

# Physik VI - Übungsblatt 8

Alex Ilin, Kristina Klafka und Janosh Riebesell

17. Juni 2014

## Präsenzaufgaben

### 1 Molekülbindungen

- a) Erklären sie, warum nur zwei Elektronen eine kovalente Bindung eingehen können.

In Molekülen existieren verschiedene Arten von Bindungen, die die Atome zusammen halten und so komplexe Strukturen entstehen lassen. Sie werden in der Chemie nach ihrer Stärke klassifiziert. Man unterscheidet

- die sehr stabilen Primärbindungen; dazu gehören die Ionenbindung, die metallische Bindung und auch die *kovalente Bindung*
- und die deutlich schwächeren sekundären Bindungen, namentlich die Wasserstoffbrückenbindung, die Dipol-Dipol-Bindung und die Van-der-Waals-Bindung.

Eine kovalente *Einfachbindung* besteht aus einem Paar von Elektronen, das genau zwei Atomen gemeinsam angehört. Dieses Elektronenpaar zeichnet sich durch eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der Verbindungslinie beider Kerne aus. Dadurch wird die Coulombabstoßung zwischen den Kernen geschwächt und das System stärker gebunden. Es ist also gewissermaßen schon in der Definition der kovalenten Einfachbindung enthalten, dass sie aus genau zwei Elektronen besteht.

Im Allgemeinen teilen sich bei einer kovalenten Bindung aber ein oder mehrere Reaktionspartner ein oder mehrere Elektronen. So bezeichnet man zum Beispiel auch das einzelne bindende Elektron im  $H_2^+$ -Ion<sup>1</sup> und die vollständig delokalisierte Wolke der 18 Ringelektronen im Benzol als kovalente Bindungen. Eine bessere Formulierung der Fragestellung wäre deshalb gewesen, warum eine kovalente Einfachbindung aus nicht mehr als zwei Elektronen bestehen kann.

Der Grund dafür ist, dass die Elektronen einer kovalenten Einfachbindung durch dieselbe Ortswellenfunktion beschrieben werden und somit in allen damit verbundenen Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$  identisch sind. Die einzige Quantenzahl, die durch die Ortswellenfunktion nicht festgelegt wird, ist der Spin, der für Elektronen als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen nur die Einstellungen  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  entlang der Quantisierungsachse annehmen kann. Sind beide Einstellungen belegt, so ist das kovalente Einfachbindung voll besetzt und kann durch keine weiteren Elektronen angenommen werden.

- b) Ordnen sie die Moleküle  $H_2$ ,  $HD$  und  $D_2$  nach ihrer effektiven Bindungsenergie in absteigender Reihenfolge.

Deuterium ist ein Wasserstoffisotop mit einem zusätzlichen Neutron. Diese drei Moleküle unterscheiden sich folglich in ihrer Masse.

$$m_{H_2} \approx 2 \text{ u} \quad m_{HD} \approx 3 \text{ u} \quad m_{D_2} \approx 4 \text{ u} \quad (1)$$

Unter Vernachlässigung von Effekten der schwachen Wechselwirkung zwischen Elektron und Neutron, die aus der

<sup>1</sup>Vgl.: Seite 13, Kapitel 6 der Vorlesung

nicht verschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit von  $1s$ -Elektronen innerhalb des Kerns entstehen können, ist dies auch der einzige Unterschied zwischen den drei Molekülen.

Das Coulomb-Potential und die Energieerhöhung durch das Pauli-Prinzip für sehr kleine Kernabstände im Molekül ändert sich hierdurch nicht, sodass sich die Lennard-Jones-Potentiale von  $H_2$ ,  $HD$  und  $D_2$  kaum unterscheiden sollten. Somit hängt die Bindungsenergie maßgeblich nur noch von der Nullpunktsenergie des Grundzustands ab: Je kleiner die Energie des Grundzustands, desto größer dessen Bindungsenergie. Nähert man das Lennard-Jones-Potential für kleine Abweichungen vom Gleichgewichtsabstand, also im Bereich des Potentialminimums als harmonisches Potential, so beträgt die Nullpunktsenergie  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ . Über  $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ , wobei  $k$  die Rückstellkonstante des Potentials angibt, ist  $E_0$  abhängig von der Molekülmasse, sodass gilt

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (2)$$

$E_0$  sinkt mit steigender Masse. Wegen  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  ist

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} &= \frac{m_H}{2} \\ \mu_{HD} &= \frac{m_H m_D}{m_H + m_D} \approx \frac{2m_H}{3} \\ \mu_{D_2} &= \frac{m_D}{2} \approx m_H \end{aligned} \quad (3)$$

Aus diesem Grund ist das Molekül  $D_2$  stärker gebunden als  $HD$  und dieses wiederum stärker als  $H_2$ .

- c) Was bedeutet es, wenn man sagt, ein Molekül sei in einem elektronisch angeregten Zustand? Geben sie ein Beispiel für  $H_2$ .

