-Operator (9.2.6) um:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \\ &= \hat{H}_A + \hat{H}_B - \hat{H}_{AB} . \end{aligned} \quad (9.2.13)$$

Wir schreiben hier also  $\hat{H}$  als Summe der beiden Anteile neutraler H-Atome minus dem Anteil  $\hat{H}_{AB}$ . Die beiden ersten Term ergeben somit die Energie der getrennten H-Atome, der letzte Term die Bindungsenergie des H<sub>2</sub>-Moleküls. Nur wenn dieser Term einen Beitrag  $E_B < 0$  zur Gesamtenergie ergibt, entsteht ein bindender Zustand.

Die Berechnung des Integrals

$$E(R) = \int \Psi^{s*} \hat{H} \Psi^s dV \quad (9.2.14)$$

mit der symmetrischen Wellenfunktion (9.2.12) der Heitler-London Näherung ergibt eine Bindungsenergie  $E_B = -3.14 \text{ eV}$ , was ebenfalls nicht gut mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747 \text{ eV}$  übereinstimmt.

### 9.2.3 Vergleich der Näherungen

Multiplizieren wir die Klammern in (9.2.4) aus, so erhalten wir für die Molekülorbitalnäherung (MO)

$$\begin{aligned}\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= c [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)] \\ &= \Psi_{\text{ionisch}}^s + \Psi_{\text{kovalent}}^s\end{aligned}\quad (9.2.15)$$

mit

$$\Psi_{\text{ionisch}}^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)] \quad (9.2.16)$$

$$\Psi_{\text{kovalent}}^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.17)$$

Vergleichen wir dies mit dem Heitler-London Ansatz, so erkennt man, dass im Heitler-London Ansatz die beiden ersten Terme fehlen. Sie beschreiben gerade die Situation, bei der beide Elektronen entweder am Kern  $A$  oder am Kern  $B$  sind und somit ein  $\text{H}^+ \text{-H}^-$ -Ionenmolekül vorliegt. Die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{ionisch}}^s$  beschreibt deshalb ein System, bei dem beide Elektronen einem Proton zugeordnet sind. Für  $R \rightarrow \infty$  ergibt sich eine Separation in ein Proton und ein  $\text{H}^-$ -Ion. Wir bezeichnen Bindungen, die aufgrund derartiger Orbitale zustande kommen, als *ionisch*.

Für das  $\text{H}_2$ -Molekül ist der ionische Zustand wesentlich unwahrscheinlicher als der kovalente Zustand  $\Psi_{\text{kovalent}}^s$ . Die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{kovalent}}^s$  beschreibt ein System, bei dem jedem Proton ein Elektron zugeordnet ist, wobei allerdings auch eine Mischung der beiden Elektronenwellenfunktionen auftritt. Für  $R \rightarrow \infty$  separiert dieses System in zwei neutrale H-Atome, die sich in ihrem jeweiligen  $1s$ -Grundzustand befinden. Wir bezeichnen Bindungen, die auf Grund derartiger Orbitale zustande kommen, als *kovalent*. Wir sehen also, dass in der Heitler-London Näherung nur der kovalente Anteil Berücksichtigung findet, während in der MO-Näherung der ionische und der kovalente Anteil mit gleichem Gewicht eingehen.

Vergleichen wir also die beiden Näherungen so sehen wir, dass die MO-Näherung den ionischen Anteil überbewertet, während die Heitler-London Näherung diesen unterbewertet. Ein Verbesserung der Näherungsmethoden können wir deshalb dadurch erreichen, indem wir den Ansatz

$$\Psi^{s,MO} = (1 - \lambda) \Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 + \lambda) \Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (9.2.18)$$

machen, der es gestattet, das Verhältnis von ionischem und kovalentem Bindungsanteil durch einen Parameter  $\lambda$  zu regeln. Für  $\lambda = 0$  sind der ionische und kovalente Bindungsanteil gleich gewichtet. Vergrößern wir  $\lambda$ , so reduzieren wir das Gewicht des ionischen Anteils und gelangen dadurch zu einer



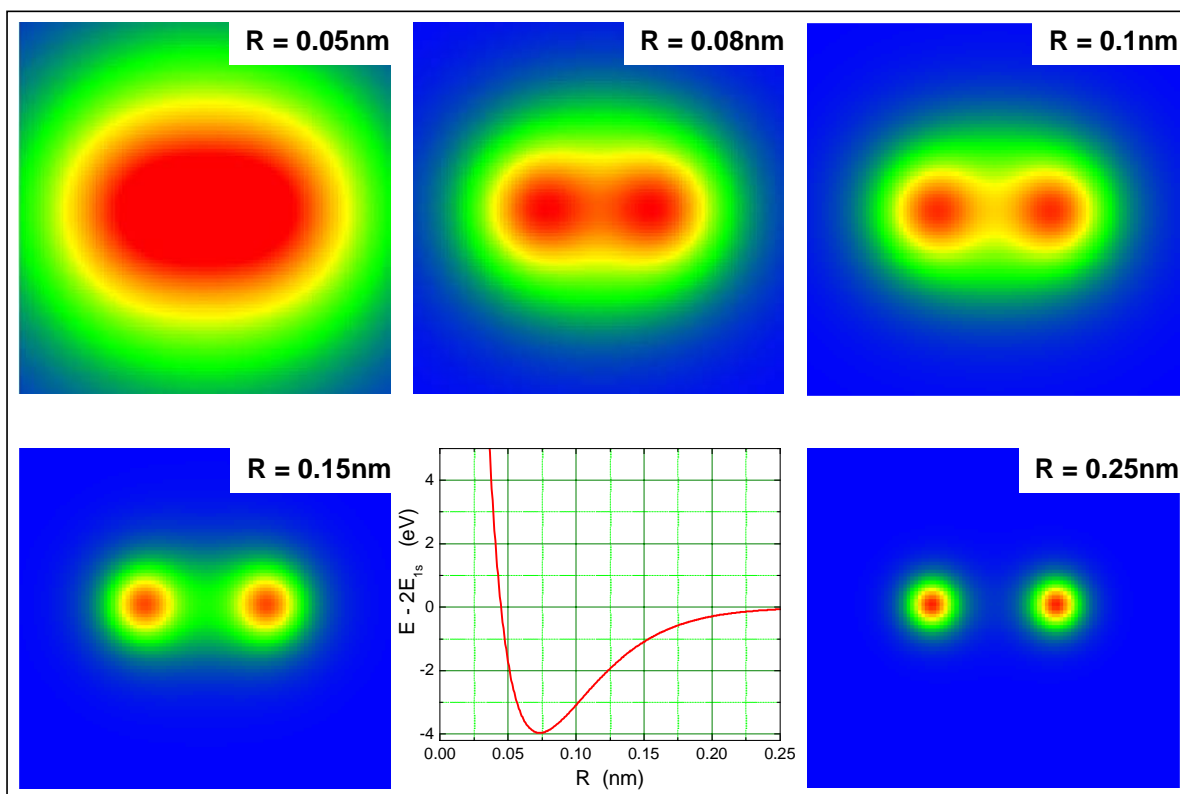


Abbildung 9.12: Energiekurve  $E(R)$  und Elektronendichten des Wasserstoffmoleküls für verschiedene Abstände  $R$  der Kerne berechnet mit dem LCAO-Programmpaket "Gauss".

realistischeren Situation. In der Tat lässt sich dadurch eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen. Optimieren wir den Parameter  $\lambda(R)$  durch eine Variationsrechnung, so erhalten wir  $E_B = -4.0 \text{ eV}$  bei  $R_0 = 0.75 \text{ \AA}$  bei  $\frac{1+\lambda}{1-\lambda} = 0.2$ . Der ionische Anteil variiert stark mit  $R$ . Für  $R \rightarrow \infty$  geht er gegen Null. Die Potenzialkurve sowie elektronische Ladungsverteilungen im Grundzustand bei verschiedenen Protonenabständen sind in Abb. 9.12 gezeigt.

Eine weitere Verbesserung können wir dadurch erreichen, dass wir eine mögliche Verzerrung der Atomorbitale bei der Annäherung der beiden Wasserstoffatome berücksichtigen. Dies können wir dadurch erreichen, indem wir für das Molekülorbital die Linearkombination

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (9.2.19)$$

aus  $N$  atomaren Orbitalen ansetzen. In der Summe werden alle Orbitale berücksichtigt, die das verformte  $1s$ -Orbital bei der Annäherung möglichst gut wiedergeben. Als Molekülorbital für beide Elektronen kann dann entweder in der Molekülorbitalnäherung das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.20)$$

oder in der Heitler-London Näherung den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,k} c_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_k(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.21)$$

benutzt werden. In beiden Fällen werden die Koeffizienten so optimiert, dass die Gesamtenergie  $E(R)$  minimal wird. Sehr gute Rechnungen mit bis zu 50 Funktionen  $\phi_i$  ergeben  $E_B = -4.7467$  eV, was mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747$  eV sehr gut übereinstimmt.

### 9.3 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Wir haben bis jetzt anhand des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions den energetisch tiefsten Zustand – den Grundzustand – eines Molekül diskutiert, wobei wir angenommen haben, dass sich die Kerne nicht bewegen, sondern bei einem beliebigen Kernabstand festgehalten werden. Die Energie  $E(R)$  gab dann die Summe aus der potentiellen Energie des Systems Kerne plus Elektron und der zeitlich gemittelten kinetischen Energie des Elektrons an. Wir haben die Funktion  $E(R)$  als *Potenzialkurve* bezeichnet. Dieses Konzept können wir auch auf größere als zweiatomige Moleküle mit mehr als zwei Elektronen ausdehnen. Selbst wenn sich die Kerne bewegen, ist ihre Geschwindigkeit wegen ihrer großen Masse so klein gegen die Geschwindigkeit der Elektronen, so dass sich die Elektronendichteverteilung und die Elektronenenergie quasi instantan auf den jeweiligen Kernabstand einstellen kann. Wir können dann auch bei sich bewegenden Kernen die Potenzialkurve  $E(R)$  angeben. Diese zuerst von **Max Born** und **Julius Robert Oppenheimer** benutzte Näherung wird in Abschnitt 9.5 näher erläutert.

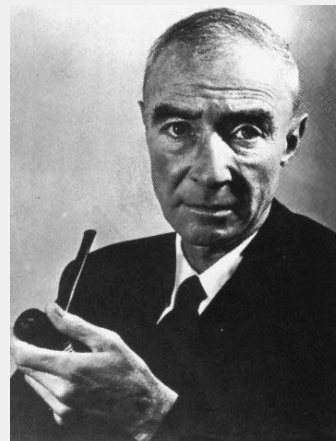
Durch die Kombination atomarer Wellenfunktionen, die angeregte Atomzustände beschreiben, lässt sich eine große Mannigfaltigkeit von elektronisch angeregten Molekülzuständen darstellen. Alle Molekülzustände werden durch ihre Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  charakterisiert, wobei  $\mathbf{r}$  hier für alle Elektronen und Kernkoordinaten steht. Diese Wellenfunktionen werden *Molekülorbitale* genannt.

