

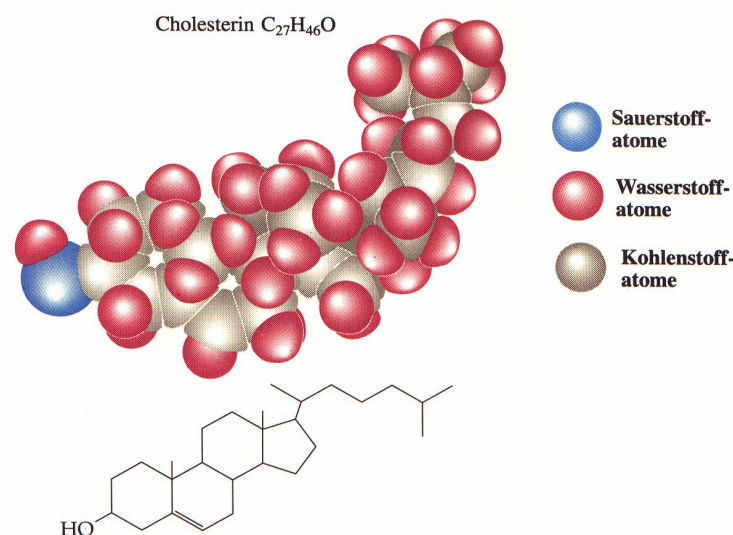
TEIL 11

Nachdenken/Nachlesen:

Aus wieviel Atomen besteht ein menschliches DNS-Molekül insgesamt ? Welche chemischen Elemente sind beteiligt ?

12. Moleküle

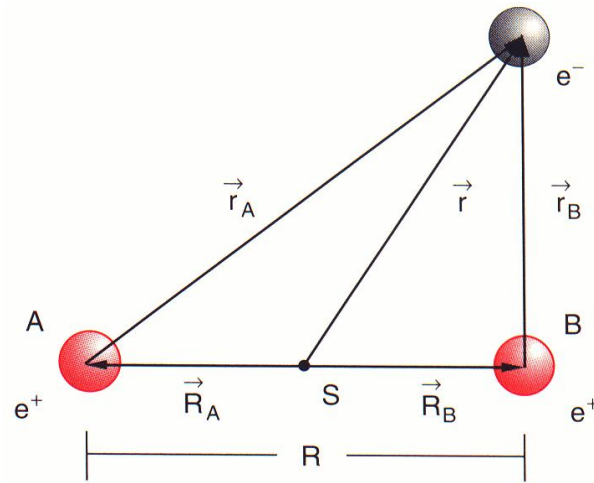
Nur in seltenen Fällen bleiben Atome isoliert (z.B. Edelgase). Meist gehen sie chemische Verbindungen mit mehr oder weniger vielen anderen Atomen ein und bilden Moleküle (z.B. H_2 oder CO_2 oder DNS) oder Festkörper, s. folgende Vorlesungen.



Für den Zusammenhalt von mehreren gleichen Atomen in einzelnen Molekülen (Gas) ist die kovalente chemischer Bindung verantwortlich. Auch hier spielt die Quantentheorie eine wichtige Rolle, wie wir anhand des einfachen H_2 -Moleküls studieren werden.

12.1. Das H_2^+ -Ion

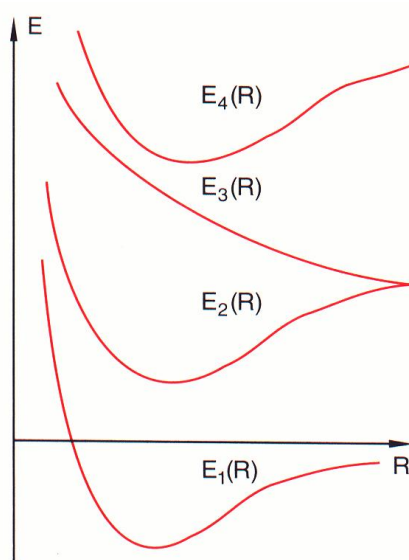
Selbst das H_2 -Molekül mit zwei Elektronen ist recht kompliziert, so dass wir zunächst das Dreikörperproblem H_2^+ betrachten. Die Spins ignorieren wir und die Protonenmasse nehmen wir als viel größer als die Elektronenmasse an. Da die Protonen sich deshalb sehr viel langsamer bewegen, machen wir für den Abstand R der beiden Protonen die Näherung $R = \text{const}$ (Born-Oppenheimer-Näherung). Das Elektron bewegt sich also um eine 'Hantel' herum.



Die diese Situation beschreibende stationäre Schrödingergleichung lautet:

$$E \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \mathbf{R}) = \frac{-\hbar^2}{2 m_e} \Delta \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \mathbf{R}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \mathbf{R}) \quad (1)$$

Man kann sie durch Einführung von elliptischen Koordinaten mit einem Separationsansatz lösen. Die sich ergebenden Energieeigenwerte hängen vom Hantelparameter \mathbf{R} ab, siehe Graphik. Diese



Potentialkurven (!) zeigen die Summe aus potentieller Energie plus zeitlich gemittelter kinetischer Energie des Elektrons. Sie beschreiben also die für den Kernabstand \mathbf{R} relevante effektive potentielle Energie. Die Kurven mit einem Minimum führen zu Bindungszuständen, z.B. \mathbf{E}_1 oder \mathbf{E}_4 . Allerdings sind diese nur stabil, wenn der zugehörige Energiewert < 0 ist, also Energie bei der Molekül-Bildung frei wird.