Elektronische Anregung liegt vor, wenn sich mindestens ein Elektron des Moleküls nicht im Grundzustand befindet. In der LCAO-Näherung werden Molekülorbitale aus Linearkombinationen der Orbitale aller beteiligten Atome konstruiert. Im Rahmen dieser Näherung heißt das, dass mindestens ein Elektron des Moleküls ein angeregtes Atomorbital besetzt. Beispiele für  $H_2$  sind  $1s2s$ ,  $1s2p$ ,  $3s4f$ .

- d) Die niedrigsten elektronisch angeregten Zustände von  $N_2$  und  $O_2$  liegen mehr als  $3 \text{ eV}$  über dem Grundzustand. Welche Folge hat das auf unsere optische Wahrnehmung der Umgebung?

Das Spektrum des sichtbaren Lichts reicht etwa von  $400 \text{ nm}$  bis  $800 \text{ nm}$ . Nach  $E = \frac{hc}{\lambda}$  entspricht das dem Energieintervall  $[1,55 \text{ eV}; 3,10 \text{ eV}]$ . Dies hat zur Folge, dass das für Menschen sichtbare Licht durch die Atmosphäre nur geringfügig absorbiert wird. Luft erscheint transparent.

- e) Die Energie für Vibrationsübergänge bzw. -zustände von  $HCl$  ist deutlich größer (etwa eine Größenordnung) als die von  $NaCl$ . Warum? Benutzen sie die Lösung von Aufgabe 1, Übungsblatt 7.

Das Wasserstoffatom ist mit  $m_H \approx 1 \text{ u}$  sehr viel leichter als Natrium mit  $m_{Na} \approx 23 \text{ u}$ . Die Vibrationsenergie hängt

näherungsweise harmonisch von der reduzierten Masse  $\mu$  ab, genau wie die Grundzustandsenergie  $E_0$  in Aufgabenteil b):

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_{\text{vib}} = \hbar\sqrt{\frac{k_{\text{vib}}}{\mu}} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (4)$$

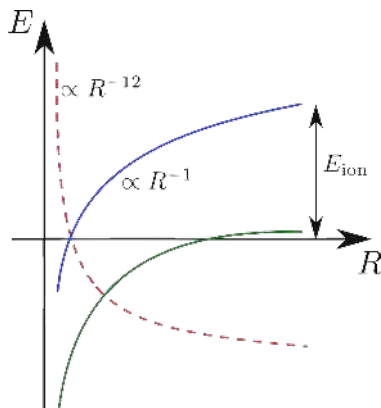
Dieser Effekt alleine würde aber nur ein Verhältnis von  $E_{\text{vib},\text{HCl}}/E_{\text{vib},\text{NaCl}} \approx 3,8$  erklären. Ein weiterer Beitrag ergibt sich aus dem unterschiedlichen Verlauf des Potentials beider Moleküle. Nähert man den Potentialverlauf in Abhängigkeit des Kernabstands  $R$  durch ein ionisches Lennard-Jones-Potential, welches in der Umgebung des Minimus einem harmonischen Potential ähnelt, so hängt die Energiedifferenz aufeinanderfolgender Vibrationszustände dort zusätzlich näherungsweise wurzelförmig von der Krümmung des Potentials ab. Man rechtfertigt diese Aussage mit dem harmonischen Potential, in dem sich die Rückstellkonstante  $k$  aus der zweifachen Ableitung des Potentials  $V(R) = \frac{1}{2}kR^2$ , also seiner Krümmung, ergibt. Anschaulich ist klar, dass eine stärkere Kraft zurück zur Ruhelage eine schnellere Vibration verursacht.

Um zu verstehen, warum das Potential beider Moleküle verschieden sein sollte und insbesondere warum es für  $\text{HCl}$  in der Umgebung des Minimums stärker gekrümmt sein sollte, sind einige Aussagen zum Lennard-Jones-Potential erforderlich. Es zeichnet sich durch zwei Beiträge aus:

$$V(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R} \quad A, B \in \mathbb{R}_+, \text{ konstant} \quad (5)$$

Die  $R^{-12}$ -Abhängigkeit lässt die potentielle Energie für sehr kleine Abstände divergieren. Dieser Beitrag kommt dadurch zustande, dass die Elektronen zur Einhaltung des Pauli-Prinzips bei Annäherung der Atomhüllen auf energetisch höhere Orbitale ausweichen müssen. Für sehr kleine Abstände wird hierdurch außerdem die zunehmende Kern-Kern-Abstoßung berücksichtigt.

