

Mehratomige Moleküle

Bei der Beschreibung von drei- und mehratomigen Molekülen spielt ihre Symmetrie eine zentrale Rolle – etwas allgemeiner: die geometrische Anordnung der \mathcal{N} Atomkerne. Die in Kap. 11 angestellten Überlegungen sind also zu generalisieren. Die Kernbewegung ist jetzt (neben der trivialen Translationsbewegung) durch drei Freiheitsgrade der Rotation und $3\mathcal{N} - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade gekennzeichnet. Auch die Charakterisierung der elektronischen Zustände wird entsprechend komplexer.

Hinweise für den Leser: Zweiatomigen Moleküle bieten nur einen ersten Einstieg in die Welt realer Moleküle. Wer etwas tiefer eindringen will, sollte in das folgende Kapitel zumindest einmal hineinlesen. Abschnitt 12.1 stellt den beliebig geformten, starren Rotator vor. Normalkoordinaten zur Behandlung der Schwingung werden in Abschn. 12.2 eingeführt. Abschnitt 12.3 widmet sich der Symmetrie von Punktgruppen als zentralem Ordnungsprinzip. In die Besonderheiten der elektronischen Struktur mehratomiger Moleküle führt Abschn. 12.4 anhand der noch relativ überschaubaren und wichtigen Beispiele H_2O und NH_3 ein. Ein vor allem für organische Moleküle viel benutztes, anschauliches Konzept ist die Hybridisierung elektronischer Orbitale (Abschn. 12.5), und für konjugierte Doppelbindungen bietet die Hückel-Methode hilfreiche erste Abschätzungen (Abschn. 12.6).

12.1 Rotation mehratomiger Moleküle

12.1.1 Allgemeine Zusammenhänge

Wir rekapitulieren zunächst etwas klassische Mechanik und konzentrieren uns auf den Fall des starren, jetzt beliebig geformten Rotators. Wir nehmen also an, dass die \mathcal{N} Atomkerne des Moleküls mit den Massen $m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_{\mathcal{N}}$ durch Koordinaten $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_k, \dots, \mathbf{R}_{\mathcal{N}}$ beschrieben werden, die bezüglich ihres Abstands vom Schwerpunkt und ihrer relativen Orientierung innerhalb des Moleküls konstant sind. Schreiben wir $X_k = R_{k,1}$, $Y_k = R_{k,2}$ und $Z_k = R_{k,3}$, so sind die Komponenten des Trägheitstensors \hat{I}

$$I_{ij} = \sum_k m_k (\mathbf{R}_k^2 \delta_{ij} - R_{k,i} R_{k,j}) . \quad (12.1)$$

In Bezug auf eine Achse in beliebiger Richtung, charakterisiert durch Zeilen- oder Spaltenvektor $\hat{\mathbf{R}} = \tilde{\mathbf{R}}/R$ bzw. $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$, kann man das Trägheitsmoment

$$I_R = \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{R^2} \sum_{ij=1}^3 R_i I_{ij} R_j \quad (12.2)$$

schreiben. Nun gibt es stets ein körperfestes Koordinatensystem, das wir durch die Achsen a, b, c charakterisieren wollen, in welchem der Trägheitstensor diagonal wird. Die so definierten *Hauptträgheitsmomente* ordnet man wie folgt:

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (12.3)$$

In Bezug auf eine Achse in Richtung $\hat{\mathbf{R}} = (a_1 \ b_1 \ c_1)$ mit $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1$ im körperfesten System wird das Trägheitsmoment nach (12.2) dann einfach

$$I_R = I_a a_1^2 + I_b b_1^2 + I_c c_1^2. \quad (12.4)$$

Dividiert man durch I_R , schreibt $a_1/\sqrt{I_R} = a$ etc. und variiert a, b und c so, dass

$$1 = I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2 \quad (12.5)$$

gilt, so beschreibt dies eine Fläche zweiter Ordnung, genauer ein Ellipsoid. Der Abstand $|\mathbf{R}| = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ jedes Punkts dieser Fläche vom Ursprung entspricht gerade $1/\sqrt{I_R}$, wobei I_R das Trägheitsmoment bezüglich einer Achse in Richtung \mathbf{R} ist. Gleichung (12.5) beschreibt also das *Trägheitsellipsoid des Moleküls* mit den die Hauptachsen $1/\sqrt{I_a}$, $1/\sqrt{I_b}$ bzw. $1/\sqrt{I_c}$.

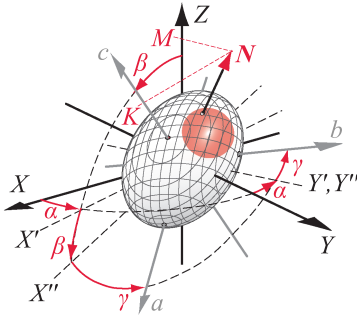


Abb. 12.1. Trägheitsellipsoid und Euler-Winkel α, β, γ

Dies ist in Abb. 12.1 skizziert. Bezüglich des raumfesten Koordinatensystems XYZ ist das körperfeste System abc durch die Euler-Winkel $\alpha\beta\gamma$ charakterisiert, die wir in Anhang C, Band 1 kennengelernt haben. Die Lage des Drehimpulses $\hat{\mathbf{N}}$ des starren Rotators wird nun durch zwei Größen spezifiziert: durch die uns schon bekannte Projektion M auf die raumfeste Z -Achse, und zusätzlich durch die Projektion K auf eine körperfeste Achse, z.B. die c -Achse. Die Quantenmechanik des starren, ausgedehnten Rotators wurde bereits innerhalb eines Jahres nach Ent-