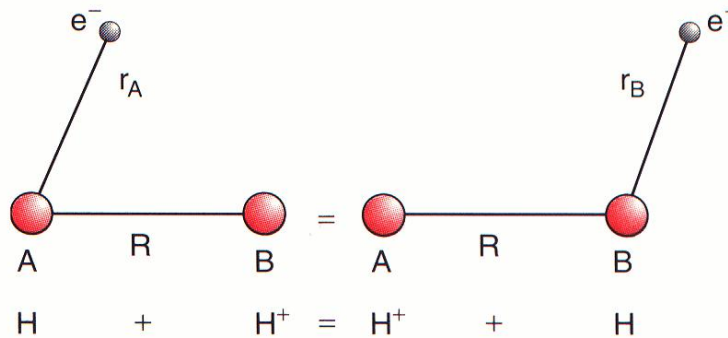
Es ist lehrreicher, statt die Schrödingergleichung direkt zu lösen, das \mathbf{H}_2^+ -Molekül mit einem Näherungsansatz zu berechnen. Die Methode, LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals, kann man auch auf kompliziertere Moleküle anwenden.

Idee: Man betrachtet zunächst isolierte Atome ($R \rightarrow \infty$) mit ihren Wellenfunktionen ψ_i . Diese kombiniert man linear zu einem Molekülorbital, also zu einer molekularen Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}) = \sum c_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2)$$

in der Hoffnung, dass dieser Ansatz eine gute Näherung auch bei kleineren Abständen R darstellt. \vec{r} ist der Ortsvektor in Bezug auf den Schwerpunkt des Moleküls. und $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i$ sind die Ortsvektoren in den einzelnen Atomen bezogen auf deren Mittelpunkte bei \vec{R}_i , siehe Skizze oben. Hat man erst mal eine genäherte Darstellung der Wellenfunktion, so kann man den Erwartungswert für die Energie etc. berechnen. Die Koeffizienten $c_i(R)$ bestimmt man nun so, dass der Energieerwartungswert minimal wird.

Konkret für das H_2^+ -Molekül: Wir denken es uns zusammengesetzt aus einem normalen H-Atom und einem Proton (ohne Elektron!), siehe Skizze.



$$\Psi(\vec{r}) = c_A \psi_A(\vec{r}_A) + c_B \psi_B(\vec{r}_B) \quad (3)$$

Im Grundzustand ist die Wasserstoffwellenfunktion (modulo Faktoren)

$$\psi_A = e^{-r_A/a_0} \quad (4)$$

und $\psi_B = 0$. Wir können aber nicht sagen, zu welchem Proton das Elektron gehört, deshalb ist die Kombination

$$\psi_A = 0 \quad \psi_B = e^{-r_B/a_0} \quad (5)$$

gleichberechtigt und wir machen den linearen Ansatz:

$$\psi(\vec{r}) = c_A e^{-r_A/a_0} + c_B e^{-r_B/a_0} \quad (6)$$

Die Koeffizienten ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

- Aus Symmetriegründen $|c_A| = |c_B|$.
- Die Absolutwerte erhält man aus der Normierungsbedingung für ψ als Funktion von R .
- Die Gesamtwellenfunktion muss entweder symmetrisch oder antisymmetrisch unter Teilchenaustausch (Proton A - Proton B) sein¹, also $c_A = \pm c_B$.

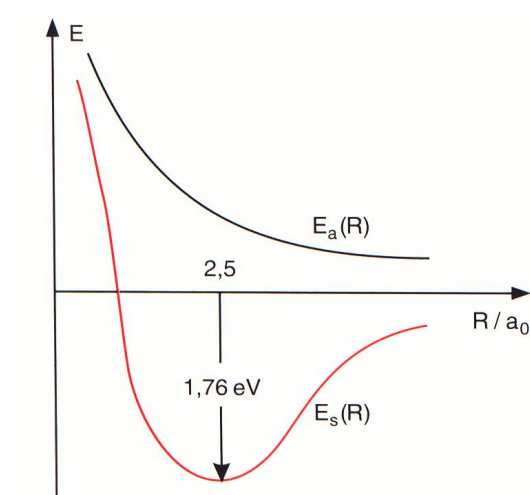
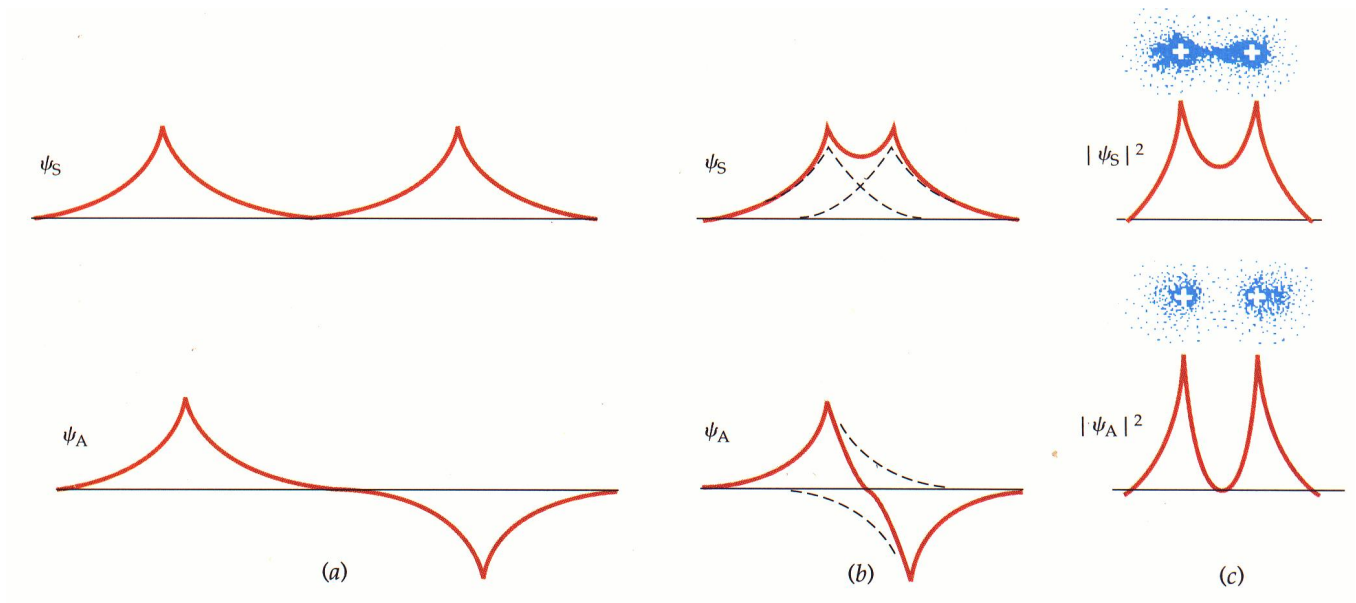
¹Diese Aussage findet man in vielen Lehrbüchern. Die Begründung dafür ist aber nicht so einfach - denn wir haben hier (im Gegensatz zu H_2) nur ein einziges Elektron, und die Kerne könnten auch unterscheidbar sein (eg. Proton und Deuteron). Deshalb kommt a priori jeder Phasenfaktor zwischen c_A und c_B in Frage. Berechnet man die Energieerwartungswerte und sucht nach Extrema (!) (und den zugehörigen Wellenfunktionen), bekommt man just die beiden Lösungen ψ_s und ψ_a , und keine anderen. (Buch Otter/Honecker, Bd. II, Anhang L). Das bedeutet aber nicht, dass andere Phasenfaktoren nicht auftreten können!