#### Julius Robert Oppenheimer (1904 - 1967):

**Julius Robert Oppenheimer** wurde am 22. April 1904 in New York geboren. Er absolvierte ein Physik- und Chemiestudium an der Harvard University in Cambridge und an der Universität in Göttingen. Bereits in jungen Jahren (mit 25) wurde Oppenheimer 1929 Professor an der University of California. Darüber hinaus lehrte er in den Jahren von 1929 bis 1945 Physik am California Institute of Technology in Pasadena. Oppenheimer arbeitete auf dem Gebiet der Atomphysik und der Quantentheorie. Er machte sich einen Namen als glänzender Physiker auf den Gebieten der kosmischen Strahlen, Positronen und Neutronensternen. In der Zeit von 1943 bis 1945 war er Direktor der Forschungslaboratorien in Los Alamos in New Mexico und leitete das amerikanische Atomenergieprojekt, das Manhattan Project. In dieser Zeit wurde unter seiner Verantwortung die Atombombe entwickelt.

In den Jahren von 1947 bis 1966 leitete Oppenheimer das Institute for Advanced Studies in Princeton in New Jersey. Von 1947 bis 1956 saß er als Präsident dem General Advisory Committee der Atomic Energy Commission (AEC), der amerikanischen Atomenergiebehörde, vor. Danach hatte er eine Berater Tätigkeit auf diesem Gebiet inne. 1954 erfolgte die Entlassung aus dem Amt. Der Physiker war über die damals unvorstellbaren Verwüstungen der Atombomben so erschrocken, so dass er sich weigerte die Wasserstoffbombe zu entwickeln. Zudem sprach er sich öffentlich für eine Rüstungskontrolle aus. Daraufhin wurde Oppenheimer verdächtigt, den Kommunisten anzugehören. Er musste etliche Verhöre vor dem McCarthy-Ausschuss über sich ergehen lassen. Dort kamen seine früheren Verbindungen zu politisch linksgerichteten Kreisen zur Sprache. Seine konsequente Verweigerungshaltung führte zum Ausschluss Oppenheimers an weiteren Projekten der Geheimhaltungsstufe. Im Jahr 1963 erfuhr er eine Rehabilitation durch Präsident John F. Kennedy. Im gleichen Jahr wurde er mit dem Enrico-Fermi-Preis, dem höchst Preis der Atomenergiebehörde, ausgezeichnet. In seinem letzten Lebensabschnitt befasste sich Robert Oppenheimer mit der Beziehung zwischen Wissenschaft und Gesellschaft. Zu seinen Veröffentlichungen zählen unter anderem "Science and the Common Understanding" (1954, zu deutsch: "Wissenschaft und allgemeines Denken") und das posthum herausgegebene Werk "Lectures on Electrodynamics" (1970).

Julius Robert Oppenheimer starb am 18. Februar 1967 in Princeton, New Jersey.



### 9.3.1 Symmetrieeigenschaften

Ein wesentlicher Aspekt bei der Klassifizierung der Molekülorbitale stellen deren Symmetrieeigenschaften dar. Wir haben bei der Diskussion des  $H_2$  Moleküls bereits gesehen, dass es jeweils ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Molekülorbital gibt. Wir nennen einen Molekülzustand *gerade* bzw. *ungerade*, je nachdem wie sich seine Wellenfunktion bei Spiegelung der Koordinaten am Ursprung verhält:

$$\Psi^g(\mathbf{r}) = +\Psi^g(-\mathbf{r}) \quad \text{gerader Zustand} \quad (9.3.1)$$

$$\Psi^u(\mathbf{r}) = -\Psi^u(-\mathbf{r}) \quad \text{ungerader Zustand} \quad (9.3.2)$$

Es ist wichtig festzuhalten, dass solche *Zustände gerader und ungerader Symmetrie nur bei Molekülen mit gleichen Kernen (homonukleare Moleküle) auftreten können*. Da für das  $H_2$  Molekül der Ursprung gerade in den Schwerpunkt gelegt wurde, der in der Mitte zwischen den beiden Kernen liegt, entspricht ein gerader Zustand hier einem symmetrischen, ein ungerader einem antisymmetrischen Zustand.

Als weitere Symmetrieoperation kommt die Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse ( $z$ -Achse) in Frage. Wir unterscheiden hier

$$\Psi^+(x, y, z) = +\Psi^+(-x, y, z) \quad \text{positiver Zustand} \quad (9.3.3)$$

$$\Psi^-(x, y, z) = -\Psi^-(-x, y, z) \quad \text{negativer Zustand} \quad (9.3.4)$$

Die  $\pm$ -Symmetrie tritt sowohl bei homonuklearen als auch bei heteronuklearen Molekülen auf.

Da die Gesamtwellenfunktion Elektronen beschreibt, muss diese wegen des Pauli-Prinzips immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen sein. Dies ist keine geometrische Symmetrie sondern eine *Permutationssymmetrie*. Wird die Gesamtwellenfunktion durch ein Produkt aus Orts- und Spinfunktion ausgedrückt, so muss der Ortsanteil symmetrisch gegen Elektronenvertauschung sein, wenn der Spinanteil antisymmetrisch ist, und umgekehrt.

### 9.3.2 Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole

Die Zustände in Mehrelektronenatomen haben wir durch ihre Elektronenkonfiguration und die spektroskopischen Symbole charakterisiert (vergleiche hierzu Kapitel 7). Zum Beispiel haben wir den Grundzustand des Natriumatoms durch die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (oder kurz mit  $[Ne]3s^1$ ) beschrieben. Die spektroskopische Notation  $^{2S+1}L_J$  lautete für das Natriumatom  $^2S_{1/2}$ , wobei wir den Gesamtdrehimpuls  $L$  immer mit den großen Buchstaben  $S, P, D, F, \dots$  für  $L = 0, 1, 2, 3 \dots$  bezeichnet haben.

#### Elektronenkonfiguration

Um die Zustände von Molekülen mit mehreren Elektronen zu charakterisieren, gehen wir ähnlich vor. Wir diskutieren zuerst die Elektronenkonfiguration. Hierzu ordnen wir die berechneten Molekülorbitale nach steigender Energie und besetzen sie unter Beachtung des Pauli-Prinzips nach aufsteigender Energie. Zur Charakterisierung der Elektronenkonfiguration des Molekülzustandes benutzen wir folgende Quantenzahlen/Nomenklatur:

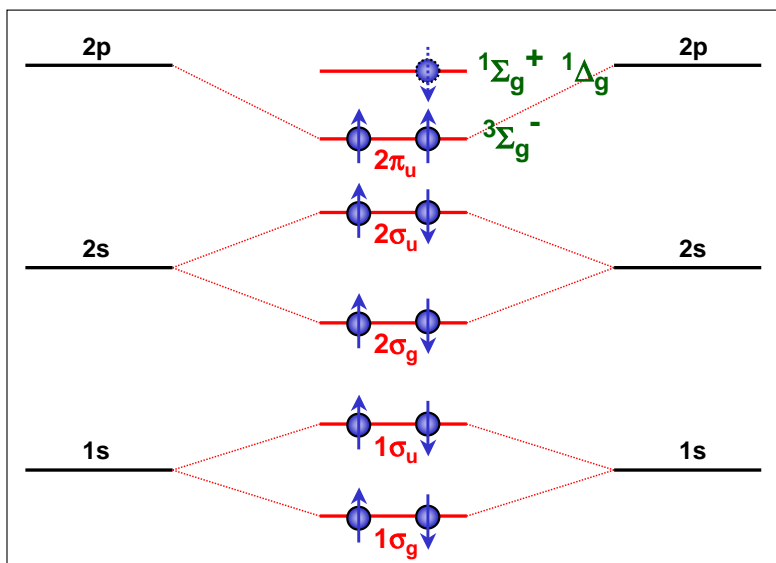


Abbildung 9.13: Grundzustandskonfiguration  ${}^3\Sigma_g^-$  und angeregter Zustand  ${}^1\Delta_g$  des Bormoleküls B<sub>2</sub>.

- die Hauptquantenzahl  $n$ , die die Energie  $E_n(R)$  im  $n$ -ten Zustand angibt.
- den elektronischen Bahndrehimpuls  $l$  der Atomorbitale charakterisiert durch die Buchstaben  $s, p, d, f, \dots$
- die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses  $l_z = \lambda \hbar$  charakterisiert durch die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$ . Zur Bezeichnung von  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden griechische Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  verwendet.

Einen Elektronenzustand mit  $n = 3$ ,  $l = 1$  und  $\lambda = 0$  bezeichnen wir also mit  $3p\sigma$ . Die energetische Reihenfolge der Orbitale ist:

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\pi, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, \dots,$$

wobei für homonukleare Moleküle jedes Orbital mit gerader und ungerader Symmetrie vorkommen kann. Die Zahl der Elektronen in einem Orbital (1 oder 2) schreibt man als rechten oberen Exponenten an.

Als Beispiel betrachten wir das Li<sub>2</sub>-Molekül bestehend aus 2 Li-Atomen im 2s-Grundzustand mit insgesamt 6 Elektronen:

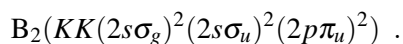
$$\text{Molekülorbitalkonfiguration: } \text{Li}_2(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2.$$

Dies schreibt man meist abgekürzt als

$$\text{Molekülorbitalkonfiguration: } \text{Li}_2(KK(2s\sigma_g)^2),$$

wobei  $KK$  die zwei Elektronenpaare in der  $K$ -Schale bezeichnet, die nicht zur Bindung beitragen.

Als weiteres Beispiel ist in Abb. 9.13 die Grundzustandskonfiguration des Bor-Moleküls mit insgesamt 10 Elektronen gezeigt. Die Konfiguration lautet:



### Spektroskopische Notation

Um den Zustand eines Moleküls weiter zu charakterisieren, müssen wir uns, wie wir es bei den Mehrelektronenatome auch getan haben, mit der Kopplung der Drehimpulse beschäftigen. Gehen wir davon aus, dass die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$  und alle Spins  $\mathbf{s}_i$  zu einem Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  koppeln, so können wir den Molekülzustand im Falle einer  $LS$ -Kopplung charakterisieren durch

- den elektronischen Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ . Hier ist allerdings nur die Projektion des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses  $L_z = \Lambda \hbar = \hbar \sum \lambda_i$ , charakterisiert durch die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$ , von Bedeutung. In Analogie zu den Mehrelektronenatomen (hier wurde  $S, P, D, F, \dots$  verwendet für  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) werden bei den Molekülen in der spektroskopischen Notation für  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  große griechische Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  benutzt.
- den Gesamtelektronenspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  und seine Projektion  $S_z = M_S \hbar = \hbar \sum m_{s_i}$  auf die Molekülachse charakterisiert durch die Spinprojektionsquantenzahl  $M_S$ .
- die Symmetrieeigenschaften (gerade/ungerade, positiv/negativ) des Zustands.