stehung der Quantenmechanik (1927) von Rabi und anderen beschrieben. Wir wollen hier nicht in die Details gehen, sondern referieren lediglich die wichtigsten Ergebnisse. Wir erweitern die Notation von Kap. 11.3.2 für die Komponenten des Drehimpulsoperators in Bezug auf das raumfeste Koordinatensystem, \hat{N}_X, \hat{N}_Y bzw. \hat{N}_Z , und bezüglich der drei orthogonalen Hauptachsen des Trägheitsellipsoides \hat{N}_a, \hat{N}_b bzw. \hat{N}_c . Für das Quadrat des Drehimpulsoperators gilt

$$\widehat{\mathbf{N}}^2 = \widehat{N}_X^2 + \widehat{N}_Y^2 + \widehat{N}_Z^2 = \widehat{N}_a^2 + \widehat{N}_b^2 + \widehat{N}_c^2. \quad (12.6)$$

$\widehat{\mathbf{N}}^2$ und seine Komponenten gehorchen den üblichen Regeln der Drehimpulsalgebra in ortsfesten wie auch in körperfesten Koordinaten. Man kann Zustände $|NMK\rangle$ finden, die simultan Eigenzustände von $\widehat{\mathbf{N}}^2$, \widehat{N}_Z und \widehat{N}_c sind:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{N}}^2 |NMK\rangle &= \hbar^2 N(N+1) |NMK\rangle \quad \text{mit } N = 0, 1, 2, \dots \quad (12.7) \\ \text{sowie } \widehat{N}_Z |NMK\rangle &= \hbar M |NMK\rangle \quad \text{und} \quad \widehat{N}_c |NMK\rangle = \hbar K |NMK\rangle \\ \text{mit } M &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm N \quad \text{und} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm N \end{aligned}$$

Analog zu den in Band 1 gebrauchten sphärischen Komponenten des Drehimpulses $\hat{J}_{\pm} = \mp (\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) / \sqrt{2}$ kann man auch hier entsprechende Kombinationen von \hat{N}_X und \hat{N}_Y bzw. von \hat{N}_a und \hat{N}_b bilden:¹

$$\widehat{N}^{\pm} = \mp (\widehat{N}_a \pm i\widehat{N}_b) / \sqrt{2} \quad (12.8)$$

Allerdings entsprechen die Matrixelemente im körperfesten System hier jeweils denen der konjugiert komplexen Operatoren im raumfesten System (s. z.B. von Vleck, 1951). Es wird also entsprechend (B.11) und (B.12), Band 1:

$$\langle N M \pm 1 K | \widehat{N}^{\pm} | N M K \rangle = \mp \hbar \sqrt{[N(N+1) - M(M \pm 1)] / 2} \quad (12.9)$$

$$\langle N M K \mp 1 | \widehat{N}^{\pm} | N M K \rangle = \mp \hbar \sqrt{[N(N+1) - K(K \mp 1)] / 2} \quad (12.10)$$

In der Ortsdarstellung entsprechen den Eigenzuständen $|NMK\rangle$ Eigenfunktionen $\mathfrak{D}_{MK}^N(\alpha\beta\gamma)$, die wir bereits als Drehmatrizen in (C.1), Band 1 kennengelernt haben.

Den Hamilton-Operator schreibt man zweckmäßigerweise bezüglich der körperfesten Achsen a, b, c , da im isotropen Raum (d.h. ohne externe Felder) die Energie nicht von der Orientierung M des Drehimpulses bezüglich der raumfesten Achsen abhängt, wohl aber von der bezüglich der Achsen des Trägheitsellipsoides. Es wird also

$$\widehat{H}_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{\widehat{N}_a^2}{I_a} + \frac{\widehat{N}_b^2}{I_b} + \frac{\widehat{N}_c^2}{I_c} \right). \quad (12.11)$$

Im allgemeinsten Falle treten hierbei drei verschiedene Rotationskonstanten

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a hc}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b hc} \quad \text{und} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c hc} \quad (12.12)$$

auf, die man entsprechend (12.3) nach $A \geq B \geq C$ sortiert.

¹ Man beachte, dass wir hier die orthonormierten Operatoren im Gegensatz zu den häufig in der Literatur gebrauchten Kombinationen $\tilde{N}_a \pm i\tilde{N}_b$ benutzen.

12.1.2 Sphärischer Rotator

Am einfachsten ist naturgemäß der *sphärische Rotator* ($I_a = I_b = I_c = I$) zu lösen, welcher Moleküle wie CH_4 , SF_6 und ähnliche, symmetrische Moleküle beschreibt. Die Schrödingergleichung wird

$$\hat{H}_{\text{rot}} |NMK\rangle = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2I} |NMK\rangle \quad (12.13)$$

mit Rotationsenergien

$$W_N = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2I} = Bhc N(N+1) \quad (12.14)$$

ganz analog zu (11.33). Allerdings sind diese $(2N+1)^2$ -fach entartet – im Gegensatz zum linearen Molekül, das lediglich $(2N+1)$ -fach entartet ist.

12.1.3 Symmetrischer, starrer Rotator

Ebenfalls noch recht übersichtlich ist der starre, *symmetrische Rotator* (auch symmetrischer Kreisel, engl. „symmetric top“), der durch eine wohl definierte, mindestens dreizählige Symmetrieachse des Moleküls charakterisiert ist, für den also zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind.