Also:

$$\psi_s \sim e^{-r_A/a_0} + e^{-r_B/a_0} \quad (7)$$

$$\psi_a \sim e^{-r_A/a_0} - e^{-r_B/a_0} \quad (8)$$

Die beiden Lösungen sind in der Zeichnung illustriert, für verschiedene Abstände R . Die Bindung



kommt durch die Elektronendichte zwischen den Kernen zustande, also ist ψ_s bevorzugt. Vorteilhaft ist zusätzlich der insgesamt größere Aufenthaltsbereich des Elektrons im Zustand ψ_s (relativ zu ψ_a), was zu einer Absenkung der kinetischen Energie führt (Heisenberg!). Für die antisymmetrische Lösung ergeben sich vergleichsweise geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zwischen den Protonen, d.h. die anziehenden Kräfte sind schwach. Betrachtet man die Potentialkurven, bestätigt sich dieses Bild: Die symmetrische Lösung führt zu einem Bindungszustand bei $R \approx 2.5 a_0$, während die andere immer abstoßend wirkt. Die so berechnete Bindungsenergie bzw. Dissoziationsenergie beträgt 1.76 eV. Der exakte Wert beträgt 2.79 eV (bei $R \approx 2.0 a_0$).

Beachte: Das Pauli-Prinzip kommt hier nicht zur Anwendung, wir haben nur ein Elektron!

12.2. Das H_2 -Molekül

Wir können wieder die LCAO-Methode anwenden, müssen jetzt aber das Pauli-Prinzip berücksichtigen und deshalb auch die Spins der Elektronen mit einbeziehen. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen wir aber weiterhin bei der Konstruktion der Wellenfunktion. Wir skizzieren den Ansatz von Heitler-London².

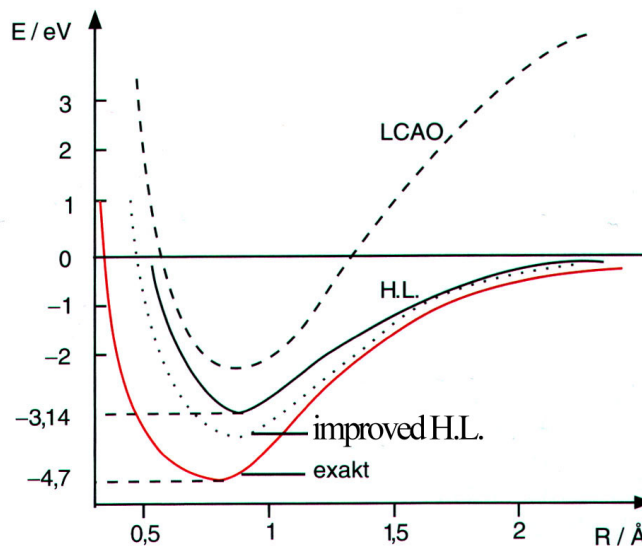
Hier ist wieder die in der Ortswellenfunktion symmetrische Lösung die zu einem Bindungszustand führende:

$$\psi_s \sim \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \quad (9)$$

Der Spinanteil muss daher antisymmetrisch sein, die beiden Spins sind also entgegengesetzt und addieren sich zum Gesamtspin $S = 0$.

Beim Berechnen der Energiewerte berücksichtigen wir auch den Abstoßungsterm zwischen den Elektronen und erhalten im Minimum bei $R = 1.6 a_0$ eine Bindungsenergie von 3.14 eV. Die exakte Lösung findet das Minimum bei einem geringfügig kleineren Abstand der Protonen, aber die Bindungsenergie beträgt 4.7 eV.

Die Abbildung vergleicht verschiedene Näherungs-Potentialkurven. Die mit 'LCAO' bezeichnete Kurve berücksichtigt nicht das Pauli-Prinzip. 'H.-L.' steht für Heitler-London.