Eigentlich müssten wir, wie bei den Mehrelektronenatome auch, den elektronischen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Moleküls, der sich aus der Kopplung von der Bahndrehimpulse und der Spins ergibt, zur Klassifizierung angeben. Wir wollen allerdings hier nicht auf die Kopplungsregeln für die Bahndrehimpulse und die Spins eingehen, da dies bereits bei einem zweiatomigen Molekül sehr kompliziert werden kann. Aus der Kopplung der Bahndrehimpulse und der Spins erhalten wir außerdem nur den elektronischen Gesamtdrehimpuls, nicht aber den Gesamtdrehimpuls des Moleküls. Da das Molekül ja auch noch als Ganzes rotieren kann, erhalten wir aus dieser Rotation einen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls. Somit ist im Allgemeinen der elektronische Gesamtdrehimpuls eines Moleküls keine gute Quantenzahl und wird deshalb bei der spektroskopischen Notation weggelassen.

Für die spektroskopische Notation verwenden wir folgende Nomenklatur:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} \quad (9.3.5)$$

Die Multiplizität  $2S + 1$  des Zustands schreiben wir als linken oberen Exponenten und die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$  geben wir als großen griechischen Buchstaben an. Die Symmetrieeigenschaften werden als rechte, untere und obere Indizes angegeben.

Als Beispiel wollen wir die Grundzustandskonfiguration des Bor-Moleküls mit der Elektronenkonfiguration  $B_2(KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi_u)^2)$  betrachten. Aus dieser Konfiguration können die Zustände

$${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g \text{ und } {}^1\Sigma_g^+$$

entstehen, wobei  ${}^3\Sigma_g^-$  der tiefste Zustand ist (vergleiche Hundsche Regel in Abschnitt 7.4) und die beiden anderen Zustände angeregte Zustände darstellen.

Als weiteres Beispiel sei hier der Grundzustand des Wasserstoffatoms angegeben. Aus der Elektronenkonfiguration  $\text{H}_2(1s\sigma_g)^2$  ergibt sich der bindende Zustand

$${}^1\Sigma_g^+.$$

Der antibindende Zustand ist ein  ${}^3\Sigma_u$  Zustand. Er ist ein Spin-Triplett-Zustand ( $S = 1$ ), da für die antisymmetrische Ortsfunktion eine symmetrische Spinfunktion benötigt wird, um insgesamt eine antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten.

### 9.3.3 Valenzelektronen

Bei der Bildung von Molekülen aus Atomen mit vielen Elektronen spielen die Elektronen der abgeschlossenen Elektronenschalen eine untergeordnete Rolle. Sie bleiben auch bei der Molekülbildung um den Kern des jeweiligen Atoms konzentriert. Die Molekülbildung wird im Wesentlichen von den Elektronen der äußeren, nicht voll besetzten Elektronenschale bewirkt. Diese Elektronen nennen wir *Valenzelektronen*.

### 9.3.4 Vertiefungsthema: Excimere

Edelgase können in ihren Grundzuständen, die abgeschlossenen Elektronenschalen entsprechen, keine stabilen Moleküle bilden. Dies liegt daran, dass der Energieaufwand dafür, ein Elektron aus einem Atomorbital der geschlossenen Schale eines Atoms in ein beiden Atomen gemeinsames Molekülorbital zu bringen, größer ist als der Energiegewinn durch Erniedrigung der kinetischen Energie im Molekülorbital. Wird ein Edelgasatom dagegen in einen angeregten Zustand gebracht, so kann es durchaus mit anderen Atomen eine Molekülbindung eingehen.

Zweiatomige Moleküle, die nur in elektronisch angeregten Zuständen eine Potenzialkurve mit einem Minimum, also einen gebundenen Zustand besitzen, im Grundzustand dagegen ein rein repulsives Potenzial zeigen, werden *Excimere* (engl.: excited dimers) genannt (siehe Abb. 9.14). Typische Beispiele sind die angeregten Edelgasexcimere  $\text{He}_2^*$  und  $\text{Ar}_2^*$ , aber auch Kombinationen von Edelgasatomen mit anderen Atomen, die eine nicht abgeschlossene Elektronenschale haben. Wichtige Beispiele hierfür sind die Edelgas-Halogen-Verbindungen  $\text{ArF}^*$ ,  $\text{KrF}^*$  oder  $\text{XeCl}^*$ . Letztere sind ideale Kandidaten für durchstimmbare Laser, weil beim Übergang vom gebundenen, angeregten Zustand in den repulsiven Grundzustand das untere Niveau durch Dissoziation automatisch vollständig entvölkert wird. Deshalb kann eine für den Laserprozess notwendige Besetzungsinversion (vergleiche hierzu Physik III) leicht erreicht werden.

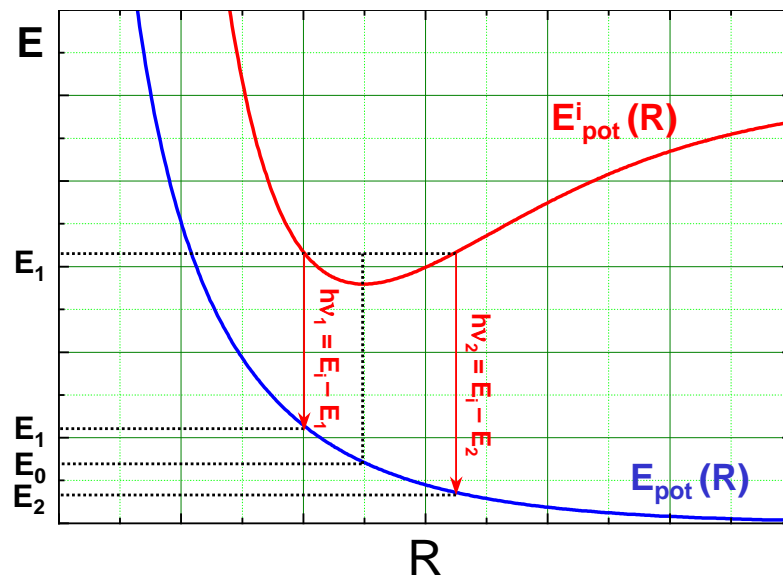


Abbildung 9.14: Potenzielschema für ein Excimer. Beim Übergang aus dem angeregten in den Grundzustand erhält man ein kontinuierliches Emissionsspektrum. Der Grundzustand dissoziiert aufgrund der repulsiven Potentials.



## 9.4 Die Molekülbindung

Wir können auf der Basis der bis jetzt geführten Diskussion einige wichtige Aussagen bezüglich verschiedener Bindungstypen in Molekülen zusammenfassen.<sup>10</sup>

### Die kovalente Bindung

Die *kovalente* oder *homöopolare Bindung* erfolgt durch den Austausch gemeinsamer Elektronen zwischen zwei Atomen und die dadurch erfolgte Umordnung der Dichteverteilung der Elektronen, die zu einer Erhöhung der Dichte der Elektronen zwischen den beiden Kernen und damit einer gerichteten elektrostatischen Anziehung führt. Sie spielt nur dann eine Rolle, wenn  $R < r_A + r_B$ , d.h. wenn der Abstand der Kerne klein gegenüber der Summe der Atomradien der beiden Atome ist. Dieser Effekt schlägt sich im *Valenzbindungsmodell* der Chemie nieder.

Ferner teilen sich, wie oben bereits diskutiert wurde, bei der kovalenten Bindung beide Atome ein oder mehrere Elektronen. Die im Vergleich zum Atomorbital größere räumliche Ausdehnung des Molekülorbitals verringert die mittlere kinetische Energie der an der Bindung beteiligten Valenzelektronen. Dieser Effekt trägt zum Minimum in der Potenzialkurve bei, in der ja die mittlere kinetische Energie enthalten ist. Dieser Beitrag zu Molekülbindung wird auch *Austauschwechselwirkung* genannt, weil er auf dem Austausch ununterscheidbarer Elektronen resultiert, und ist rein quantenmechanischer Natur.

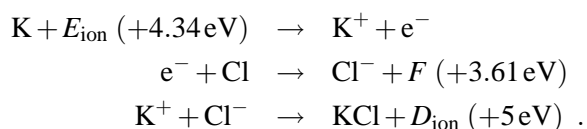
Beide zur Bindung führenden Effekte spielen für  $R < r_A + r_B$ , also für Abstände, bei denen sich die beiden Elektronenhüllen der Atome überlagern, eine Rolle. Es gibt also hier gemeinsame Elektronen.

### Die ionische Bindung

Die ionische Bindung erfolgt zwischen positiven und negativen Ionen. Sie tritt dann auf, wenn der Elektronenaustausch zwischen zwei Atomen zu einer erhöhten Dichte am Atom *A* und zu einer reduzierten Dichte am Atom *B* führt. Dies resultiert dann in einer gerichteten elektrostatischen Anziehung. Die Wechselwirkungsenergie der ionischen Bindung fällt mit  $1/R$  ab, sie ist also langreichweitig.

Die ionische Bindung ist immer dann sehr effektiv, wenn durch den Elektronentransfer die Partneratome eine stabile Edelgaskonfiguration erreichen können. Typische Vertreter sind also Verbindungen zwischen Atomen der ersten Hauptgruppe (mit einem Valenzelektron) und solchen der siebten Hauptgruppe (mit einem freien Platz in der Valenzschale). Für die Elemente der ersten Hauptgruppe ist die Ionisierungsenergie  $E_{\text{ion}}$  besonders klein (z.B.  $E_{\text{ion}} = 4.34 \text{ eV}$  für Kalium), da diese Atome durch Abgabe des einen Valenzelektrons eine Edelgaskonfiguration erreichen können. Andererseits führt das Auffüllen der Valenzschale des Elements der siebten Hauptgruppe zu einer Energieabsenkung. Diese Energieabsenkung nennt man *Elektronenaffinität*  $F$ . Ist  $F$  positiv (z.B.  $F = +3.61 \text{ eV}$  für Chlor), so ist das negative Ion stabil.

Die bei der ionischen Bindung ablaufenden Prozesse können wir wie folgt anhand der Bildung von KCl darstellen:



<sup>10</sup>Eine ausführliche Diskussion der Bindungstypen erfolgt später im Rahmen der Festkörperphysik.

Hierbei ist  $D_{\text{ion}}$  die Dissoziationsenergie, die man aufbringen muss, um das KCl-Molekül wieder in die beiden Ionen zu trennen. Will man das Molekül nicht in  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  dissoziieren, sondern in die beiden Atome K und CL, so muss man die Dissoziationsenergie

$$D_{\text{Atom}} = F - E_{\text{ion}} + D_{\text{ion}}$$

aufbringen.

### Die Van der Waals Bindung

Die van der Waals Bindung tritt zwischen zwei neutralen, polarisierbaren Atomen auf. Sie beruht auf der anziehenden Wechselwirkung elektrischer Dipole. Sie tritt nur dann zu Tage, wenn die kovalente oder ionische Bindung nicht vorhanden oder sehr schwach sind. Dies ist z.B. bei den Edelgasen der Fall. Die ionische Bindung tritt hier nicht auf, da beide Atome bereits in der stabilen Edelgaskonfiguration sind. Ebenso kann die kovalente Bindung nicht wirksam werden. Die beiden Edelgasatome können kein Elektron teilen, da keine gemeinsamen Elektronenorbitale existieren können. Die van der Waals Bindung ist demnach bei Edelgasatomen vorherrschend. Allerdings besitzen die Edelgasatome nicht von vorneherein ein Dipolmoment. Ein solches kann aber durch die Nachbarschaft eines anderen Atoms induziert werden. Also ist auch bei der van der Waals Bindung die Ladungsverschiebung der eigentliche Grund für die Bindung.