Beim *gestreckten* (zigarrenförmigen, „prolate top“) symmetrischen Rotator ist $I_a < I_b = I_c$ und somit $A > B = C$. Beispiele sind Methylchlorid Cl-CH_3 , Chloroform CHCl_3 oder Propin $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$. *Abgeplattet* (pfannenkukenartig, „oblate top“) heißt er im Fall $I_a = I_b < I_c$ und somit $A = B > C$. Beispiele sind Ammoniak NH_3 sowie alle planaren Moleküle wie etwa Benzol C_6H_6 . Die entsprechenden Rotations-Trägheitsellipsoide zeigt Abb. 12.2.

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung schreibt man den Hamiltonian (12.11) geschickt um. Für den gestreckten, symmetrischen Rotator ergibt sich

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_b} (\hat{N}_b^2 + \hat{N}_c^2) + \frac{\hat{N}_a^2}{2I_a} = \frac{\hat{N}^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{N}_a^2, \quad (12.15)$$

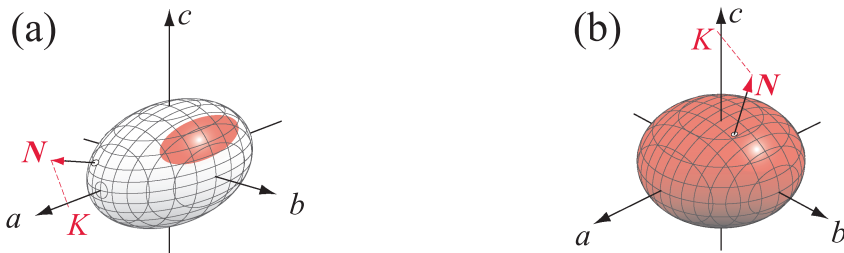


Abb. 12.2. (a) Gestrecktes Rotationsellipsoid (prolate) mit Gesamtdrehimpuls \hat{N} und Projektion K auf die Symmetrieachse, hier a . (b) Abgeplattetes Rotationsellipsoid. Die Symmetrieachse ist hier c

sodass die Schrödinger-Gleichung mit (12.7) geschlossen lösbar wird:

$$\hat{H}_{rot} |N M K\rangle = \left(\frac{\hbar^2 N(N+1)}{2I_b} + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \right) |N M K\rangle \quad (12.16)$$

Die Rotationsenergie wird also

$$W_{NK} = B\hbar c N(N+1) + (A - B)\hbar c K^2. \quad (12.17)$$

Für den abgeplatteten, symmetrischen Rotator ergibt sich entsprechend

$$W_{NK} = B\hbar c N(N+1) + (C - B)\hbar c K^2. \quad (12.18)$$

Die Rotationsenergie hängt jetzt offenbar auch von der Projektion $|K| = 0, 1, \dots, N$ des Gesamtdrehimpulses \hat{N} auf die Figurenachse ab. Die sich so ergebenden Termfolgen sind in Abb. 12.3 als Funktion von N und K skizziert.

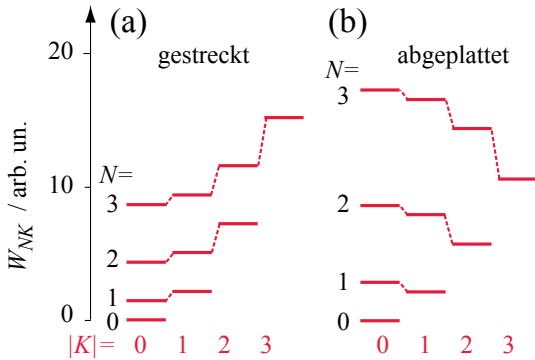


Abb. 12.3. Termfolgen des starren, symmetrischen Rotators. (a) gestreckter Rotator (prolate), $B = 1, A = 2$, (b) abgeplatteter Rotator (oblate), $B = 2, A = 1$

Nach (12.17) bzw. (12.18) ist der Vorfaktor von K^2 im Falle des gestreckten Rotators ($A > B = C$) positiv, beim abgeplatteten Rotator ($A = B > C$) negativ, was man sich anhand von Abb. 12.2 auf der vorherigen Seite leicht veranschaulicht: im ersten Falle ist die Rotationsenergie am größten, wenn der Gesamtdrehimpuls \hat{N} möglichst parallel zur Symmetrieachse (hier a) orientiert ist, d.h. ($K = N$). Dagegen werden beim abgeplatteten Rotator die Terme dann am höchsten, wenn \hat{N} senkrecht zur Symmetrieachse (hier c), d.h. in der ab -Ebene liegt ($K = 0$). Dann geht (12.18) in den entsprechenden Ausdruck (11.33) mit $I = I_b$ für den linearen, starren Rotator über.

Schließlich kann \hat{N} natürlich noch unterschiedliche Orientierung im Raum haben, was in (12.16) durch die Quantenzahl M ausgedrückt wird. Terme mit $K = 0$ sind daher $(2N + 1)$ -fach entartet, diejenigen mit $|K| > 0$ aber $2(2N + 1)$ -fach, da K positiv oder negativ sein kann.

Wir notieren hier schließlich noch beiläufig (ohne Beweis), dass für ein *ebenes Molekül* mit einer mindestens dreizähligen Symmetrieachse (abgeplatteter, symmetrischer Rotator) $I_c = 2I_a = 2I_b$, d.h. $A = B = 2C$ gilt.