12.3. Andere Chemische Bindungen

Chemische Bindungen kommen durch elektrische Kräfte zwischen den äußeren Elektronen (Valenzelektronen) der beteiligten Atome zustande.

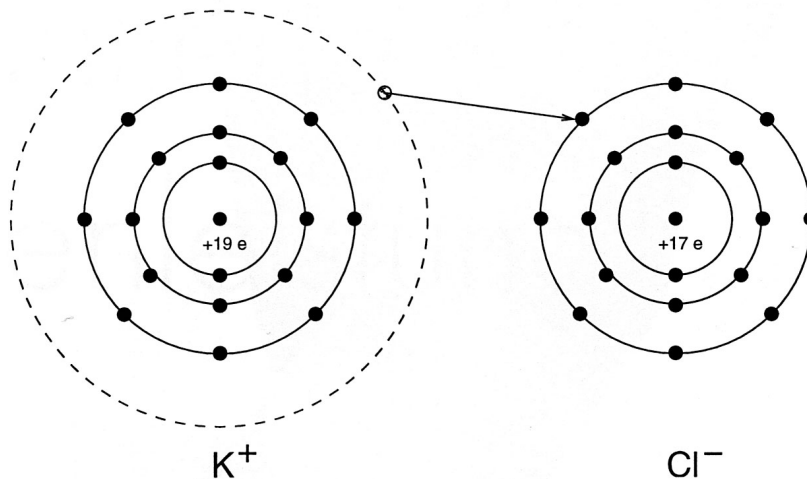
²Walter Heitler und Fritz London, 1927

Außer der diskutierten kovalenten ('homöopolaren') Bindung gibt es für die Bindung von *Atomen* die folgenden Typen:

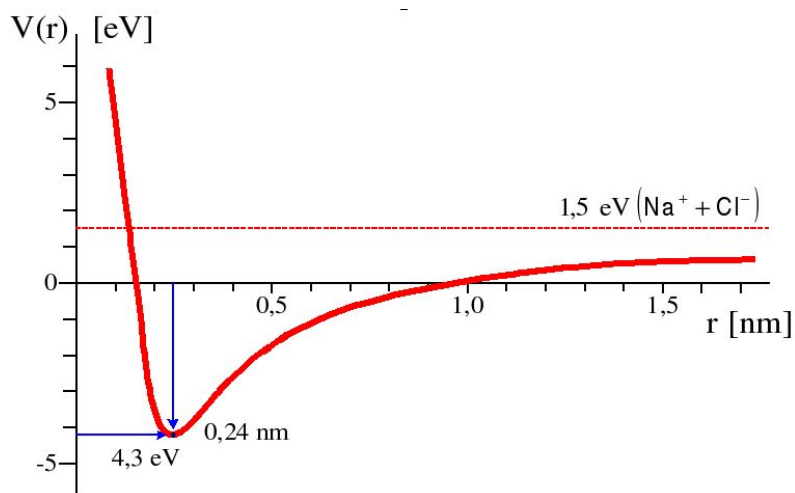
- **Ionenbindung** ('heteropolar')

Falls die Bindungs-Elektronen nicht zwischen den beiden Atomen gleichmäßig 'aufgeteilt' werden, sondern eines (oder mehrere) zu einem der Atome wechselt, erhält man negative und positive Ionen, die sich elektrostatisch anziehen. Die Ionenbindung tritt dann auf, wenn sich durch die Elektronenverlagerung energetisch besonders günstige Elektronenkonfigurationen ergeben.

Beispiel: NaCl (Kochsalz), in Molekülform: Das Alkaliatom Na gibt ein Elektron an das Halogen Cl ab, so erreichen beide Edelgaskonfiguration, siehe Skizze (für KCl). Für den Elektrontransfer allein muss eine Energie von 1,5 eV eingesetzt werden.



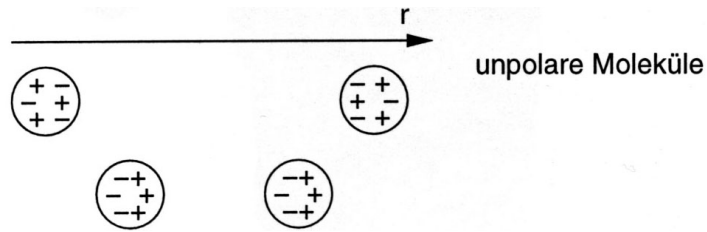
Die Graphik zeigt die potentielle Energie als Funktion des Abstandes zwischen Na^+ und Cl^- .



Der abstoßende Effekt (Anwachsen der Bindungsenergie bei kleinen Abständen) ist eine Folge des Pauli-Prinzips. Das wird 'wirksam', sobald die Wellenfunktionen der beiden Partner-Ionen zu überlappen beginnen.

- Van-der-Waals-Bindung

Elektrische Dipolmomente können bei Annäherung zweier Atome (oder Moleküle) gegenseitig induziert werden. Abstandsabhängigkeit der Energie: $E_{pot} \sim R^{-6}$



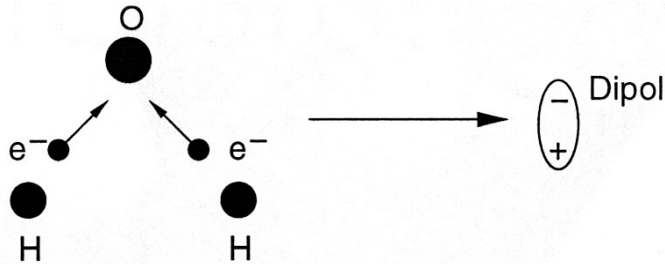
Beispiel: flüssiges Ar

Bindungen zwischen *Molekülen* können folgendermaßen entstehen:

- Dipolbindung

Komplexe Moleküle können ein permanentes elektrisches Dipolmoment haben, entsprechend gibt es bei geeigneter Orientierung der Moleküle anziehende Kräfte zwischen diesen. Abstandsabhängigkeit: $E_{pot} \sim R^{-3}$

Beispiel: H_2O



Neben den aufgeführten Extremsituationen gibt es auch Zwischen- und Mischformen. Zur Metallbindung siehe folgende Vorlesungen.