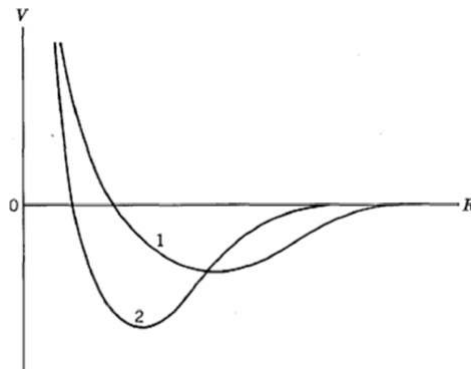
Der  $-R^{-1}$ -Term erzeugt für große Abstände eine attraktive Kraft zwischen den  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen. Die physikalische Ursache dieser Anziehung ist die elektrostatische Coulomb-Kraft. Für sehr große Kernabstände ist das System nicht länger gebunden, sondern besteht im Prinzip aus einem isolierten Chlor-Anion und einem Wasserstoff- bzw. Natrium-Kation. Für diesen Fall muss das Potential natürlich gegen die Differenz aus Ionisationsenergie und Elektronenaffinität  $E_{\text{Ion}} - E_{\text{Aff}}$  konvergieren.



**Abbildung 1:** Lennard-Jones-Potential für kleine und große Kernabstände. Die grüne Linie zeigt den Potentialverlauf von  $\text{NaCl}$ , die blaue den von  $\text{HCl}$  mit höherer Ionisationsenergie und deshalb größerer Krümmung.

Der  $R^{-12}$ -Verlauf des Potentials für kleine Kernabstände und auch die maximale Potentialtiefe sind für beide Moleküle ähnlich. Da das Wasserstoff aber eine knapp dreimal so hohe Ionisationsenergie besitzt, wie Natrium ( $E_{\text{Ion},\text{H}} = 13,6\text{ eV}$  gegenüber  $E_{\text{Ion},\text{Na}} = 5,14\text{ eV}$ ), unterscheiden sich die Potentiale für große Kernabstände sehr deutlich (s. Abb. 1). Man kann sich nun leicht vorstellen, dass wenn das Potentialminimum in beiden Fällen annähernd gleich ist, das  $\text{HCl}$ -Potential für große Kernabstände aber höher liegt, dann muss die Krümmung des Potentials dazwischen und deshalb auch die Energiedifferenz seiner Vibrationszustände größer sein.

f) In Abbildung 2 sind die Potentialkurven zweier diatomarer Moleküle mit der gleichen reduzierten Masse  $\mu$  gezeigt. Welches Molekül hat



**Abbildung 2:** Potentialverlauf im Molekül als Funktion des Kernabstands  $R$ . Entspricht „Quantum Physics“ von Eisberg und Resnick, Kap. 12, S. 439.

1. den größeren Kernabstand?

Der intermolekulare Gleichgewichtsabstand  $R_0$  ist festgelegt durch seine Eigenschaft  $\frac{\partial V}{\partial R}|_{R=R_0} = 0$ . In Abbildung 2 ist klar erkennbar, dass das Potentialminimum von Atom 1 bei größerem Kernabstand  $R$  liegt. Demnach gilt  $R_{0,1} > R_{0,2}$ .

2. das größere Trägheitsmoment?

Da beide Moleküle dieselbe reduzierte Masse tragen und Molekül 1 einen größeren Kernabstand aufweist, muss auch hier die Trägheit  $\theta = \mu R_0^2$ , mit der das Molekül Drehungen entgegenwirkt, größer sein, d.h.  $\theta_1 > \theta_2$ .

3. eine höhere Aufspaltung der Rotationsniveaus mit gleichem  $n$  und  $\nu$ ?

Die Rotationsenergie ist gegeben durch  $E_{\text{Rot}}(K) = \frac{\hbar^2}{2\theta} K(K+1)$ . Wegen  $\theta_1 > \theta_2$  gilt  $\Delta E_{\text{Rot},1} < \Delta E_{\text{Rot},2}$ . Physikalisch kann man sich vorstellen, dass Molekül 2 ein geringeres Trägheitsmoment hat und deshalb im Mittel schneller rotiert. Seine Rotationsniveaus sind weiter aufgespalten.

4. die höhere Bindungsenergie?

Die Grenze zwischen gebundenen und ungebundenen Zuständen liegt bei  $E = 0$ . Da das Potential von Molekül 2 kleiner wird, als das von 1, gilt  $E_{B,1} < E_{B,2}$ . Streng genommen muss man von der Potentialtiefe noch die Nullpunktenergie abziehen, um die Bindungsenergie zu erhalten.

5. die höhere Nullpunktenergie?

<sup>2</sup>Die Nullpunktenergie ist die Differenz zwischen der Energie, die ein quantenmechanisches System im Grundzustand besitzt, und

Die Nullpunktenergie  $E_0$  als Funktion der Krümmung des Potentialverlaufs beträgt

$$E_0 = \frac{\hbar}{4\pi\sqrt{\mu}} \sqrt{\left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial^2 R} \right|_{R=R_0}} \quad (6)$$

Die Kurve von Molekül 2 ist um den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  und auch sonst stärker gekrümmt, sodass gilt  $E_{0,1} < E_{0,2}$ .

6. eine höhere Aufspaltung der Vibrationsniveaus mit gleichem  $n$ ?