Wird ein neutrales Atom  $A$  in ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  gebracht, so entsteht durch die entgegengesetzte Kraft auf negative und positive Ladungen ein *induziertes Dipolmoment*

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \cdot \mathbf{E} , \quad (9.4.1)$$

das von der Polarisierbarkeit  $\alpha_A$  des Atoms  $A$  und der Feldstärke  $\mathbf{E}$  abhängt. Wird das elektrische Feld z.B. durch die Ladung  $q_B$  eines Ions  $B$  im Abstand  $R$  erzeugt (siehe Abb. 9.15b), so gilt

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \frac{\alpha_A \cdot q_B}{4\pi\epsilon_0 R^2} \hat{\mathbf{R}} . \quad (9.4.2)$$

Hierbei ist  $\hat{\mathbf{R}}$  der Einheitsvektor entlang der Verbindungsachse von  $A$  und  $B$ . Die potentielle Energie des Atoms  $A$  ist gegeben durch

$$E_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E} = -(\alpha_A \mathbf{E}) \cdot \mathbf{E} . \quad (9.4.3)$$

Wird das elektrische Feld nicht durch ein Ion sondern durch ein neutrales Atom mit permanentem Dipolmoment  $\mathbf{p}_B$  erzeugt, so erhalten wir<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Das von einem Dipol  $\mathbf{p}_B$  erzeugte elektrische Feld ist gegeben durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{p}_B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( 3p_B \cdot \hat{\mathbf{R}} \cdot \cos \vartheta_B - \mathbf{p}_B \right) ,$$

wobei  $\vartheta_B$  der Winkel zwischen  $\mathbf{p}_B$  und der Verbindungsachse der Atome  $A$  und  $B$  ist.

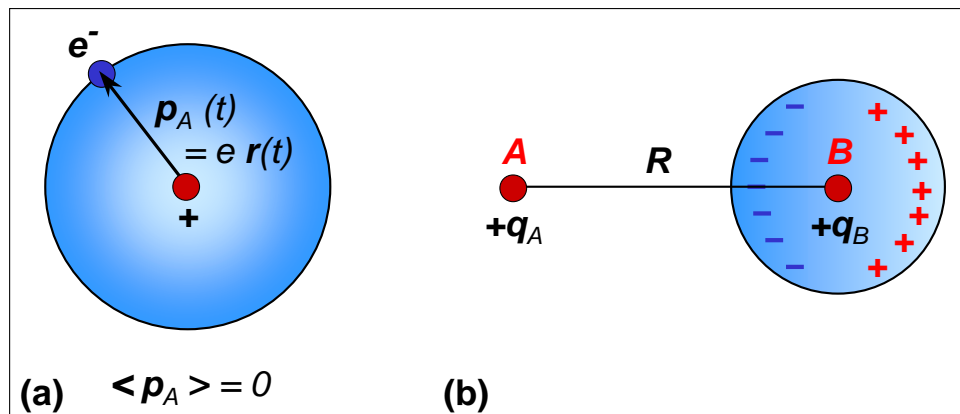


Abbildung 9.15: (a) Momentanes elektrisches Dipolmoment einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. (b) Induziertes Dipolmoment durch Polarisierung der Elektronenhülle.

$$E_{\text{pot}} = -\frac{\alpha_A p_B^2}{(4\pi\epsilon_0 R^3)^2} \cdot (3 \cos^2 \vartheta_B + 1) . \quad (9.4.4)$$

Für die Van der Waals Bindung ist die Wechselwirkung neutraler Atome entscheidend. Hierbei ist wichtig, dass für eine im zeitlichen Mittel kugelsymmetrische Ladungsverteilung in der Elektronenhülle, wie sie bei den Edelgasen vorliegt, auch das zeitgemittelte Dipolmoment  $\langle \mathbf{p}_A \rangle$  verschwindet. Allerdings liegt immer ein momentanes Dipolmoment  $\mathbf{p}_A$  vor (siehe Abb. 9.15a), zu dem das elektrische Feld

$$\mathbf{E}_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( 3 p_A \cdot \hat{\mathbf{R}} \cdot \cos \vartheta_A - \mathbf{p}_A \right) \quad (9.4.5)$$

gehört. Dieses induziert wiederum im Atom  $B$  ein Dipolmoment

$$\mathbf{p}_B^{\text{ind}} = \alpha_B \cdot \mathbf{E}_A , \quad (9.4.6)$$

welches seinerseits wieder am Ort des Atoms  $A$  ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}_B$  erzeugt. Durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Atome wird deren kugelsymmetrische Ladungsverteilung permanent gestört, so dass im zeitlichen Mittel das Dipolmoment nicht mehr verschwindet.

Da die beiden induzierten Dipolmomente parallel zur Verbindungsachse der Atome ausgerichtet sind, ist  $\mathbf{p} \parallel \hat{\mathbf{R}}$  und  $\cos \vartheta_A = 1$ , so dass wir aus (9.4.5)

$$\mathbf{E}_A = \frac{2p_A}{4\pi\epsilon_0 R^3} \hat{\mathbf{R}} \quad \mathbf{E}_B = -\frac{2p_B}{4\pi\epsilon_0 R^3} \hat{\mathbf{R}} \quad (9.4.7)$$

erhalten. Für die potentielle Wechselwirkungsenergie erhalten wir

$$E_{\text{pot}}(R) = -\mathbf{p}_B^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}_A = -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}_B \quad (9.4.8)$$

und weiter wegen  $\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \cdot \mathbf{E}_B$  und  $\mathbf{p}_B^{\text{ind}} = \alpha_B \cdot \mathbf{E}_A$

$$E_{\text{pot}}(R) \propto -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{p}_B^{\text{ind}} = -\alpha_A \alpha_B \cdot |\mathbf{E}|^2 . \quad (9.4.9)$$

Wir erhalten schließlich für das Van der Waals Wechselwirkungspotenzial zwischen den beiden neutralen Atomen  $A$  und  $B$

$$E_{\text{pot}}(R) = -C \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} . \quad (9.4.10)$$

Das Potenzial ist anziehend, wie wir sofort aus dem negativen Vorzeichen erkennen, und sehr kurzreichweitig, da es mit  $1/R^6$  abfällt. Die van der Waals Wechselwirkung ist schwach und kurzreichweitig.

Es sei hier noch angemerkt, dass für sehr kleine Kernabstände  $R$  die Überlappung der Elektronenhüllen berücksichtigt werden muss, die zur bereits oben behandelten Austauschwechselwirkung führt. Insgesamt können beide Wechselwirkungen empirisch durch das *Lennard-Jones-Potenzial*

$$E_{\text{pot}}(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6} \quad (9.4.11)$$

beschrieben werden, wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Den Gleichgewichtsabstand  $R_0 = (2a/b)^{1/6}$  erhalten wir durch Nullsetzen der 1. Ableitung von  $E_{\text{pot}}(R)$ . Daraus ergibt sich die Bindungsenergie zu  $E_{\text{pot}}(R_0) = -b^2/2a$ .

## 9.5 Die Kernbewegung

Im Abschnitt 9.1.2 hatten wir die Kernbewegung mit Hilfe der *Born-Oppenheimer Näherung* (adiabatische Näherung) von der Elektronenbewegung absepariert. Wir wollen die sich daraus ergebende Wellengleichung (9.1.7) hier noch einmal angeben:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_{\text{pot}}^i(R) \right] F_i(R) = E_i F_i(R) . \quad (9.5.1)$$

Sie entspricht der Schrödinger-Gleichung eines Teilchens in einem Potential  $E_i(R)$ , wie wir sie z.B. bei der Behandlung gebundener Zustände im Potenzialtopf bereits kennengelernt haben.<sup>12</sup> Wie im Falle des Wasserstoffatoms ist das darin auftretende Potenzial isotrop, d.h. nur von  $R = |\mathbf{R}|$  abhängig. Wir dürfen daher die Wellenfunktion in der Form

$$F_i(\mathbf{R}) = F_i(R, \vartheta, \varphi) = S_i(R) \cdot Y(\vartheta, \varphi) . \quad (9.5.2)$$

Die  $Y(\vartheta, \varphi)$  sind dabei die harmonischen Kugelfunktionen, welche durch die beiden Quantenzahlen  $J$  und  $M$  des molekularen Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  bestimmt sind.

Setzen wir den Produktansatz (9.5.2) in (9.5.1) ein, so erhalten wir (siehe hierzu Abschnitt 3.3.5) für die Radialfunktion die Gleichung

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[ E - E_{\text{pot}}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] S = 0 . \quad (9.5.3)$$

Der letzte Term in der eckigen Klammer ist, wie wir unten zeigen werden, die Rotationsenergie eines starren Rotators. Der erste Term verschwindet für  $R = R_0 = \text{const}$ , also für einen festen Abstand der beiden Kerne.

Für die Winkelfunktion die bereits in Abschnitt 3.3.3 behandelte Gleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + J(J+1) = 0 . \quad (9.5.4)$$

<sup>12</sup>Der Index  $i$  soll uns daran erinnern, dass wir es mit einem spezifischen Elektronenzustand zu tun haben. Wir werden der Einfachheit halber im Folgenden aber den Index  $i$  weglassen.

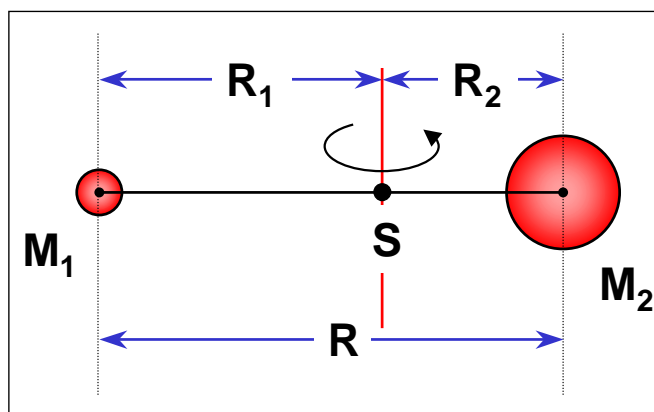


Abbildung 9.16: Zweiatomiges Molekül als starrer Rotator.

### 9.5.1 Der starre Rotator

Wir wollen hier die Rotation eines zweiatomigen Moleküls zunächst klassisch diskutieren (siehe Abb. 9.16), um zu zeigen, dass der letzte Term in der eckigen Klammer von (9.5.3) der Rotationsenergie eines starren Moleküls entspricht. Wir nehmen also zunächst an, dass sich der Abstand der beiden Atome bei der Rotationsbewegung nicht ändert. Wir sprechen deshalb von einem starren Rotator. Seine Rotationsenergie bei einer Rotation um eine Achse durch den Schwerpunkt der beiden Atommassen  $M_1$  und  $M_2$  ist bei einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  gegeben durch

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I}, \quad (9.5.5)$$

wobei

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = M R^2 \quad \text{mit} \quad M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad R = R_1 + R_2 \quad (9.5.6)$$

das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich seiner Rotationsachse und  $|\mathbf{J}| = I\omega$  der Betrag des resultierenden Drehimpulses ist. Da  $\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$  mit  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  gelten muss, erhalten wir für die Rotationsenergien beim Gleichgewichtsabstand  $R = R_0$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} \quad (9.5.7)$$

eine Abfolge diskreter Energiewerte mit Abstand

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{I}. \quad (9.5.8)$$

Wir sehen, dass der Abstand der Energien linear mit  $J$  zunimmt.