12.4. Anregungszustände von Molekülen

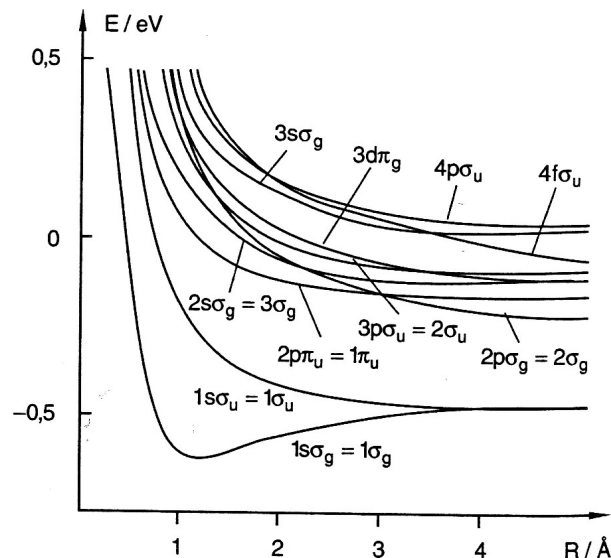
Es gibt verschiedene Formen, die hier nur angedeutet werden können. Zwei davon stellen - im Vergleich zu Atomen - qualitativ neue physikalische Effekte dar. Wir betrachten hier zweiatomige Moleküle.

- **Elektronische Anregung**

Das funktioniert im Prinzip wie bei Atomen. Neu: wird ein Elektron in einen angeregten Molekülzustand versetzt, hat die zugehörige Potentialkurve möglicherweise kein Minimum mehr. Da die trägen Kerne aber einige Zeit brauchen, um sich voneinander zu entfernen, wird das Molekül nicht zerstört, wenn die Abregung schnell erfolgt. Größenordnung der Anregungsenergien, wie in Atomen:

$$E_{el} \sim 1 \text{ eV} \quad (10)$$

Beispiel: H_2^+ , siehe Potentialkurven.



Die Bezeichnungen wie $3d\pi_g$ geben die Molekül-Orbitale an.

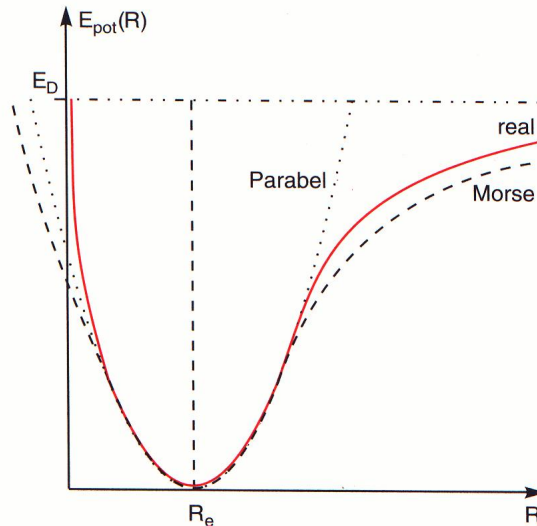
- **Schwingung**

Ein starres Molekül kann es nicht geben, wegen der Heisenbergschen Unschärferelation! Die Atomrümpfe (im wesentlichen die Kerne) führen also Schwingungen (Vibrationen) gegeneinander aus. Im einfachsten Fall, einem zweiatomigen Molekül mit Parabelpotential $E_{pot}(R)$ kann man die bekannte Formel für die Schwingungsenergiezustände übernehmen:

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \nu = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (11)$$

Die Frequenz ω hängt von der 'Federkonstanten' k des Potentials und der reduzierten Masse M (s. Mechanik und weiter unten) ab:

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (12)$$



Grobe Abschätzung der Federkonstanten:

$$k = \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial r^2} \sim \frac{\alpha^2 m_e c^2}{a_0^2} \sim \frac{\alpha^4 m_e^3 c^4}{\hbar^2} \quad (13)$$

Weiter, mit $\nu \sim 1$

$$E_{vib} \sim \sqrt{\frac{m_e}{M}} \cdot \alpha^2 m_e c^2 \sim 10^{-2} \text{ eV} - 10^{-1} \text{ eV} \quad (14)$$

Das Massenverhältnis im Vorfaktor geht also nur mit der Wurzel ein, entsprechend sind die Vibrationsanregungsniveaus relativ hoch! Elektromagnetische An- und Abregung ist nur möglich bei asymmetrischen Molekülen mit einem elektrischen Dipolmoment; es gilt die Auswahlregel $|\Delta\nu| = 1$ (ohne Beweis). Symmetrische Moleküle wie H_2 können nur auf anderem Wege Energie aufnehmen oder abgeben, z.B. durch Stöße. Die Erhaltung des Drehimpulses bei der Photonemission wird durch Kombination mit Rotationsübergängen sichergestellt, siehe unten. Statt des Parabelpotentials kann man andere Formen (z.B. 'Morse-Potential') benutzen, die das wahre Potential besser annähern, siehe Abbildung.