Die Vibrationsenergie ist  $E_{\text{Vib}} = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\nu_0$  mit  $\nu \in \mathbb{N}$  und  $\nu_0 = 2E_0/\hbar$ . Es gilt also

$$\Delta E_{\text{Vib}} = \hbar\nu_0 = 2E_0, \quad (7)$$

woraus wegen 5. folgt  $\Delta E_{\text{Vib},1} < \Delta E_{\text{Vib},2}$ .

## Übungsaufgaben

### 1 Molekülzustände

(3 Punkte)

- a) Die Bezeichnung des  $H_2$ -Grundzustands ist  $^1\Sigma_g^+$ . Was bedeuten in dieser Symbolik die einzelnen Größen? (2 Punkte)

Bemerkung: Diese Schreibweise wird explizit nur zur Klassifikation von zweiatomigen Molekülen verwendet. Einige der auftretenden Größen sind für mehratomige Moleküle nicht definiert.

Der kapitale, griechische Buchstabe gibt den Betrag der  $z$ -Komponente der gesamt-molekularen Bahndrehimpulsquantenzahl an.  $\Sigma$  steht für  $\Lambda = |m_L| = |L_z|/\hbar = 0$  und wird aus der Summe der atomaren Drehimpuls- $z$ -Komponenten berechnet, in die der Molekülzustand für  $R \rightarrow \infty$  dissoziiert:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad \text{mit } \lambda_i = \frac{|l_{z,i}|}{\hbar} \quad (8)$$

Die links hochgestellte Zahl, in diesem Fall 1, gibt die Multiplizität  $M$  des Multipletts an, zu dem der vorliegende Zustand gehört. Sie berechnet sich nach  $M = 2S + 1$  und legt somit auch den Gesamtspin  $S$  der Elektronenhülle fest.<sup>3</sup> Der Index  $g$  oder  $u$  bedeutet gerade bzw. ungerade und legt die Parität der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{ges}}$ , also ihre Symmetrie bezüglich Punktspiegelung am Ursprung, fest. Diese Symmetrie kann sogar nur bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen vorliegen. Eine Wellenfunktion mit dem "Exponenten" + oder - wird positiv bzw. negativ genannt. Diese Eigenschaft gibt Auskunft über die Symmetrie der Wellenfunktion bezüglich Spiegelung an einer Ebene, die die Kernverbindungsachse enthält. In der Vorlesung wurde die  $x$ - $z$ -Ebene gewählt, also entspricht die Spiegelung der Operation  $y \rightarrow -y$ . Diese Wahl ist nicht zwingend. Andere Ebenen geben andere Quantenzahlen, z.B. die  $y$ - $z$ -Ebene. Diese Symmetrie kann bei homo- und heteronuklearen Molekülen auftreten.

- b) Wie lautet in dieser Nomenklatur der Grundzustand von  $H_2^+$ ? Geben sie eine kurze Erläuterung des Ergebnisses. (1 Punkt)

dem Energieminimum, welches das System hätte, wenn man es klassisch beschreiben würde.

<sup>3</sup> $M$  ist auch die Anzahl der möglichen Einstellungen des Spins entlang der Quantisierungsachse.

Der Grundzustand besteht in der LCAO-Näherung aus einer Linearkombination der  $1s$ -Wasserstofforbitale. Da das  $1s$ -Orbital keinen Bahndrehimpuls trägt, gilt dies auch für den  $H_2^+$ -Grundzustand. Somit ist  $L_z = 0$ . Desweiteren sind die beiden Enden des Moleküls ununterscheidbar. Das einzige Elektron sieht also an beiden Kernen  $A$  und  $B$  dasselbe Potential und hat bei beiden Kernen dieselbe Energie. Das System kann deshalb nur Wellenfunktionen wohldefinierter Parität annehmen. Aus zwei  $1s$ -Orbitalen lassen sich durch Linearkombination genau zwei linear unabhängige Molekülorbitale konstruieren (Beweis wird in Aufgabe 2.b) erbracht):

$$\Psi_{g,u}(\mathbf{r}) = \Psi_{1s,A} \pm \Psi_{1s,B} \quad (9)$$

Hierbei wurde die Normierung ignoriert. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für die ungerade Wellenfunktion stellt sich heraus, dass das System in diesem Zustand eine Energie größer als die Bindungsenergie besitzt. Da das  $H_2^+$ -Ion ein stabiles System ist, muss der Grundzustand durch die symmetrische Wellenfunktion beschrieben werden. Zwei der vier gesuchten Quantenzahlen sind also schon bekannt:  $\Sigma$  und  $g$ .