12.1.4 Asymmetrischer Rotator

Im allgemeinen Fall des asymmetrischen Rotators ist $I_a \neq I_b \neq I_c$, und die im letzten Abschnitt benutzten, geschickten Umschreibungen helfen nicht weiter: Energien und Eigenfunktionen des asymmetrischen Rotators sind – auch für den Fall des starren Rotators – nicht mehr in geschlossener Form darstellbar. Dabei gehören viele wichtige Moleküle zu dieser Klasse, so z.B. auch die mit zweizähliger Symmetrieachse wie H_2O .

Um sich die Termniveaus wenigstens im Prinzip zu veranschaulichen, ist es hilfreich, zwischen gestrecktem und abgeplatteten symmetrischen Rotator zu interpolieren. Dies ist schematisch in Abb. 12.4 skizziert.

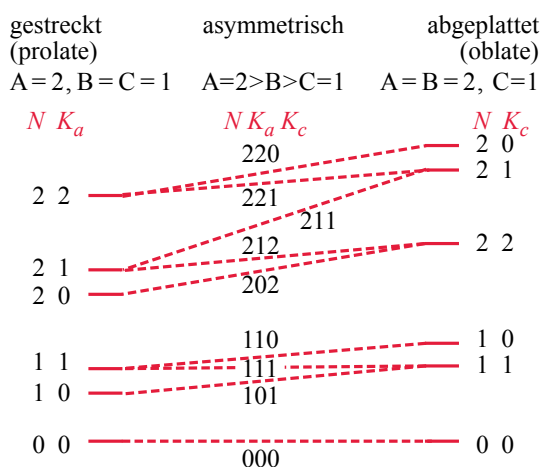


Abb. 12.4. Lage der Energieniveaus (schematisch) für den asymmetrischen, starren Rotators (asymmetric top) im Vergleich zum gestreckten (links) und abgeplatteten Rotator (rechts)

Der asymmetrische Rotator wird durch drei Rotationskonstanten $A > B > C$ charakterisiert, die den drei Hauptachsen a , b und c des Rotationsellipsoids ($I_a < I_b < I_c$) zugeordnet sind. Der gestreckte Rotator ($A > B = C$) und der abgeplattete Rotator ($A = B > C$) sind die Grenzfälle in dieser Notation. Die zweifache Entartung der Niveaus mit $K > 0$ beim symmetrischen Rotator ist jetzt aufgehoben. Man spricht auch von *K-Verdopplung* (*K-type doubling*) ganz entsprechend zur *A-Verdopplung*, die wir bei den elektronischen Zuständen zweiatomiger Moleküle in Kap. 11.6.6 kennengelernt hatten: sie folgt hier zwangsweise aus der Symmetriebrechung und wird entsprechend durch zwei Quantenzahlen charakterisiert, die man z.B. K_a und K_b nennt. Im Grenzfall des gestreckten, symmetrischen Rotators geht K_a in die bisher K genannte Projektionen des Gesamtdrehimpulses auf die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes über, im Falle des abgeplatteten, symmetrischen Rotators wird aus K_c die Projektion auf die Achse des größten Trägheitsmomentes. Schließlich ist jeder durch $|N K_a K_c\rangle$ beschriebene Zustand $(2N + 1)$ -fach ent-

artet, da sich auch hier der Gesamtdrehimpuls \widehat{N} auf $(2N + 1)$ -fache Weise im Raum orientieren kann (wieder beschrieben durch die Quantenzahl M).

Die exakte Berechnung der Eigenzustände und Eigenenergien gestaltet sich einigermaßen aufwendig. Im Prinzip schreibt man den Hamiltonian (12.11) in einer Form

$$\widehat{H}_{rot} = \alpha \widehat{N}^2 + \beta \widehat{N}_c^2 + \gamma \left[\left(\widehat{N}^+ \right)^2 + \left(\widehat{N}^- \right)^2 \right], \quad (12.19)$$

wobei \widehat{N}^+ und \widehat{N}^- die in (12.8) definierten Operatoren. Die Konstanten α , β und γ bedeuten verschiedene Linearkombinationen von A , B und C , die je nach den Verhältnissen $A : B : C$ so gewählt werden, dass die Abweichung vom symmetrischen Rotator γ möglichst klein wird. Die Eigenzustände $|NMF\rangle$ des Hamiltonian lassen sich dann als Linearkombinationen der Eigenzustände von \widehat{N}^2 und \widehat{N}_c entwickeln:

$$|NMF\rangle = \sum_{K=-N}^N f_{NK} |NMK\rangle$$

Mit diesem Ansatz hat man nun den Hamiltonian (12.19) unter Berücksichtigung von (12.10) für jeden Wert von N zu diagonalisieren, was für größere N zu zunehmend komplizierteren Ausdrücken führt. Überdies ist der starre Rotator natürlich nur ein erster Ansatz. Um der spektroskopischen Genauigkeit gerecht zu werden, muss man darüber hinaus auch Zentrifugalaufweitungen, Rotations-Schwingungs-Kopplung und Kopplung an den elektronischen Drehimpuls im Sinne der Hund'schen Fälle berücksichtigen und ggf. auch die Hyperfeinwechselwirkung. Auch vibronische Kopplungen, die wir im Zusammenhang mit dem Jahn-Teller-Effekt in Abschn. 12.3.4 besprechen werden, können eine gewichtige Rolle spielen. Numerische Methoden und Näherungen sind hierfür entwickelt und in Reviews und Monographien zusammengefasst worden. Heute interpretiert man die experimentell beobachtbaren Spektren durch direkten, numerischen Vergleich mit einem umfassend parametrisierten Ansatz und mit Hilfe ausgefeilter Simulationsprogramme.