Wir erhalten dieses Ergebnis auch direkt aus der Radialgleichung (9.5.3). Bei konstantem Abstand  $R = R_0$  verschwindet nämlich der erste Term in (9.5.3) und deshalb muss auch der Ausdruck in den eckigen Klammern Null werden. Da  $E$  die Gesamtenergie ist, folgt  $E_{\text{kin}} = E - E_{\text{pot}} = E_{\text{rot}}$  und damit sofort die Beziehung (9.5.7).

Geben wir die Energiewerte in Wellenzahlen an, so erhalten wir

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2hcMR_0^2} = B_e J(J+1) . \quad (9.5.9)$$

Die Konstante

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi cMR_0^2} \quad (9.5.10)$$

heißt *Rotationskonstante*. Sie wird durch  $M$  und  $R_0$  bestimmt und hat die Einheit  $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung können Übergänge  $J \rightarrow (J+1)$  zwischen benachbarten Rotationsniveaus induziert werden. Die dazugehörige Absorptionsfrequenzen bzw. Wellenzahlen sind

$$\nu(J) = c B_e \cdot 2(J+1) \quad \bar{\nu}(J) = B_e \cdot 2(J+1) \quad (9.5.11)$$

und liegen im Mikrowellenbereich. Das Rotationsspektrum ist also ein Linienspektrum, dessen Wellenzahlen die äquidistanten Abstände  $2B_e$  besitzen. Aus der Messung der Rotationsspektren kann deshalb die Rotationskonstante und daraus wiederum das Trägheitsmoment des Moleküls bestimmt werden. Da die Massen der das Molekül bildenden Atome gut bekannt sind, kann aus der Messung der Rotationsspektren der Abstand der Atome im Molekül bestimmt werden.

Für das Wasserstoffmoleküle ergeben sich mit  $B_e = 60.8 \text{cm}^{-1}$  (entspricht etwa 7 meV) typische Rotationsfrequenzen von einigen meV. Diese sind somit um zwei Größenordnungen kleiner als die Frequenz der Streckschwingung  $\nu_0 = 285 \text{meV}$  (siehe nächster Abschnitt), welche ihrerseits etwa 10-mal kleiner als die Dissoziationsenergie ist. Die größte Rotationskonstante erhält man für das  $\text{H}_2$ -Molekül, da dessen Bindungsabstand wesentlich kleiner als der aller anderen biatomaren Moleküle ist. Aus der Rotationskonstante des Wasserstoffmoleküls können wir das Trägheitsmoment  $I = 4.6 \times 10^{-48} \text{kg m}^2$  und daraus mit der reduzierten Masse  $M = 0.5$  und  $M_H = 8.35 \times 10^{-28} \text{kg}$  den Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 0.742 \text{\AA}$  berechnen.

**Vertiefungsthema:****Die Zentrifugalaufweitung**

Für ein reales Molekül ist das Modell des starren Rotators natürlich nur eine mehr oder weniger grobe Näherung. Aufgrund der hohen Präzision der Methoden der optischen Spektroskopie muss zur genaueren Erklärung der gemessenen Molekülspektren das Modell des starren Rotators verfeinert werden. Bei einem realen rotierenden Molekül stellt sich der mittlere Abstand der beiden Atome so ein, dass die rücktreibende Kraft  $-\partial E_{\text{pot}}(R)/\partial R$  aufgrund des Potentials  $E(R)$  gleich der Zentripetalkraft  $-M\omega^2 R$  wird. In der Nähe des Gleichgewichts kann das Potential meist gut durch eine Parabel  $\frac{1}{2}k(R - R_0)^2$  annähert werden, so dass die rücktreibende Kraft durch  $k(R - R_0)$  ausgedrückt werden kann. Hierbei ist  $k$  die Kraftkonstante.

Mit  $\mathbf{J}^2 = I^2 \omega^2 = M^2 R^4 \omega^2$  erhalten wir dann

$$m\omega^2 R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MR^3} = k(R - R_0) \quad (9.5.12)$$

und damit

$$R - R_0 = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR^3} . \quad (9.5.13)$$

Das heißt, der Kernabstand wird durch die Rotation des Moleküls aufgeweitet, wir bezeichnen dies als *Zentrifugalaufweitung*.

Durch die Zentrifugalaufweitung tritt, zusätzlich zur kinetischen Energie des starren Rotators, noch die potentielle Energie  $\frac{1}{2}k(R - R_0)^2$  auf, so dass die Gesamtenergie der Rotation

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (9.5.14)$$

wird. Ersetzen wir mit Hilfe von (9.5.13) in (9.5.14)  $R$  durch  $R_0$ , so kann gezeigt werden, dass durch die Zentrifugalaufweitung die Rotationsenergie bei gleichem  $J$  kleiner wird. Dies resultiert aus einer Vergrößerung des Trägheitsmoments aufgrund der Zentrifugalaufweitung.

**9.5.2 Molekülschwingungen**

Wir betrachten jetzt ein nichtrotierendes Molekül, d.h. den Fall  $J = 0$ . In diesem Fall vereinfacht sich die Differentialgleichung (9.5.3) für den Radialanteil zu

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} [E - E_{\text{pot}}(R)] S(R) = 0 . \quad (9.5.15)$$



Das heißt, die Schwingungswellenfunktion  $S(R)$  hängt nur noch von der Form der potentiellen Energie ab.

Als einfachste Näherung betrachten wir ein harmonisches Oszillatorpotenzial<sup>13</sup>

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 . \quad (9.5.16)$$

Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E_{\text{vib}}(\nu) = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.5.17)$$

haben gleiche Abstände  $\Delta E = \hbar\omega_0$  mit der Eigenfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}} . \quad (9.5.18)$$

Die beiden Kerne führen also Schwingungen um die Gleichgewichtslage  $R_0$  mit der Frequenz  $\omega_0$  aus. Für das  $\text{H}_2$ -Molekül wird die Streckschwingung im elektronischen Grundzustand experimentell zu  $\bar{\nu}(\text{H}_2) = 4160 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, was auf eine Kraftkonstante von  $k = 520 \text{ N/m}$  führt. Die Bindung des  $\text{H}_2^+$ -Ions ist weicher und die Frequenz der Streckschwingung deshalb kleiner. Wir erhalten experimentell  $\bar{\nu}(\text{H}_2^+) = 2297 \text{ cm}^{-1}$ . Man beachte, dass im Allgemeinen kein einfacher Zusammenhang zwischen der Stärke einer Bindung, d.h. der Dissoziationsenergie und der Frequenz der Streckschwingung  $\nu_0$  besteht. Letztere wird durch die Krümmung des Potenzials im Minimum bestimmt, welche a priori nicht an die Potentialtiefe gekoppelt ist.

Aufgrund der Nullpunktsschwingung besitzt der Grundzustand des Moleküls die Energie

$$E_g = E(R_0) + \frac{1}{2}\hbar\omega_0 , \quad (9.5.19)$$

was zu einer Absenkung der zur Dissoziation notwendigen Energie führt (siehe hierzu Abb. 9.17).

<sup>13</sup>Eigentlich müssten wir hier wieder einen Index  $i$  verwenden, um zu verdeutlichen, dass wir es mit einem spezifischen Elektronenzustand zu tun haben.

### Das Morsepotenzial

Die harmonische, d.h. parabolische Näherung für das Potenzial  $E(R)$  versagt bei hohen Anregungsenergien. **P. M. Morse** hat eine empirische Formel vorgeschlagen, die die Potenzialkurve bindender Orbitale mit nur zwei Parametern sehr gut beschreibt:

$$E_{\text{pot}}(R) = E_{\text{diss}} \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right)^2. \quad (9.5.20)$$

Das Morse Potenzial besitzt ein Minimum der Tiefe  $E_{\text{diss}}$  an der Stelle  $R_0$ . Indem wir das Morse Potential um  $R_0$  entwickeln, erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}}(R) &= E_{\text{diss}} \left(-1 + a^2(R - R_0)^2 + \dots\right) \\ &\simeq \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 - E_{\text{diss}} \end{aligned} \quad (9.5.21)$$

mit der Kraftkonstanten  $k = 2E_{\text{diss}}a^2$ . Da  $k$  die Anregungsenergie der Schwingungszustände festlegt, lässt sich der Parameter  $a$  des Morse Potentials bei Kenntnis der Dissoziationsenergie  $E_{\text{diss}}$  sowie des Gleichgewichtsabstands  $R_0$  experimentell aus der Schwingungsfrequenz bestimmen.

Abb. 9.17 macht klar, dass die parabolische Näherung umso schlechter ist, je größer  $v$  ist. Dies wird durch die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Morse Potential bestätigt, worauf wir hier nicht eingehen wollen. In sehr guter Näherung erhalten wir für die Energieniveaus

$$E_v = \hbar\omega_0 \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - b \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.5.22)$$

mit

$$b = \frac{\hbar\omega_0}{4E_{\text{diss}}}. \quad (9.5.23)$$

Da die Größe  $b$  dafür verantwortlich ist, dass die Abstände zwischen den Energieniveaus der Schwingungen variieren, wird sie als *Anharmonizitätskonstante* bezeichnet. Sie ist dimensionslos und liegt typischerweise in der Größenordnung  $10^{-2}$ . Die anharmonischen Effekte kommen deshalb erst bei großen  $v$  wirklich zum tragen.

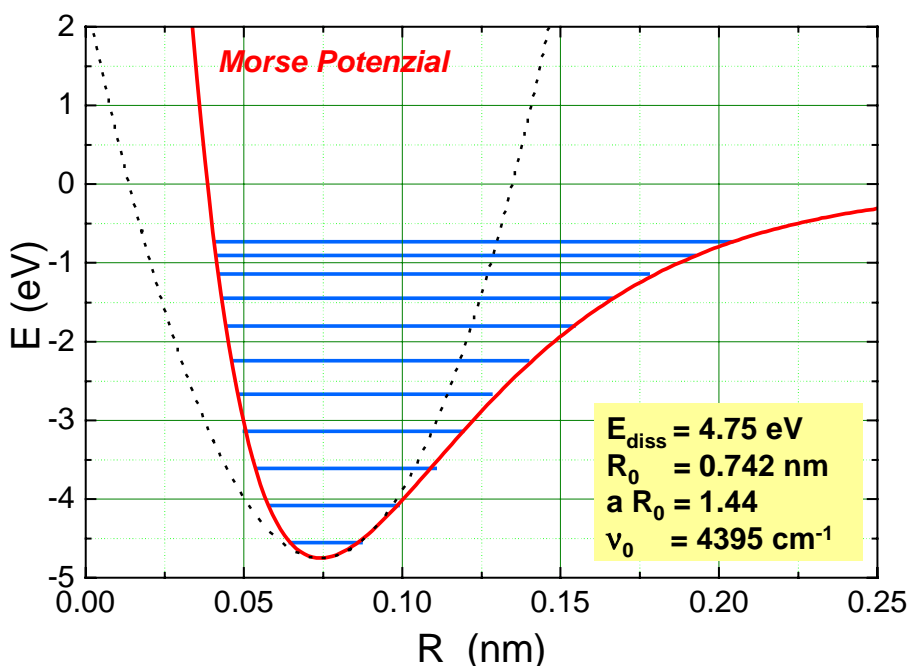


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potenzials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere  $v$  variiert der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in Folge der Anharmonizität des Morse Potenzials. Die Dissoziationsenergie stimmt wegen der immer präsenten Nullpunktsfluktuationen nicht mit der Tiefe  $E_{\text{diss}}$  des Potenzialtopfs überein.