Man kann sich nun noch leicht überlegen, dass die gerade Wellenfunktion ebenfalls ihr Vorzeichen bei Ebenenspiegelungen beibehält, schließlich sind  $1s$ -Orbitale isotrop und somit invariant unter allen Arten von Drehungen sowie Punkt- und Ebenenspiegelungen. Die Spinquantenzahl ist trivialerweise  $1/2$ , da die Elektronenhülle von nur einem Elektron bevölkert ist. Die vollständige Bezeichnung des Grundzustands in der Molekül nomenklatur lautet

$$^2\Sigma_g^+ \quad (10)$$

### 2 Wasserstoff-Molekül-Ion<sup>4</sup>

(8 Punkte)

Das einfachste Molekül besteht aus zwei Protonen und einem Elektron - das einfach ionisierte Wasserstoff-Molekül  $H_2^+$ .

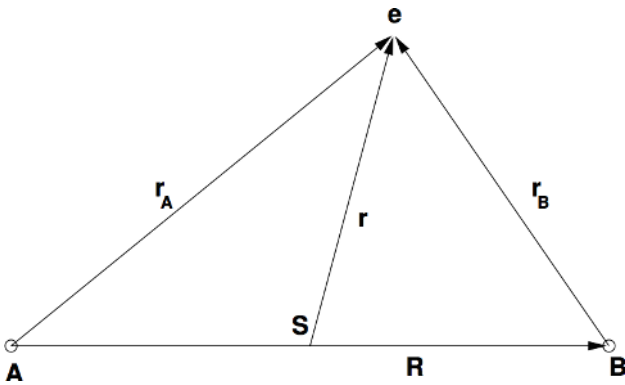
- a) Formulieren sie die elektronische Schrödingergleichung für das  $H_2^+$  Molekül in der adiabatischen Näherung, d.h. der Abstand der Protonen  $R$  wird zunächst als konstant angenommen. (3 Punkte)

In der adiabatischen Näherung liegt ein zeitunabhängiges System vor, sodass die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung mithilfe eines Separationsansatzes ausreicht, um das System im Rahmen der Näherung vollständig zu beschreiben.

Die Anwendung des zeitunabhängigen Hamilton-Operators liefert die Summe aus kinetischer und potentieller Energie der elektronischen Wellenfunktion  $|\Psi_{\text{el}}\rangle$ . Die kinetische Energie ist dabei einfach gegeben durch den Hamilton-Operator des freien Teilchens  $\hat{H}_{\text{frei}}|\Psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{kin}}|\Psi_{\text{el}}\rangle$ , die potentielle Energie durch den Potentialoperator, in diesem Fall dem des Coulomb-Potentials  $\hat{V}_{\text{Coul}}|\Psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{pot}}|\Psi_{\text{el}}\rangle$ . Letzterer setzt sich für das  $H_2^+$ -Molekül wiederum aus drei Summanden zusammen:

- der Anziehung zwischen Elektron  $e$  und Kern  $A$
- der Anziehung zwischen Elektron  $e$  und Kern  $B$
- der Abstoßung zwischen Kern  $A$  und Kern  $B$ :

<sup>4</sup>Bemerkung: Diese Aufgabe dient der Vertiefung des Stoffes aus Kapitel 6.2 der Vorlesung.



**Abbildung 3:** Koordinaten des  $H_2^+$ -Moleküls: A, B Protonen, e Elektron, S Mittelpunkt der Verbindungslinie R zwischen A und B.

$$\hat{V}_{\text{Coul}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\hat{r}_A} + \frac{1}{\hat{r}_B} - \frac{1}{\hat{R}} \right) \quad (11)$$

Da die Masse des Elektrons etwa drei Größenordnungen kleiner als die des Proton ist, kann man näherungsweise annehmen, dass sich die elektronische Wellenfunktion instantan auf Bewegungen der Protonen einstellt (Born-Oppenheimer-Näherung). Es ist deshalb gerechtfertigt, die Position der Protonen als fest zu betrachten und die Schrödinger-Gleichung des Elektronenzustands für jeden Kernabstand  $R$  gesondert zu lösen. Bei Vernachlässigung der Elektronenmasse auf den Massenschwerpunkt  $S$  des Systems folgt daraus:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi_{\text{el}}(R)\rangle &= \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\hat{r}_A} + \frac{1}{\hat{r}_B} - \frac{1}{\hat{R}} \right) \right] |\Psi_{\text{el}}(R)\rangle \\ &= E_{\text{ges}} |\Psi_{\text{el}}(R)\rangle \end{aligned} \quad (12)$$

Im Ortsraum geht diese Gleichung über in

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{\text{el}}(r, R) &= \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi_{\text{el}}(r, R) \\ &= \left[ \hat{H}_{H,A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi_{\text{el}}(r, R) = E_{\text{ges}} \Psi_{\text{el}}(r, R) \end{aligned}$$

mit dem Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms  $\hat{H}_H$ .