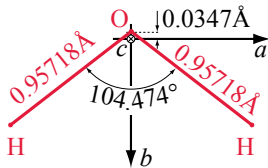


Abb. 12.5. Geometrie des H_2O -Moleküls

Wir können darauf hier nicht im Detail eingehen und skizzieren lediglich als Beispiel das H_2O -Molekül. Aus der in Abb. 12.5 gegebenen Geometrie von H_2O und den bekannten atomaren Massen berechnet man die drei Trägheitsmomente (in $\text{u} \text{Å}^2$) zu $I_a = 0.632$, $I_b = 1.154$ und $I_c = 1.786$. Die entsprechenden Rotationskonstanten sind wegen des leichten H-Atoms sehr groß (nach Bernath, 2002b, $A_0 = 835\,839.10 \text{ MHz}$ bzw. $27.880591 \text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 435\,347.353 \text{ MHz}$ bzw. $14.5216246 \text{ cm}^{-1}$ und $C_0 = 278\,139.826 \text{ MHz}$ bzw. $9.27774594 \text{ cm}^{-1}$). Die reinen Rotationsspektren liegen im Submillimeterbereich und nur wenige experimentelle Daten sind verfügbar. Eine Übersicht erhalten wir für den grob

vereinfachten starren Rotator mit dem sehr bequemen, frei verfügbaren Rechenprogramm „PGopher“ von Western (2007) in der Online-Version. Die Ergebnisse sind in Abb. 12.6 für $0 \leq N \leq 3$ dargestellt.

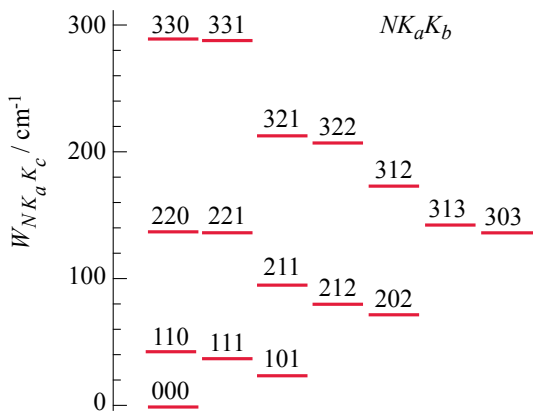


Abb. 12.6. Rotationsterme des H₂O-Moleküls für Gesamtdrehimpulse $N \leq 3$. Die Terme sind von links nach rechts entsprechend steigendem K_c und fallendem K_a angeordnet

12.2 Schwingungsmoden mehratomiger Moleküle

12.2.1 Normalschwingungen

Ein Molekül aus \mathcal{N} Atomen hat $3\mathcal{N}$ Freiheitsgrade, da jedes Atom sich in die drei Raumrichtungen bewegen kann. Von diesen $3\mathcal{N}$ Freiheitsgraden beschreiben 3 die Bewegung des Gesamtmoleküls (Translation des Schwerpunkts). Die Rotation des Moleküls wird im allgemeinen Fall durch 3 weitere Freiheitsgrade beschrieben (bei linearen Molekülen durch 2 Freiheitsgrade). *Es bleiben*

$$3\mathcal{N} - 6$$

Freiheitsgrade ($3\mathcal{N} - 5$ für lineare Moleküle) zur Beschreibung der internen Bewegung, also der Schwingungen der Moleküle.

Jeder Atomkern im Molekül kann Oszillationen um seine Gleichgewichtslage ausführen. Die relativen Auslenkungen, gemessen in einem körperfesten Koordinatensystem, nummerieren wir der Einfachheit halber mit ξ_i durch. Wir haben also insgesamt $(3\mathcal{N} - 6)$ Koordinaten, welche die internen Bewegungen aller \mathcal{N} Atome im Molekül beschreiben. Bei kleinen Oszillationen um die Gleichgewichtslage kann, wie beim zweiatomigen Molekül, das Potenzial in eine Reihe entwickelt werden:

$$V = V_0 + \sum_i^{3\mathcal{N}-6} \left. \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right|_{\xi_i=0} \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3\mathcal{N}-6} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right|_0 \xi_i \xi_j \quad (12.20)$$

Wir setzen $V_0 = 0$, wählen also das absolute Potenzialminimum als Energienullpunkt. Da wir um die Gleichgewichtslage entwickelt haben, sind die partiellen Ableitungen $\partial V / \partial \xi_i|_{\xi_i=0} = 0$, und für die Gesamtenergie gilt:

$$W = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} m_i \xi_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Big|_0 \xi_i \xi_j \quad (12.21)$$

Im nächsten Schritt führen wir massengewichtete Koordinaten

$$q_i = \sqrt{m_i} \xi_i \quad (12.22)$$

und die sogenannten *Hesse'schen Matrix* (*Hessian matrix*) \hat{V} ein mit:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_0 \quad (12.23)$$

Die Hesse'sche Matrix ist reell, symmetrisch ($V_{ij} = V_{ji}$) und positiv definit, da das Potenzial für $q_i = 0$ ein Minimum hat. Damit wird die Energie (12.21)

$$W = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} V_{ij} q_i q_j . \quad (12.24)$$

Mit Spalten- und Zeilenvektoren, \mathbf{q} bzw. $\tilde{\mathbf{q}}$ wie in (12.2), kann man kompakt

$$W = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \hat{V} \mathbf{q} \quad (12.25)$$

schreiben. Im Allgemeinen ist $V_{ij} \neq 0$, und es treten Kreuzterme $q_i q_j$ bei der Summation auf: die so beschriebenen Schwingungen sind *gekoppelt*.