- Rotation

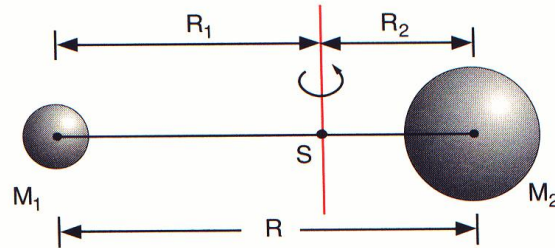
Da Moleküle keine Massenpunkte sind, können sie um ihren Schwerpunkt rotieren. Zur kinetischen Energie der Rotation tragen praktisch nur die schweren Kerne bei:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\vec{J}^2}{2 I} \quad (15)$$

Für ein starres zweiatomiges Molekül gilt (Skizze!)

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = M \cdot R^2 = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \cdot R^2 \quad (16)$$

M ist die reduzierte Masse. In der Quantenmechanik, mit der entsprechenden Drehimpuls-



quantenzahl J :

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (17)$$

Die Differenz zwischen zwei benachbarten Rotationsenergieniveaus nimmt dann linear mit J zu:

$$\Delta E_{rot} \equiv E_{rot}^{J+1} - E_{rot}^J = (J+1) \frac{\hbar^2}{MR^2} \quad (18)$$

Anregungen können durch Stöße und - wenn ein elektrisches Dipolmoment vorhanden ist - elektromagnetisch erfolgen. (Aus Sicht des einfliegenden Photons sieht ein rotierendes Dipolmoment wie ein schwingendes aus!) Entsprechend ist dann auch Abregung durch Photonemission möglich. Dabei gilt $|\Delta J| = 1$. Ein Beispiel für ein polares Molekül ist HCl .

Die auftretenden Energiedifferenzen ΔE_{rot} sind vergleichsweise klein. Abschätzung für zweiatomiges Molekül mit $R \approx a_0 = \hbar/(\alpha m_e c)$ und kleinem J :

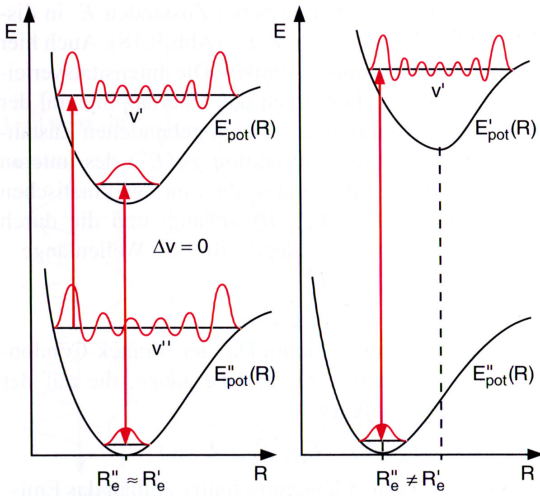
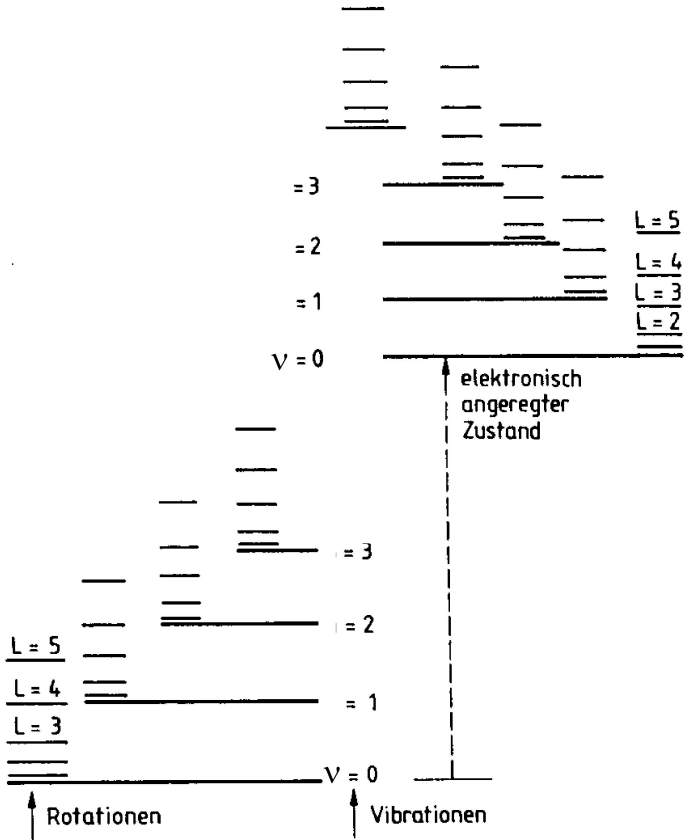
$$\Delta E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{Ma_0^2} = \frac{m_e}{M} \cdot \alpha^2 m_e c^2 \sim 10^{-4} \text{ eV} - 10^{-3} \text{ eV} \quad (19)$$

Sie sind also kleiner als die thermische Energie $kT \approx 0.025 \text{ eV}$ bei Zimmertemperatur und entsprechend leicht sind die Rotationsniveaus anregbar.