- b) Zeigen sie am Beispiel des  $H_2^+$ -Grundzustands, dass der Ansatz der LCAO-Näherung zu zwei verschiedenen Molekülorbitalen führt. (1 Punkt)

Die LCAO-Näherung geht davon aus, dass das Molekülproblem durch lineare Überlagerung der beteiligten Atomorbitale lösbar ist. Rein anschaulich ist klar, dass diese Näherung vor allem für große Kernabstände gute Ergebnisse liefern sollte, da das System dann zwei dissoziierten Atomen besonders ähnlich ist. Im Falle des  $H_2^+$ -Ions sind die beteiligten Wellenfunktion im Grundzustand die rein reellen 1s-Wasserstofforbitale

$$\Psi_{1s,i}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_i}{a_0}}, \quad (13)$$

wobei  $i \in \{A, B\}$  die beiden Kerne indiziert und  $a_0$  den Bohrschen Radius bezeichnet. Die Molekülwellenfunktion konstruiert man hieraus durch

$$\Psi_{\text{el}}(r, R) = c_A \Psi_{1s,A}(r_A) + c_B \Psi_{1s,B}(r_B) \quad (14)$$

mit konstanten Koeffizienten  $c_i \in \mathbb{R}$ . Koeffizienten aus  $\mathbb{C}$  mit relativer Phase  $e^{i\phi}$  zwischen den 1s-Grundzuständen sind prinzipiell auch möglich und verletzen die Forderung nicht, dass man das Elektron bei beiden Kernen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorfindet. Diese zusätzliche Allgemeinheit liefert aber keine weiteren Erkenntnisse. Die Normierung der Molekülwellenfunktion erfordert

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi_{\text{el}}(r, R)|^2 d^3r = c_A^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi_{1s,A}(r_A)|^2 d^3r \\ &\quad + c_B^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi_{1s,B}(r_B)|^2 d^3r \\ &\quad + 2c_A c_B \text{Re} \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_{1s,A}^*(r_A) \Psi_{1s,B}(r_B) d^3r \\ \Leftrightarrow 1 &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \text{Re}(S_{AB}) \end{aligned} \quad (15)$$

$S_{AB}$  ist eine Abkürzung für das Überlappintegral der beiden Atomorbitale. Im Falle von 1s-Orbitalen ist es rein reell, sodass die Reduktion auf den Realteil hinfällig ist. Allein aufgrund der Symmetrie des Moleküls, also der Tatsache dass beide Kerne gleich und sogar ununterscheidbar sind, muss gelten, dass  $|c_A| = |c_B|$  und da  $c_A, c_B \in \mathbb{R}$  äquivalent dazu  $c_A = \pm c_B$ . Alles andere würde bedeuten, dass das Elektron einen der Kerne bevorzugt. In (15) eingesetzt ergibt das

$$\begin{aligned} 1 &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 2c_A^2 \pm 2c_A^2 S_{AB} \\ \Rightarrow c_A &= \pm \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} = \pm c_B \end{aligned} \quad (16)$$

Daraus ergeben sich vier mögliche Molekülorbitale

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{el}}^{++}(r, R) &= \frac{\Psi_{1s,A}(r_A) + \Psi_{1s,B}(r_B)}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} \\ \Psi_{\text{el}}^{+-}(r, R) &= \frac{\Psi_{1s,A}(r_A) - \Psi_{1s,B}(r_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \\ \Psi_{\text{el}}^{-+}(r, R) &= \frac{-\Psi_{1s,A}(r_A) + \Psi_{1s,B}(r_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \\ \Psi_{\text{el}}^{--}(r, R) &= \frac{-\Psi_{1s,A}(r_A) - \Psi_{1s,B}(r_B)}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} \end{aligned} \quad (17)$$

Dabei unterscheiden sich jeweils die erste und die vierte sowie die zweite und die dritte Wellenfunktion nur im Vorzeichen. Linear unabhängig sind höchstens zwei dieser Gleichungen. Man wählt als die beiden Molekülorbitale aus der LCAO-Näherung in der Regel die erste und zweite Wellenfunktion.

- c) Zeigen sie durch explizites Lösen des LCAO-Ansatzes, dass nur eines der beiden Molekülorbitale einen bindenden Zustand beschreibt. Welche Bindungsenergie hat dieser Zustand? (4 Punkte)

Man berechnet den Energieerwartungswert mithilfe des Hamilton-Operators

$$\begin{aligned} \langle E_{\pm} \rangle &= \frac{1}{2 \pm 2S_{AB}} \left( \langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,A}(r_A) \rangle \right. \\ &\quad + \langle \Psi_{1s,B}(r_B) | \hat{H} | \Psi_{1s,B}(r_B) \rangle \\ &\quad \left. \pm 2 \langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,B}(r_B) \rangle \right) \quad (18) \\ &= \frac{1}{1 \pm S_{AB}} \left( \langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,A}(r_A) \rangle \right. \\ &\quad \left. \pm \langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,B}(r_B) \rangle \right) \end{aligned}$$

Hierbei wurde wieder ausgenutzt, dass die beiden Kerne gleich sind, sodass der Energieerwartungswert des Elektrons nicht davon abhängt, bei welchem Kern es sich aufhält, d.h.