Man sucht daher neue Koordinaten Q_i , in denen diese Kopplung aufgehoben ist. Da die Matrix \hat{V} symmetrisch und reell ist, gibt es eine *orthogonale* Matrix \hat{A} , welche \hat{V} diagonalisiert:

$$\hat{A}^{-1} \hat{V} \hat{A} = \hat{\Omega} \quad (12.26)$$

Die Elemente der Diagonalmatrix $\hat{\Omega}$ sind die Eigenwerte von \hat{V} . Da \hat{V} positiv definit ist, sind auch alle Eigenwerte positiv, und wir nennen sie ω_i^2 . Setzt man die entsprechend transformierten Koordinaten

$$\mathbf{Q} = \hat{A}^{-1} \mathbf{q} \quad (12.27)$$

in (12.25) ein, so erhält man mit $\tilde{\hat{A}} = \hat{A}^{-1}$ nach kurzer Rechnung

$$W = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \hat{\Omega} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2 \right) = T + V . \quad (12.28)$$

Die neuen Koordinaten Q_i nennt man *Normalkoordinaten*, und die Energie lässt sich durch eine einfache Summe über i darstellen. Das heißt, die Bewegungen sind *entkoppelt*, und die Q_i beschreiben $3N - 6$ *unabhängige harmonische Oszillatoren*.

Für die klassische Behandlung des Problems ergibt sich mit den kanonischen Orts- und Impulskoordinaten-Paaren Q_i und $P_i = \dot{Q}_i$ die Hamilton-Funktion mit den kinetischen und potenziellen Energien T_i bzw. V_i

$$H = \frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) = \sum_i (T_i + V_i) . \quad (12.29)$$

Die klassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\omega_i^2 Q_i = \ddot{Q}_i \implies \ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 ,$$

sind völlig entkoppelt und werden gelöst durch:

$$Q_i(t) = Q_i(0) e^{\pm i\omega_i t}$$

Die Bewegung in den Koordinaten Q_i sind also einfache, harmonische Schwingungen mit den Frequenzen ω_i . Man nennt sie *Normalschwingungen* des Moleküls, auch Normalmoden. Die *Rücktransformation* in die ursprünglichen (massengewichteten) Molekülkoordinaten erfolgt durch lineare Superposition aller Normalschwingungen

$$\mathbf{q} = \hat{A}\mathbf{Q} \quad \text{oder} \quad q_j = \sum_k A_{jk} Q_k \quad (12.30)$$

und beschreibt in der Regel eine komplexe Bewegung aller Atome des Moleküls. Wenn nur eine Normalmode Q_i angeregt ist, so wird $q_j = A_{ji} Q_i$ nach (12.30); es werden also alle Atome j mit gleicher Frequenz ω_j und in Phase schwingen (sofern $A_{ji} \neq 0$): eine Normalschwingung ist über das ganze Molekül verteilt (delokalisiert). Umgekehrt kann man sogenannte *lokale Moden*, bei denen dominant nur eine Bindung schwingt, durch geschickte Überlagerung verschiedener Normalmoden konstruieren.

12.2.2 Energien und Übergänge bei Normalschwingungen

Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung der Schwingungen eines mehratomigen Moleküls ist die Hamilton-Funktion (12.29). Der Hamilton-Operator für die (voneinander entkoppelten) Normalschwingungen wird:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \quad \text{mit} \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \quad (12.31)$$

Die Eigenfunktionen lassen sich wegen der Separierbarkeit als Produkt von Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators schreiben:

$$\mathcal{R}_{v_1 v_2 v_3 \dots}(\mathbf{Q}) = \mathcal{R}_{v_1}(Q_1) \cdot \mathcal{R}_{v_2}(Q_2) \cdot \mathcal{R}_{v_3}(Q_3) \cdot \dots \quad (12.32)$$

mit $3\mathcal{N} - 6$ (oder -5) Faktoren für alle Q_i . Für jede Koordinate Q_i gibt es eine Vibrationsquantenzahl v_i , und die Gesamtenergie wird

$$W = \sum_i (v_i + 1/2) \hbar \omega_i. \quad (12.33)$$

Für große Moleküle ergeben sich damit erhebliche innere Energien schon bei thermischer Anregung. Ja selbst die Nullpunktsenergien können beträchtlich werden: Das „Fußball“-Molekül C_{60} z.B. hat 174(!) Normalmoden (niedrigste Energie entsprechend $\bar{\nu} \simeq 500 \text{ cm}^{-1}$). Die Rechnung ergibt für C_{60} eine Nullpunktsenergie in der Größenordnung von $W_{\min} \gtrsim 5.4 \text{ eV}$.