### Vertiefungsthema:

#### Wechselwirkung zwischen Rotations- und Schwingungszuständen

Wir haben bisher angenommen, dass die Rotations- und Schwingungsvorgänge in einem Molekül völlig unabhängig voneinander sind. Dies ist natürlich nur eine grobe Näherung. Im Allgemeinen müssen wir berücksichtigen, dass die Moleküle sowohl rotieren als auch schwingen. Da die Schwingungsfrequenz wesentlich größer ist als die Rotationsfrequenz, durchläuft ein Molekül während einer Rotationsperiode viele Schwingungsvorgänge. Dies bedeutet, dass sich der Kernabstand während der Rotation aufgrund der Schwingungsprozesse dauernd ändert. Da der Drehimpuls eines freien Moleküls konstant ist, sich aber das Trägheitsmoment des Moleküls aufgrund des Schwingungsprozesses ständig ändert, muss sich auch die Rotationsfrequenz dauernd ändern. Wenn wir von der Rotationsenergie des Moleküls sprechen, müssen wir also von einem zeitlichen Mittelwert (gemittelt über viele Schwingungsperioden) sprechen. Die mittlere Rotationsenergie können wir schreiben als

$$\overline{E_{\text{rot}}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2M} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle, \quad (9.5.24)$$

wobei

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \int \Psi_{\text{vib}}^* \frac{1}{R^2} \Psi_{\text{vib}} dV \quad (9.5.25)$$

der quantenmechanische Erwartungswert von  $\frac{1}{R^2}$  für einen bestimmten Schwingungszustand  $\Psi_{\text{vib}}(\nu, R)$  ist. Damit hängt die Rotationskonstante  $B_e$  nicht nur vom Molekülpotenzial, sondern auch von der Schwingungsquantenzahl  $\nu$  ab und wir erhalten

$$B_\nu = B_e - C_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (9.5.26)$$

wobei  $C_e \ll B_e$  gilt.

## 9.6 Hybridisierung

In den Abschnitten 9.1 und 9.2 haben wir Einelektronenatomzustände zu Molekülorbitalen gemischt (LCAO-Verfahren). In manchen Fällen kann es aber günstiger sein, zuerst gewisse Atomorbitale zu mischen und diese gemischten Atomorbitale zur Molekülbindung heranzuziehen. Die Mischung von Atomorbitalen bezeichnen wir als *Hybridisierung*. Sie kommt bei freien Atome nicht vor. Hybridisierung ist vor allem dann einfach möglich, wenn der energetische Unterschied zwischen den beteiligten Einelektronenorbitalen im Molekülfeld klein wird.

### 9.6.1 Das Wassermolekül

Wir wollen uns die Bedeutung der Hybridisierung am Beispiel des Wassermoleküls  $\text{H}_2\text{O}$  klarmachen. Für die Bindung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls müssen wir die Elektronen in den ungefüllten Schalen, also die  $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs und die vier Valenzorbitale  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  und  $2p_z$  des Sauerstoffs betrachten. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoff lautet  $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^2$ . Wir könnten deshalb annehmen, dass nur die beiden ungepaarten  $2p_x$  und  $2p_y$  Elektronen des Sauerstoffs zur Bindung beitragen, da nur dann ein bindendes Orbital mit je einem Elektron des O- und des H-Atoms mit einer großen Elektronendichte zwischen den beiden Kernen zustandekommt. Wir erhalten deshalb für die bindenden Molekülorbitale die symmetrischen Linearkombinationen

$$\Psi_1 = c_1\phi(1s) + c_2\phi(2p_x) \quad (9.6.1)$$

$$\Psi_2 = c_3\phi(1s) + c_4\phi(2p_y) \quad (9.6.2)$$

die jeweils von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin (antisymmetrische Spinfunktion) besetzt werden. In diesem Fall würden wir die in Abb. 9.18a gezeigte Situation erhalten, nämlich ein Wassermolekül mit einem Bindungswinkel von  $90^\circ$ . Der experimentelle Wert liegt dagegen bei  $104.5^\circ$ .

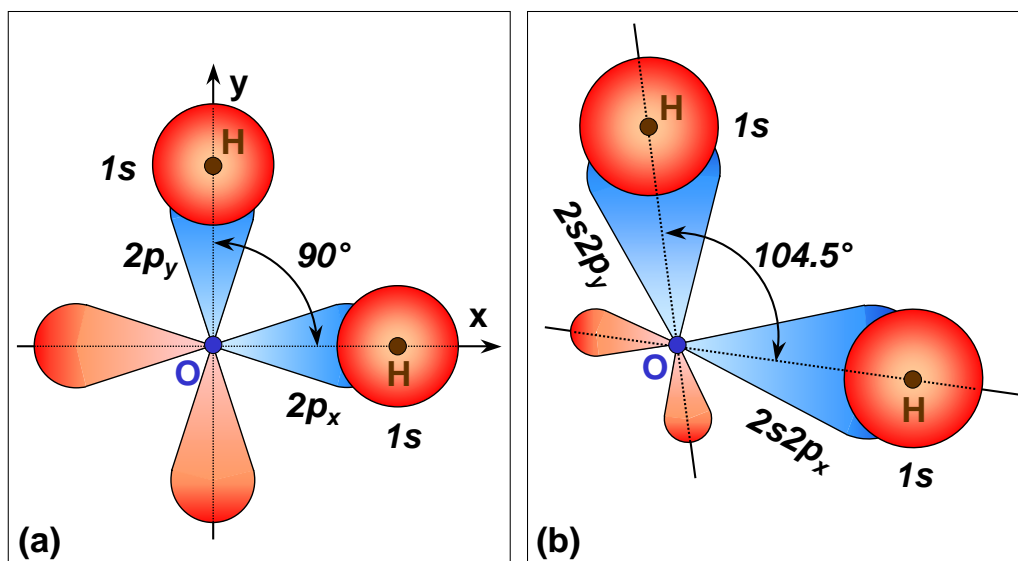


Abbildung 9.18: (a) Bindung zwischen den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome und den  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms ohne Hybridisierung. (b) Bildung des Wassermoleküls mit hybridisierten Orbitalen.

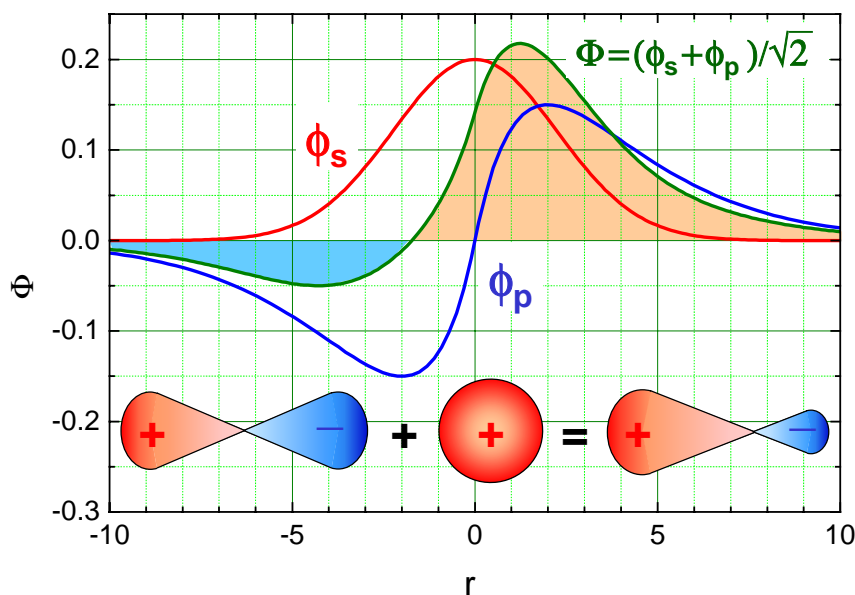


Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zur Bildung eines  $sp$ -Hybridorbitals.

Die Ursache für einen von  $90^\circ$  abweichenden Bindungswinkel ist die Hybridisierung des  $2s$ -Orbitals mit den  $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs. Anschaulich können wir uns das so vorstellen, dass durch die Wechselwirkung der Elektronen des O- und des H-Atoms die Elektronenhüllen der Atome leicht deformiert werden. Deshalb ist das  $2s$ -Orbital nicht mehr völlig kugelförmig, sondern muss als Linearkombination

$$\Phi = b_1\phi(2s) + b_2\phi(2p) \quad (9.6.3)$$

geschrieben werden. Durch die Beimischung der  $2p$ -Orbitale wird der Schwerpunkt der Ladungsverteilung (siehe Abb. 9.19) verschoben, wodurch ein größerer Überlapp der Wellenfunktion  $\Phi$  mit den  $1s$ -Orbitalen des H-Atoms und dadurch eine bessere Bindung resultiert. Wir müssen jetzt noch die Wellenfunktion  $\Phi$  für die größtmögliche Bindungsenergie optimieren. Hierzu variieren wir die Koeffizienten  $b_i$  in (9.6.3) so, dass die Bindungsenergie zwischen den H-Atomen und dem O-Atom maximal wird, also die Gesamtenergie des Moleküls minimiert wird. Mit den so gefundenen Koeffizienten erhalten wir *Hybridorbitale* (siehe Abb. 9.18b), die nicht mehr wie die  $2p_x$  und  $2p_y$  Orbitale senkrecht aufeinander stehen, sondern einen Winkel von  $104.5^\circ$  miteinander einschließen.

### 9.6.2 $sp$ -, $sp^2$ - und $sp^3$ -Hybridisierung

Wir haben bereits bei der Diskussion des Wassermoleküls gesehen, dass die Hybridisierung von Orbitalen eine Mischung von Orbitalen bedeutet, die durch die Verformung der Elektronenhülle aufgrund der Wechselwirkung zwischen den an der Bindung beteiligten Atome verursacht wird. Die Atomorbitale sind dann Linearkombinationen oder Hybride der beteiligten Orbitale. Wir werden uns in diesem Abschnitt näher mit der Hybridisierung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen beschäftigen, die vor allem für Kohlenstoffverbindungen sehr wichtig ist.