$$\langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,A}(r_A) \rangle = \langle \Psi_{1s,B}(r_B) | \hat{H} | \Psi_{1s,B}(r_B) \rangle \quad (19)$$

Die Lösung der in (18) auftretenden Integrale berechnet man am einfachsten in elliptischen Koordinaten. Die Transformationsformeln lauten

$$\{R, r_A, r_B\} \rightarrow \{\mu, \nu, \phi\} = \left\{ \frac{r_A+r_B}{R}, \frac{r_A-r_B}{R}, \arctan\left(\frac{r_A}{r_B}\right) \right\}$$

Das Volumenelement und die Rücktransformation lauten

$$d^3r = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (20)$$

$$r_A = \frac{R}{2} (\mu + \nu) \quad r_B = \frac{R}{2} (\mu - \nu) \quad (21)$$

Für das Überlappintegral erhält man damit

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{r_A+r_B}{a_0}} d^3r \\ &= \frac{R^3}{8\pi a_0^3} \left[ \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\mu^2 - \nu^2) e^{-R\mu/a_0} d\phi d\nu d\mu \right] \\ &= e^{-R/a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) \end{aligned}$$

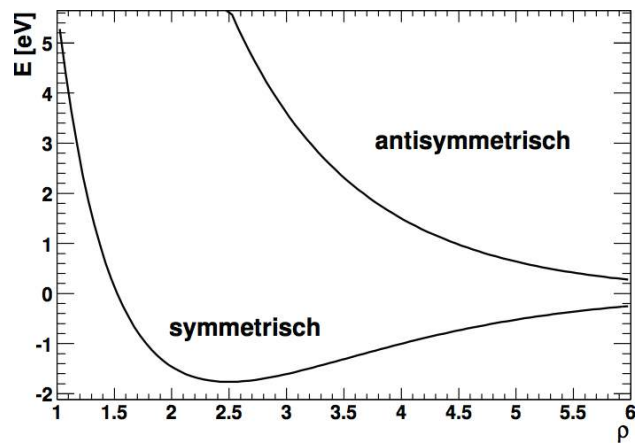
Die Berechnung der in Gleichung (18) auftretenden Erwartungswerte

$$\langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,A}(r_A) \rangle \text{ und } \langle \Psi_{1s,A}(r_A) | \hat{H} | \Psi_{1s,B}(r_B) \rangle$$

erfolgt recht ähnlich, wird aber aufgrund der Länge nicht ausgeführt. Das Ergebnis lässt sich mithilfe von  $\rho = R/a_0$  und der Energie  $E_{1s}$  des  $1s$ -Orbitals eines einzelnen Wasserstoffatoms wie folgt schreiben

$$E_{\pm}(\rho) = \frac{E_{1s}}{1 \pm S_{AB}} \left[ 1 + \frac{2}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho} \pm (1 + 2/\rho) S_{AB} \mp 2(1 - \rho) e^{-\rho} \right] \quad (22)$$

Dieses Ergebnis kann am einfachsten grafisch interpretiert werden. Abbildung 4 zeigt den funktionellen Verlauf von  $E_{\pm}(\rho)$ . Offenbar weist nur die Energie der symmetrischen Linearkombination  $\Psi_{\pm}^+(r, R)$  der  $1s$ -Atomorbitale ein Minimum bei einem Kernabstand von etwa 2,5 Bohrschen Radien auf. Ein Potentialminimum ist für die Existenz eines gebundenen Zustands zwingend erforderlich.



**Abbildung 4:** Energien der beiden Molekülorbitale aus dem LCAO-Ansatz für verschiedene Kernabstände.  $E_+(\rho)$  ist die Energie des symmetrischen Zustands, entsprechend  $E_-(\rho)$  die des antisymmetrischen.

### 3 Stabile und instabile Moleküle (9 Punkte)

*Hinweis: Gehen sie analog zur Tabelle in Kapitel 6.3 der Vorlesung vor.*

- a) Obwohl das Molekül  $He_2$  instabil ist und nicht vorkommt, ist das Molekül-Ion  $He_2^+$  stabil und hat etwa die Bindungsenergie von  $H_2^+$ . Erklären sie diese Tatsache mit Hilfe des Molekülorbitalbildes. (3 Punkte)

Im Molekülorbitalbild werden die Elektronenorbitale des Moleküls nach der LCAO-Methode aus den Orbitalen der einzelnen Atome konstruiert. Daraus ergeben sich sowohl bindende als auch antibindende Molekülorbitale. Ob ein bestimmtes Orbital bindend oder antibindend wirkt, lässt sich nur durch Lösen der Schrödinger-Gleichung ermitteln. Anschließend werden diese Orbitale analog zu Atomen in der energetisch günstigsten Reihenfolge nach und nach mit den Elektronen des Moleküls besetzt, bis alle verteilt sind. Hierbei sind natürlich Besetzungsregeln, wie das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen. Die entscheidende Aussage des Molekülorbitalbildes ist nun, dass ein Molekül nur dann existieren kann, wenn die Anzahl der bindenden Orbitale größer ist als die der antibindenden.