Die Auswahlregeln für Dipolübergänge gewinnt man analog zu den in Kap. 11.4 angestellten Überlegungen. In harmonischer Näherung wird also

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \text{für alle } Q_i,$$

und das Übergangsdipolmoment ist

$$D_{v' \leftarrow v} = \int \prod_i \mathcal{R}_{v'_i}^*(Q_i) D_\gamma(\mathbf{Q}) \prod_i \mathcal{R}_{v_i}(Q_i) dQ_1 dQ_2 \dots$$

Das permanente elektronische Dipolmoment $D_\gamma(\mathbf{Q})$ hängt von allen Normalkoordinaten $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots)$ ab. Eine Reihenentwicklung um $Q_i = 0$ ergibt analog zu (11.74)

$$D_\gamma(\mathbf{Q}) = D_\gamma(\mathbf{R}_0) + \sum_i \left. \frac{\partial D_\gamma}{\partial Q_i} \right|_0 Q_i + \dots \quad (12.34)$$

Nach den Überlegungen in Kap. 11.4.3 wird auch eine Normalschwingung Q_i nur dann *infrarotaktiv* sein (mit $v'_i = v'_i \pm 1$), wenn $\partial D_\gamma / \partial Q_i|_0 \neq 0$. Alle anderen Schwingungsquantenzahlen v_j bleiben unverändert.

Zur Berechnung der Normalschwingungen von polyatomaren Molekülen stehen heute effiziente Rechenprogramme zur Verfügung, welche z.B. die Diagonalisierung der Hesse'schen Matrix vornehmen. Wesentliche Vereinfachungen ergeben sich durch Berücksichtigung der Molekülsymmetrie. Für die verschiedenen Punkt-Gruppen, in die sich die Moleküle einteilen lassen, stellt die Gruppentheorie geeignete Werkzeuge zur Bestimmung der Normalmoden zur Verfügung. Wir verzichten hier darauf, die Transformation in Normalschwingungen im Detail zu diskutieren und stellen im Folgenden lediglich für einige einfache Beispiele die Ergebnisse zusammen. Es sei aber generell darauf hingewiesen, dass die hier besprochene harmonische Näherung natürlich wieder nur ein erster Näherungsansatz ist, und die heutige spektroskopische Genauigkeit wesentlich höhere Näherungen erfordert – und so entsprechend präzise Strukturbestimmungen auch komplizierter Moleküle ermöglicht.

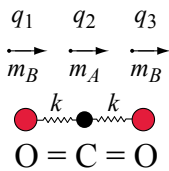
12.2.3 Lineare, dreiatomige Moleküle AB₂

Abb. 12.7. CO₂ Koordinaten und Massen

Ein lineares, dreiatomiges Molekül (z.B. CO₂) hat insgesamt $3\mathcal{N} - 5 = 4$ innere Freiheitsgrade, d.h. 4 Normalschwingungen:² es gibt zwei Schwingungstypen entlang der Molekülachse sowie zwei Biegeschwingungen in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen. Die nachfolgenden Zusammenhänge zwischen Normalkoordinaten und massengewichteten Ortskoordinaten q_i beziehen sich auf Abb. 12.7:

- $\bullet \longrightarrow \quad \bullet \longleftarrow$ Bei der *symmetrischen Streckschwingung* $Q_1 = (q_1 - q_3)/\sqrt{2}$ mit der Eigenfrequenz $\omega_1 = \sqrt{k/m_B}$ bleibt das C-Atom in Ruhe. Die Schwingungsfrequenz ω_1 entspricht der eines an einer festen Wand über eine Federkonstante k befestigten Sauerstoff-Atoms.
- $\bullet \longrightarrow \longleftarrow \bullet \longrightarrow$ Die *asymmetrische Streckschwingung* $Q_3 = (\sqrt{m_A}q_1 - 2\sqrt{m_B}q_2 + \sqrt{m_A}q_3)/\sqrt{2M}$ hat die Eigenfrequenz $\omega_3 = \sqrt{kM/(m_A m_B)}$, wobei $M = m_A + 2m_B$ die Gesamtmasse des Moleküls ist. Wird das Zentralatom sehr schwer ($m_A \gg m_B$) ergibt sich eine Eigenfrequenz $\omega_3^2 \approx k/m_B$ mit der Koordinate $Q_3 \approx \frac{1}{2}(q_1 + q_3)/\sqrt{2}$. Dies entspricht wieder der Schwingung der leichteren Atome B gegen eine feste Wand (unendlich schweres Atom A).
- $\bullet \updownarrow \quad \bullet \updownarrow \quad \bullet \updownarrow$ Die beiden äquivalenten *Biegeschwingungen* werden durch die Koordinaten Q_2 mit $y_1 = -Q_2(t)$, $y_2 = 2(m_B/m_A)Q_2(t)$, $y_3 = -Q_2(t)$ bzw. eine dazu orthogonale, ansonsten identische Bewegung in x -Richtung beschrieben (senkrecht zur Papierebene).

Wir wollen als Beispiel das Kohlendioxid, CO₂, etwas genauer betrachten, das wegen seiner großen Bedeutung (Atmosphärenphysik und -chemie, Astrophysik etc.) heute mehr denn je von aktuellem Interesse ist (s. z.B. Rodriguez-Garcia et al., 2007). Die Bindungslänge C=O beträgt im Gleichgewicht $R_0 = 1.166 \text{ \AA}$, die experimentell bestimmten Eigenfrequenzen sind für die symmetrische Streckschwingung $\bar{\nu}_1 = 1\,285.4 \text{ cm}^{-1}$, für die Biegeschwingung $\bar{\nu}_2 = 667.4 \text{ cm}^{-1}$ und schließlich für die antisymmetrische Streckschwingung $\bar{\nu}_3 = 2\,349.2 \text{ cm}^{-1}$.³ Die Energieterme werden durch fünf Quantenzahlen charakterisiert: $W(v_1, v_2, v_3, \ell, N)$ – kurz $(v_1 v_2^\ell v_3)$, wobei die Quantenzahlen v_1, v_2 und v_3 die beschriebenen Normalschwingungen bzw. ihre Obertöne bezeichnen. Die Drehimpulsquantenzahl ℓ trägt der Tatsache Rechnung, dass die

² Man kann sich die Wahl der Koordinaten plausibel machen, indem man beachtet, dass der Schwerpunkt des Moleküls bei der Bewegung entlang der Normal-Koordinaten in Ruhe bleiben muss.