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms ist in seinem Grundzustand

$$(1s^2) (2s^2) (2p_x) (2p_y) .$$

Das Kohlenstoffatom besitzt also 2 ungepaarte Elektronen in der  $2p$ -Unterschale, welche ohne Hybridisierung zu zwei gerichteten Bindungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung und damit zu einem Bindungswinkel von  $90^\circ$  führen würden. Es kann nun aber in vielen Fällen energetisch günstiger sein, wenn neben den beiden  $2p$ -Elektronen auch noch die  $2s$ -Elektronen an der Bindung teilnehmen. Durch eine Verformung der  $2s$ -Orbitale kann nämlich ein Überlapp mit den Elektronenhüllen der an das C-Atom bindenden Atome erreicht werden und damit eine Vergrößerung der Bindungsenergie. Natürlich muss der Zugewinn an Bindungsenergie dabei größer sein als die Energie, die notwendig ist, um ein  $2s$ -Elektron in einen  $2p$ -Zustand anzuheben.

### sp-Hybridisierung

Wir sprechen von  $sp$ -Hybridisierung, wenn sich ein  $s$ -Orbital nur mit einem  $p$ -Orbital mischt. Zur Analyse der  $sp$ -Hybridisierung betrachten wir die beiden Linearkombinationen eines  $s$ -Orbitals mit dem noch unbesetzten  $p_z$ -Orbital:

$$\Phi_1 = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) \quad (9.6.4)$$

$$\Phi_2 = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z) . \quad (9.6.5)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  können wir aus den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int |\Phi_i|^2 dV = 1 \quad (9.6.6)$$

$$\int \Phi_i^* \Phi_k dV = \delta_{ik} \quad (9.6.7)$$

bestimmen. Wir erhalten

$$c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (9.6.8)$$

und damit die beiden  $sp$ -Hybridorbitale

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z)) \quad (9.6.9)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z)) . \quad (9.6.10)$$

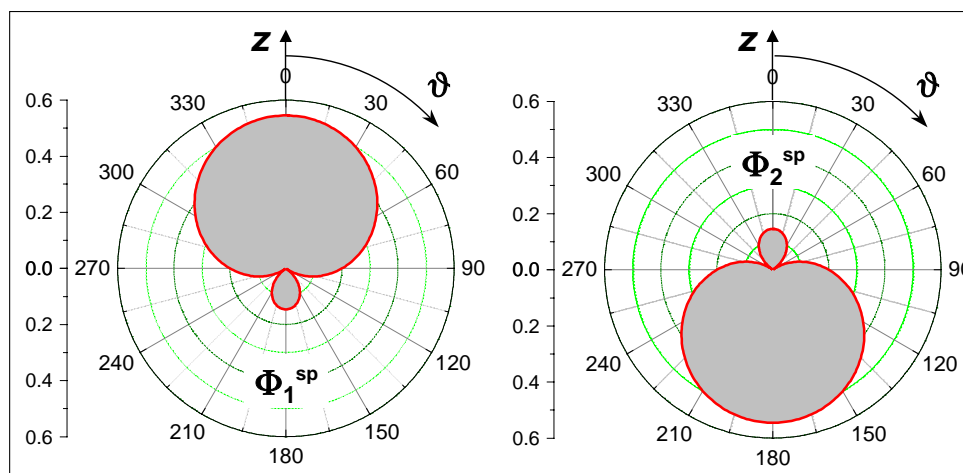


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der  $sp$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\vartheta$  wird gegen die  $z$ -Achse gemessen.

Mit der Winkelabhängigkeit  $p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$  (siehe Tabelle 3.3) erhalten wir

$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \left( 1 \pm \sqrt{3} \cos \vartheta \right), \quad (9.6.11)$$

wobei der Winkel  $\vartheta$  gegen die  $z$ -Achse gemessen wird (siehe Abb. 9.20). Wir sehen, dass  $|\Phi_{1,2}^{sp}|^2$  für die Winkel  $\vartheta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  maximal werden.

Durch die  $sp$ -Hybridisierung erhalten wir also zwei entgegengesetzt orientierte Bindungen, die zu einem linearen Molekül führen. Bei einem Kohlenstoffatom sind zusätzlich zu den beiden  $sp$ -Hybridorbitalen noch die  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitale vorhanden, so dass das Kohlenstoffatom insgesamt vier freie Bindungen hat. Geht das Kohlenstoffatom eine Bindung mit zwei anderen Atomen ein (z.B. in  $\text{CO}_2$ ), so wird bei einer  $sp$ -Hybridisierung der Überlapp mit den Atomorbitalen für die beiden entgegengesetzten Richtungen am größten. Wir erhalten somit ein lineares  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  Molekül.

### $sp^2$ -Hybridisierung

Für manche Verbindungen des Kohlenstoffatoms mit anderen Atomen ist es günstiger, wenn das  $s$ - und die beiden  $p$ -Elektronen eine räumliche Verteilung haben, die durch eine Linearkombination eines  $s$ -Orbitals und zweier  $p$ -Orbitale entsteht. Wir sprechen dann von einer  $sp^2$ -Hybridisierung, bei der wir drei Hybridorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale  $\phi(s)$ ,  $\phi(p_x)$  und  $\phi(p_y)$  bilden. Analog zur  $sp$ -Hybridisierung erhalten wir unter Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen die drei Orbitalfunktionen



$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) + \sqrt{2}\phi(p_x) \right) \quad (9.6.12)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right) \quad (9.6.13)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right) . \quad (9.6.14)$$

Die Winkelanteile dieser Funktionen sind durch (vergleiche hierzu Tabelle 3.3)

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2} \cos \varphi \right) \quad (9.6.15)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \varphi \right) \quad (9.6.16)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi - \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \varphi \right) \quad (9.6.17)$$

gegeben, wobei der Winkel  $\varphi$  gegen die  $x$ -Achse gemessen wird. In Abb. 9.21 sind die Winkelverteilungen der drei Hybridorbitale dargestellt. Sie haben ihr Maximum für  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $240^\circ$ . Wir sehen daraus, dass die  $sp^2$ -Hybridisierung zu drei gerichteten Bindungen führt, die in einer Ebene liegen.

### $sp^3$ -Hybridisierung

Ganz analog zur  $sp$ - und  $sp^2$ -Hybridisierung lässt sich die  $sp^3$ -Hybridisierung behandeln, die z.B. beim Methanmolekül  $\text{CH}_4$  vorliegt. Im Falle einer  $sp^3$ -Hybridisierung mischen wir das  $s$ -Orbital mit allen 3  $p$ -Orbitalen. Die daraus entstehenden normierten und orthogonalen Hybridorbitale sind

$$\Phi_1^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{3}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.18)$$

$$\Phi_2^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{\frac{8}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.19)$$

$$\Phi_3^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) + \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.20)$$

$$\Phi_4^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.21)$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Winkelanteile ein, so erhalten wir für die 4  $sp^3$ -Hybridorbitale Maxima, die in den Ecken eines Tetraeders liegen. Der Tetraederwinkel  $\theta$  beträgt  $109,47^\circ$  (siehe Abb. 9.22b).

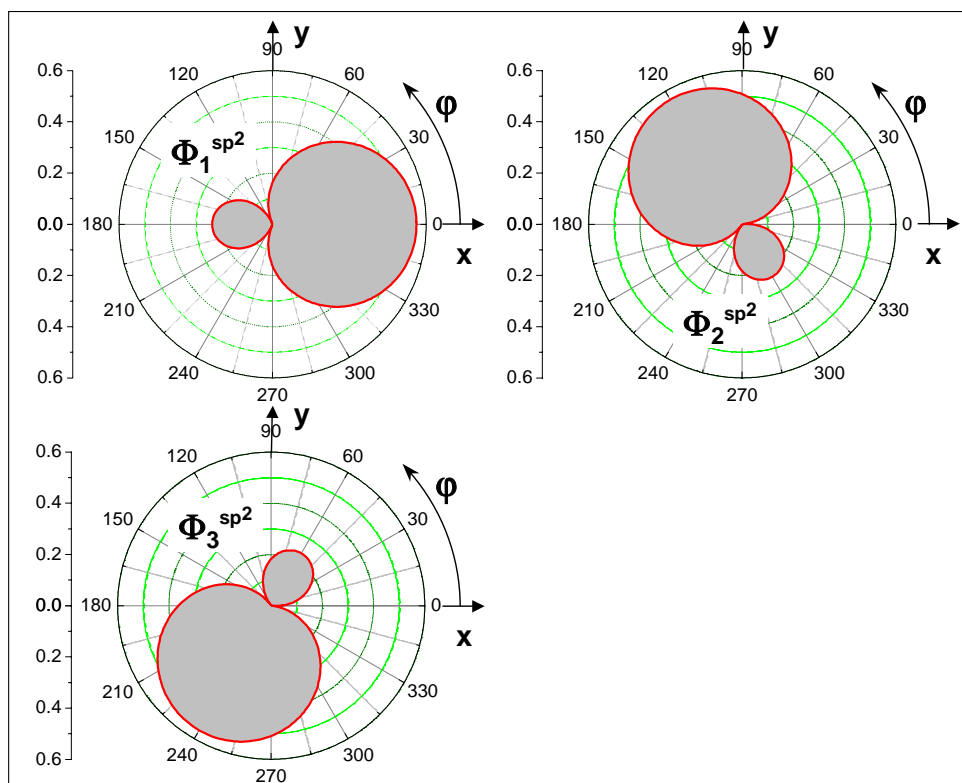


Abbildung 9.21: Polardarstellung der Orbitale der  $sp^2$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\varphi$  wird gegen die  $x$ -Achse gemessen.

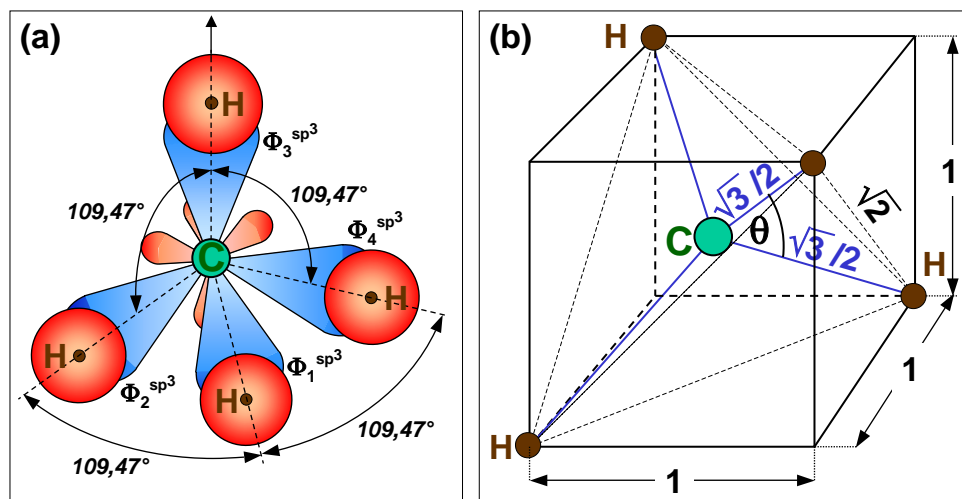


Abbildung 9.22: (a) Orientierung der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale bei der Bindung im  $\text{CH}_4$ -Molekül. (b) Die aus der  $sp^3$ -Hybridisierung resultierende Tetraederstruktur.