Im Hinblick auf das Helium-Molekül  $He_2$  zeigt sich, dass dessen vier Elektronen gerade die ersten beiden Molekülorbitale  $1s\sigma_g$  und  $1s\sigma_u^*$  vollständig auffüllen, d.h.  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)^2$ . Diese Orbitale sind bindend bzw. antibindend, sodass keine Nettobindung vorliegt und das Molekül nicht existieren kann. Das Helium-Ion  $He_2^+$  hat gerade ein Elektron weniger, sodass das energetisch höher liegende antibindende Orbital nur halb besetzt ist. Hier liegt also, genau wie beim  $H_2^+$ , ein nettobindendes Elektron<sup>5</sup> vor, sodass das Molekül einen stabilen Zustand bildet.

- b) Überprüfen sie, ob die folgenden Sauerstoff-Molekülionen stabil sind. (3 Punkte)

1. Disauerstoffkation  $O_2^+$
2. Hyperoxidanion  $O_2^-$
3. Peroxidation  $O_2^{2-}$

<sup>5</sup>Man spricht in diesem Zusammenhang häufig von dem Bindungsgrad  $n = \frac{1}{2}(N_{\text{bind}} - N_{\text{abind}})$  definiert über die Anzahl der Elektronen in (anti-)bindenden Molekülorbitalen bezeichnet. In diesem Beispiel hat das Heliumion  $He_2^+$ , ebenso wie das  $H_2^+$ -Ion, einen Bindungsgrad von  $n(He_2^+) = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$ . Für weitere Informationen, siehe LCAO-Methode, Universität Paderborn.

Das reguläre Sauerstoff-Molekül  $O_2$  hat insgesamt 16 Elektronen und besetzt damit die Orbitale

$$(1s \sigma_g)^2 (1s \sigma_u^*)^2 (2s \sigma_g)^2 (2s \sigma_u^*)^2 (2p \sigma_g)^2 (2p \pi_u)^4 (2p \pi_g^*)^2$$

Eine Bindung wird mit einem Stern (\*) gekennzeichnet, wenn sich die Wellenfunktion des zugehörigen Orbitals gerade bezüglich Spiegelungen an der Mittelebene beider Atomkerne ( $z \rightarrow -z$ ) verhält. Solche Wellenfunktion verschwinden notwendigerweise in allen Punkten der Mittelebene (Knotenebene), sodass es sich hierbei stets um antibindende Orbitale handelt. Man erhält nun durch einfaches Abzählen, dass ein Sauerstoff-Molekül fünf bindende und drei antibindende Orbitale besetzt. Man sagt, Sauerstoff hat den Bindungsgrad  $n(O_2) = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2$ . Die Aussage des Molekülorbitalbildes ist, dass alle Moleküle mit einem positiven Bindungsgrad und somit auch das Sauerstoffmolekül stabile Zustände bilden.

1. Dem Disauerstoffkation  $O_2^+$  fehlt eines der zwei energetisch höchst gelegenen Elektronen des antibindenden  $2p \pi_g^*$ -Orbitals. Der Bindungsgrad steigt deshalb auf  $n(O_2^+) = \frac{1}{2}(10 - 5) = \frac{5}{2}$ .

2. Im Hyperoxidanion  $O_2^-$  ist genau umgekehrt, hier sinkt der Bindungsgrad  $n(O_2^-) = \frac{1}{2}(10 - 7) = \frac{3}{2}$ .

3. Das Peroxidnanion  $O_2^{2-}$  geht einen (Halb-)Schritt weiter:  $n(O_2^{2-}) = \frac{1}{2}(10 - 8) = 1$ .

c) Ordnen sie diese Sauerstoff-Molekülkationen und das Sauerstoffmolekül  $O_2$  nach ihren Bindungsenergien.

Die Bindungsenergie  $E_{\text{Bind}}$  steigt mit dem Bindungsgrad  $n$ . Auf Basis des Molekülorbitalbildes würde man wegen  $n(O_2^{2-}) < n(O_2^-) < n(O_2^+)$  sagen, dass das Sauerstoffperoxid am schwächsten gebunden ist, das Hyperoxidanion bereits stärker, aber immer noch schwächer, als nicht-ionische Sauerstoffmoleküle. Das Disauerstoffkation sollte hingegen sehr stark gebunden sein. Tatsächlich findet man im Experiment

|                   | $O_2^{2-}$ | $O_2^-$       | $O_2$   | $O_2^+$       |
|-------------------|------------|---------------|---------|---------------|
| $n$               | 1          | $\frac{3}{2}$ | 2       | $\frac{5}{2}$ |
| $E_{\text{Bind}}$ | 1,44 eV    | 4,12 eV       | 5,11 eV | 6,55 eV       |

**Tabelle 1:** Bindungsgrade und -energien verschiedener Sauerstoffmoleküle