12.5. Molekülspektren

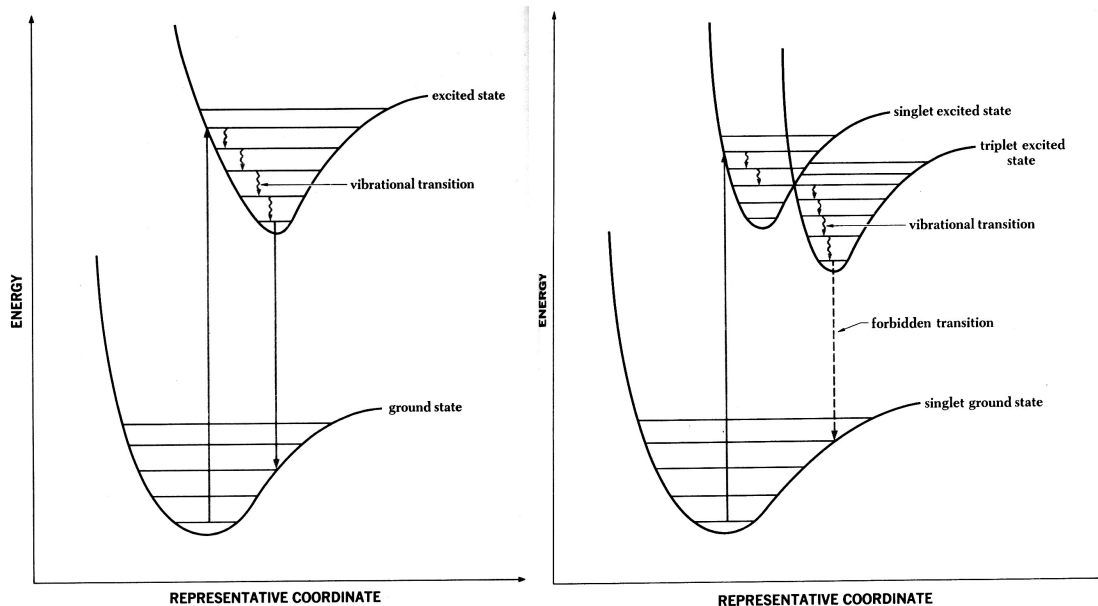
Insgesamt ergibt sich also das in der Abbildung gezeigte Termschema: große/mittlere/kleine Energiedifferenzen bei elektronischer Anregung/Schwingungen/Rotationen. Schwingungsanregungen allein kann man deshalb praktisch nicht beobachten, weil die Rotationsniveaus ja dann auch angeregt werden. Man spricht von 'Schwingungs-Rotations-Spektren'.

Im allgemeinen sind die Potentialkurven bei elektronisch angeregten Zuständen ($n = 2$) gegenüber dem Grundzustand ($n = 1$) verschoben, siehe rechten Teil der Zeichnung. Die Kerne sind aber langsam gegenüber der elektronischen An- und Abregung (wegen $m_K \gg m_e$) und man kann ihre Abstandsänderung vernachlässigen in diesem kurzen Zeitintervall. Dieses [Franck-Condon-Prinzip](#) wurde von den Physikern James Franck und Edward Condon erkannt. In diesem Fall erfolgt die Anregung nicht in den Schwingungs-Grundzustand, sondern in einen Zustand mit einer Vibrationsquantenzahl ν' , für den die Elektronaufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte groß ist, bevorzugt in den 'Außenbereichen' (siehe harmonischer Oszillator).



Bei der Abregung kann es dann zu **Fluoreszenz** oder **Phosphoreszenz** kommen. Im ersten Fall gibt es Schwingungsübergänge (z.B. durch Stöße) in den Schwingungsgrundzustand mit $n = 2$ über, anschließend einen elektronisch Übergang in einen Zustand mit $n = 1, \nu > 0$. Bei letzterem bleibt wieder - wegen der Trägheit der Atome - der Abstand R praktisch konstant. Die dabei emittierte Strahlung hat also eine kleinere Energie als die der Anregung; es gibt dann keine Reabsorption.

Beispiel: UV-Licht und weißes (gewaschenes) Hemd . . . , Textmarker



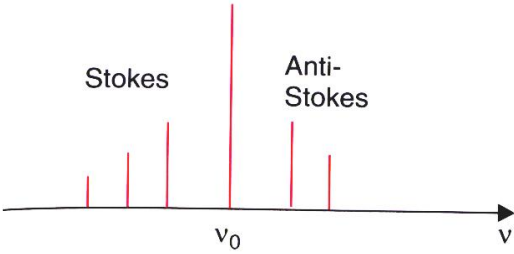
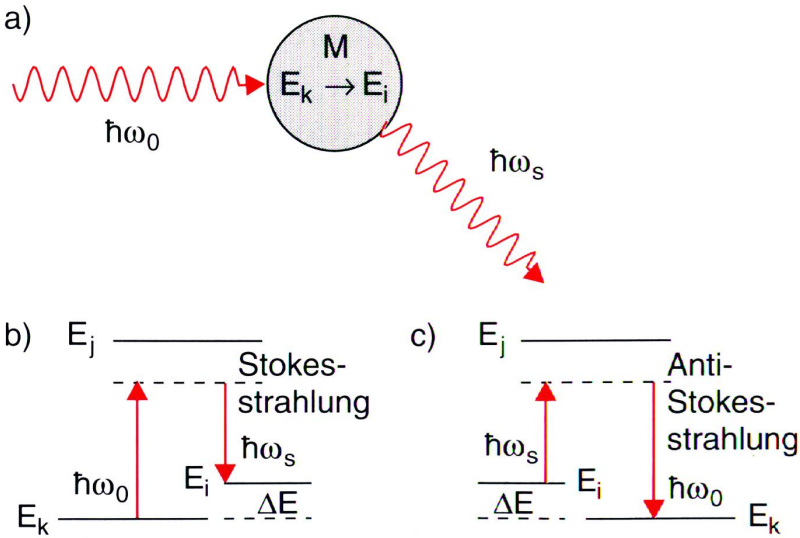
Durch Stöße kann auch ein metastabiler Zustand erreicht werden (elektronischer Dipol-Übergang durch Auswahlregeln verboten). Dann ist die Lebensdauer sehr groß, es kommt zum Nachleuchten (Phosphoreszenz). Auch hier ist das emittierte Licht von geringerer Frequenz als das eingestrahlt. Die Namen kommen daher, dass diese Effekte bei Fluor- bzw. Phosphorverbindungen zu beobachten sind.