### Hybridisierung und Molekülgeometrie

Außer der Mischung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen können natürlich auch  $d$ -Orbitale in der Hybridisierung vorkommen. Sie führen ebenfalls zu gerichteten Bindungen mit unterschiedlicher Molekülgeometrie. In Tabelle 9.1 sind einige Hybridisierungstypen und die daraus resultierende Molekülgeometrie zusammengestellt. Wir haben bereits gesehen, dass eine  $sp^3$ -Hybridisierung zu einer tetraedrischen Geometrie führt (siehe Abb. 9.22). Eine  $sp^2d$ -Hybridisierung führt zu vier gerichteten Bindungen, die alle in einer Ebene

Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
$sp$	2	linear	$C_2H_2$
$sp^2$	3	eben, $120^\circ$	$C_2H_4$
$sp^3$	4	tetraedrisch	$CH_4$
$sp^2d$	4	eben, quadratisch	$XeF_4$
$sp^3d$	5	dreiseitige Doppelpyramide	$SF_4$
$sp^3d^2$	6	Oktaeder	$SF_6$

Tabelle 9.1: Hybridisierungstypen, Anzahl der Hybridorbitale und resultierende Molekülgeometrie.

liegen und den Winkel  $90^\circ$  miteinander einschließen. Dies resultiert in einer quadratisch-planaren Molekülgeometrie. Wir sehen daraus, dass wir die Geometrie eines Moleküls aus seinen Molekülorbitalen bestimmen können. Die eigentlich bindenden Molekülorbitale sind dann Linearkombinationen aus den atomaren Hybridorbitalen des Atoms  $A$  und der Atomorbitale der an der Bindung beteiligten Atome  $B$ . Dies ist in Abb. 9.22a für  $CH_4$  gezeigt. Die  $sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoff überlappen mit den  $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome. Die bindenden Molekülorbitale ergeben sich deshalb als Linearkombinationen aus den  $sp^3$ -Hybridorbitalen und den  $1s$ -Orbitalen.

Wir weisen nochmals darauf hin, dass das Grundprinzip der Hybridisierung immer die Minimierung der Gesamtenergie durch Maximierung der (negativen) Bindungsenergie ist. Dies wird dadurch erreicht, dass der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der an der Bindung beteiligten Atome optimiert wird. Um festzustellen, welche Hybridisierung für eine bestimmte Bindung optimal ist, müssen wir das Überlappintegral  $S$  zwischen den beteiligten Orbitalen berechnen. Für eine C-C Bindung erhält man z.B., dass das Überlapp für eine  $sp$ -Hybridisierung größer ist als für eine  $sp^2$ - oder eine  $sp^3$ -Hybridisierung.

### Vertiefungsthema: Kohlenstoffchemie

Die starke Neigung des Kohlenstoffs zur Hybridisierung ist ein wesentlicher Punkt der speziellen Chemie des Kohlenstoff (organische Chemie), die ganz entscheidend für die Grundlagen unseres Lebens sind. Kohlenstoff kommt schon in elementarer Form in verschiedenen Modifikationen vor (siehe Abb. 9.23).

*Graphit* ist eine planare, hexagonale Schichtstruktur. Die Bindung in Graphit basiert auf einer  $sp^2$ -Hybridisierung (planare Koordination), was nach unsere obigen Diskussion eine planar Bindungsgeometrie nahelegt. Im Graphit liegen ebene Sechsecke aus trigonal planar koordinierten C-Atomen vor. Es gibt unterschiedliche Stapelfolgen, ABAB (hexagonaler Graphit) oder ABC (rhomboedrischer Graphit) und daneben viele Polytype.

*Diamant* wird durch die  $sp^3$ -Hybridisierung gebildet. In der kubischen Diamant-Struktur (Schichtenfolge ...ABCABC...) sind alle Kohlenstoffatome tetraedrisch von vier weiteren C-Atomen koordiniert. Es entsteht ein Raumnetz mit Sechsringen aus C-Atomen. Neben der kubischen Diamantstruktur gibt es noch die hexagonale Diamantstruktur (sog. Lonsdaleit), die wir hier nicht diskutieren wollen.

Eine erst vor kurzem (1985) entdeckte, ungewöhnliche Form des Kohlenstoff wurde bereits in Abb. 9.1 gezeigt, die so genannten *Fullerene*. Der wohl bekannteste Vertreter ist  $C_{60}$ , bei dem 60 Kohlenstoffatome in 32 Ringen, nämlich 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, angeordnet sind. Das  $C_{60}$ -Molekül hat die Form eines Fußballs mit einem Durchmesser von nur wenigen Å. Die Bindung in diesem Molekül basiert wie in Graphit auf einer  $sp^2$ -Hybridisierung. Wir können uns die fußballartigen Kohlenstoffmoleküle

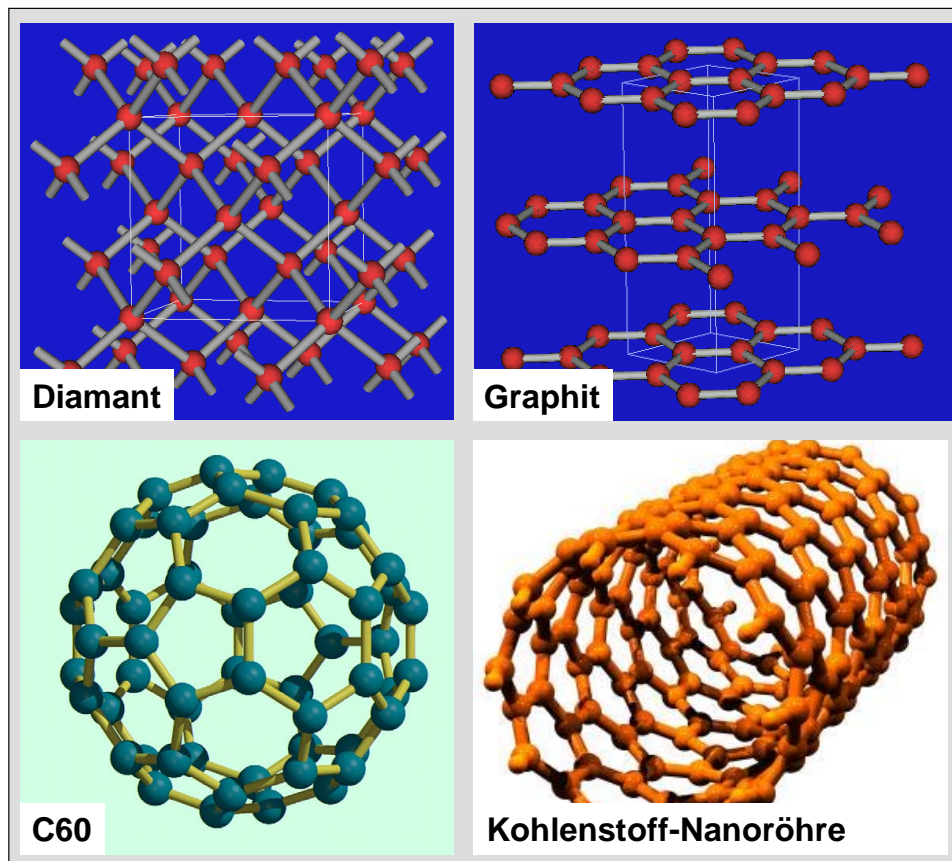


Abbildung 9.23: Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs: Diamant (kubisch), Graphit, Fullerene ( $C_{60}$ ) und Kohlenstoff-Nanoröhren.

dadurch entstanden denken, dass eine planare Kohlenstoffschicht zu einem Ball gebogen wird. Außer zu kugelförmigen Gebilden lassen sich auch röhrenförmige Strukturen bilden, die man als *Kohlenstoff-Nanoröhren* (engl.: carbon nanotubes) bezeichnet.

## Zusammenfassung

- Bei einem schwingenden und rotierende Molekül ist die kinetische Energie der Kernbewegung im Allgemeinen klein gegenüber der elektronischen Energie. Dies erlaubt eine Separation der Gesamtwellenfunktion (adiabatische Näherung) in ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion und einer Funktion, die die Kernbewegung beschreibt. Die Gesamtenergie eines Moleküls ist in dieser Näherung durch die Summe

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

aus elektronischer, Schwingungs- und Rotationsenergie gegeben.

- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, R)$  analytisch bestimmen. In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) .$$

Der Zustand des Elektrons ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen:

$$n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s .$$

- Die Potenzialkurve  $E(R)$  eines zweiatomigen Einelektronen-Moleküls gibt die Summe der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  des Elektrons, seiner mittleren potentiellen Energie und der Kernabstoßung als Funktion des Kernabstandes an. Besitzt  $E(R)$  ein Minimum, so ist das Molekül in diesem Zustand stabil (bindender Zustand). Fällt  $E(R)$  mit wachsendem  $R$  monoton ab, so dissoziiert der Zustand.
- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen und die Potenzialkurve  $E(R)$  näherungsweise durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen bestimmen: LCAO-Methode.  
Das symmetrische Molekülorbital  $\Psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\Psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.
- Das Vielelektronen-Molekül kann näherungsweise mit der Molekülorbital-Näherung oder der Heitler-London-Näherung beschrieben werden. Erstere überbewertet den ionischen Anteil der Molekülbindung, während letztere den kovalenten Anteil überbewertet.  
In einer verbesserten Näherung kann das Molekülorbital  $\Psi^{s,MO}$  durch eine Wichtung des ionischen und kovalenten Anteils erzielt werden:

$$\Psi^{s,MO} = (1 + \lambda)\Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 - \lambda)\Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

- Die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls kann näherungsweise durch das Trägheitsmoment  $I = MR^2$  und die Rotationsquantenzahl  $J$  beschreiben werden:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} .$$

Durch die Zentrifugalaufweitung des Kernabstandes nimmt  $I$  zu und deshalb  $E_{\text{rot}}$  ab.

- Die Schwingung der Kerne erfolgt in dem Potenzial  $E_{\text{pot}}(R)$ , das für niedrige Schwingungsenergien durch ein harmonisches Potenzial angenähert werden kann, wodurch das schwingende Molekül als harmonischer Oszillator mit der Schwingungsenergie

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

behandelt werden kann.

Bei hohen Anregungsenergien versagt die harmonische Näherung. Der Potenzialverlauf lässt sich qualitativ gut mit dem Morse-Potenzial

$$E(R) = E_{\text{diss}} \left( 1 - e^{-a(R-R_0)} \right)$$

beschreiben. Durch die Anharmonizität nimmt der Abstand der Schwingungsniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl ab.

- Spektroskopische Notation für Molekülzustände:

$$^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} .$$

Hierbei ist  $S$  der Gesamtspin und  $\Lambda$  die Projektionsquantenzahl des vom Kernabstand abhängigen Gesamtbahndrehimpulses. Die rechten Indizes geben die Symmetrieeigenschaften des Zustandes an.