Beispiel: Uhrzeiger leuchten im Dunkeln.

VERSUCH: Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Molekülspektren kann man auch durch Streuung von Licht untersuchen, siehe Skizzen. Man spricht von **Raman-Spektroskopie**. Dieser Effekt wurde zuerst beobachtet von Chandrasekhara Raman. Hier kommt es zu inelastischer Streuung an Molekülen im Grundzustand (Stokes-Linien) bzw. in einem angeregten Zustand (Anti-Stokes), und entsprechend zu einer kleinen Frequenzverschiebung gegenüber der elastischen Rayleigh-Streuung. Man kann sich das so vorstellen (Stokes): Ein einkommendes Photon wird 'versuchsweise' absorbiert - gibt es kein entsprechendes Energieniveau wird das Photon sofort wieder emittiert - allerdings kann es auch in einen anderen Zustand übergehen.

Wegen der vielen Anregungsmöglichkeiten sind die Spektren von Molekülen kompliziert, andererseits erlaubt dieser charakteristische 'Fingerabdruck' das Erkennen von Molekülen in sehr geringen Konzentrationen. Man beachte, dass die Schwingungs- und Rotationsspektren von der reduzierten Masse der Atome abhängen - man kann so also auch verschiedene Isotope (Kerne mit gleichem Z aber unterschiedlichem A) gut unterscheiden.



Anwendungen:

Astronomie, Kriminalistik, Umweltanalyse

12.6. Spezifische Wärme

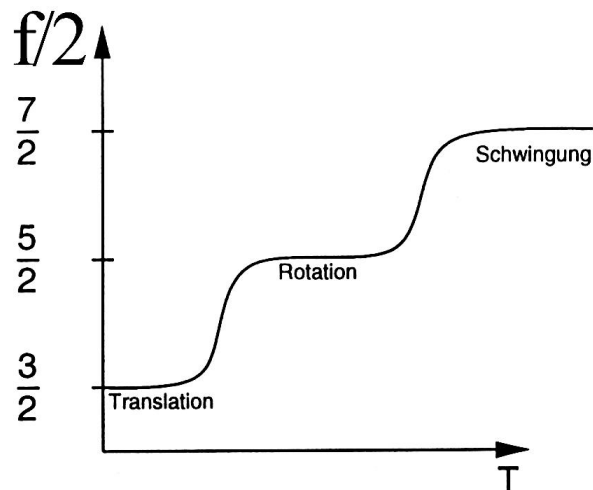
Die spezifische Wärmekapazität ist

$$c_V = \frac{\Delta Q}{m_G \Delta T} \quad (20)$$

Dies gilt auch für Stoffe, die aus Molekülen bestehen, insbesondere für Gase; bei festgehaltenem Volumen:

$$c_V = \frac{f}{2} \cdot \frac{k}{m_M} \quad (21)$$

m_G ist die Masse des betrachteten Gases, m_M die eines Moleküls. Die Zahl der Freiheitsgrade f ist temperaturabhängig, wie die Schemazeichnung zeigt. Diese Abhängigkeit können wir jetzt verstehen:



Bei einem atomaren Gas gibt es nur die mit der translatorischen Bewegung in drei Raumdimensionen verknüpften Freiheitsgrade, also $f = 3$. Diese Bewegung ist - solange das Gasvolumen hinreichend groß ist - nicht gequantelt, d.h. die Impulse können beliebig klein sein und daher können diese drei Freiheitsgrade auch bei sehr kleinen Temperaturen 'angeregt' werden. Bei einem molekularen Gas kommen im Prinzip Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade hinzu; aber zur Anregung sind folgende Minimalenergien erforderlich³:

$$E_{vib}^{min} \approx \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \sim 0.05 \text{ eV} \quad E_{rot}^{min} \approx \hbar^2 \frac{2}{M R^2} \sim 0.0005 \text{ eV} \quad (22)$$

Diese können bei einer bestimmten Temperatur T aber nur dann angeregt werden, wenn $kT > E^{min}$; bei kleinen Temperaturen gibt es im thermischen Gleichgewicht keine Rotationen bzw. Schwingungen, und keinen Beitrag zu f . Bei Zimmertemperatur ($kT \approx 0.025 \text{ eV}$) sind also typischerweise Rotationen angeregt und Schwingungen noch nicht. Bei hohen Temperaturen tragen sowohl Schwingungen als auch Rotationen zu f bei, bei einem zweiatomigem Gas mit $\Delta f_{vib} = +2$ (kin. und pot. Energie der eindimensionalen Schwingung) und $\Delta f_{rot} = +2$ (zwei mögliche Rotationsrichtungen). Bei komplexen Molekülen können bis zu 3 Rotationsfreiheitsgrade und sehr viele Vibrationsfreiheitsgrade hinzukommen, denn in einem großen Molekül kann es mehrere Teilsysteme

³Auch im Grundzustand z.B. der Schwingung steckt die Nullpunktsenergie im System - das ist aber keine Anregung!

geben, die unabhängig voneinander schwingen können. Im Übergangsbereich $kT \sim E_{min}$ gibt es keinen abrupten Übergang in f sondern einen kontinuierlichen, entsprechend einer Anregungswahrscheinlichkeit $e^{-E/(kT)}$.

Beispiele, bei Zimmertemperatur:

	f
<i>Ar</i>	3.0
<i>N₂</i>	4.9
<i>C₂H₆</i>	10.3