³ In der älteren Literatur (z.B. Herzberg, 1991) wird für $\bar{\nu}_1$ der Wert $1\,388.3 \text{ cm}^{-1}$ und für $2\bar{\nu}_2$ $1\,285.5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, was zu einer Vertauschung der Zustände $(10^0 0)$ und $(02^0 0)$ führt.

beiden Biegeschwingungen zwar entartet sind, aber bei richtiger Phasenlage zu einer effektiven Rotation um die Molekülachse und damit zu unterschiedlicher Energie führen können. Diese Drehimpulsquantenzahl kann die Werte $|\ell| = v_2, v_2 - 2, v_2 - 4, \dots, 1$ bzw. 0 annehmen. Schließlich ist N wieder die Rotationsquantenzahl. Die Rotationskonstanten für CO_2 sind recht klein, z.B. wird $B_{00^01} = 0.38714044 \text{ cm}^{-1}$, die Rotationsbesetzung bei Raumtemperatur ist also erheblich und führt zu einer Verbreiterung der Vibrationsbanden.

Die beiden Sauerstoffatome im CO_2 sind elektro-negativ, d.h. sie tragen eine kleine negative Ladung. Das Kohlenstoffatom ist dagegen leicht positiv geladen. Aus Symmetriegründen verschwindet aber in der Gleichgewichtslage das Dipolmoment $\mathbf{D}_\gamma(\mathbf{Q}) = 0$. Bei der symmetrischen Streckschwingung Q_1 bleibt diese Symmetrie erhalten; sie ist daher nicht infrarotaktiv. Die anderen Moden, Q_2 und Q_3 führen aber zu einer „Brechung der Symmetrie“ und damit zu einer Änderung des permanenten elektrischen Dipolmoments $\partial \mathbf{D}_\gamma / \partial Q_i|_0 \neq 0$. Sie sind infrarotaktiv. Eine Übersicht über die niedrigst liegenden, experimentell bestimmten Vibrationsterme gibt Abb. 12.8.

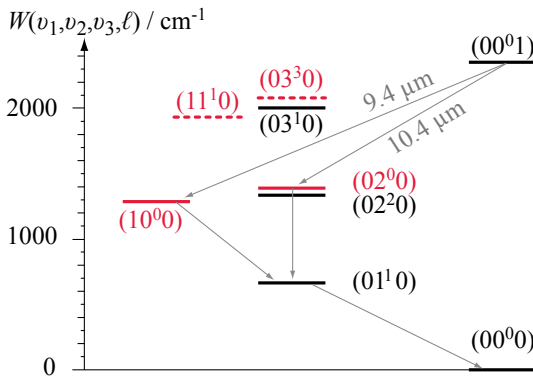


Abb. 12.8. Vibrationsterme des CO_2 . Durch rote, volle bzw. gestrichelte Linien sind zwei Fermi-Paare gekennzeichnet (s. Text). Graue Pfeile deuten IR-aktive Übergänge an

Beim Vergleich der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung mit den obigen Überlegung zur Normalschwingungsanalyse fällt auf, dass mit $\omega_1 = \sqrt{k/m_B}$ und $\omega_3 = \sqrt{kM/m_A m_B}$ das Verhältnis $\omega_3/\omega_1 = 1.915$ sein sollte, während der experimentelle Wert bei 1.828 liegt. Der Grund hierfür ist eine nahezu Entartung der Zustände (10^00) und (02^00) bei sonst gleicher Symmetrie. Diese sogenannte *Fermi-Resonanz* bedingt eine Wechselwirkung der beiden Terme: die Zustände werden gemischt und die Terme stoßen sich ab, wie wir dies auch bei vermiedenen Kreuzungen erfahren haben. Ähnliches passiert auch zwischen den Zuständen (11^10) und (03^30) . Diese beiden Fermi-Paare sind in Abb. 12.8 rot markiert. Fermi-Resonanzen kommen in vielen Bereichen der Atom- und Molekülphysik vor.

Ebenfalls angedeutet sind in Abb. 12.8 einige Infrarotübergänge (graue Pfeile). Von besonderer Bedeutung sind die mit $9.4 \mu\text{m}$ und $10.4 \mu\text{m}$ gekennzeichneten.

neten Übergänge: dies sind die wichtigsten Laserübergänge im CO_2 -Laser, der u. a. von großer technischer Bedeutung ist. Wegen der eng liegenden Rotationslinien kann man CO_2 -Laser unter Einsatz verschiedener Isotope in einem Spektralbereich von $9.2\ \mu\text{m}$ bis über $11\ \mu\text{m}$ quasi kontinuierlich abstimmen. Die Infrarotspektren von CO_2 sind hervorragend dokumentiert (so in

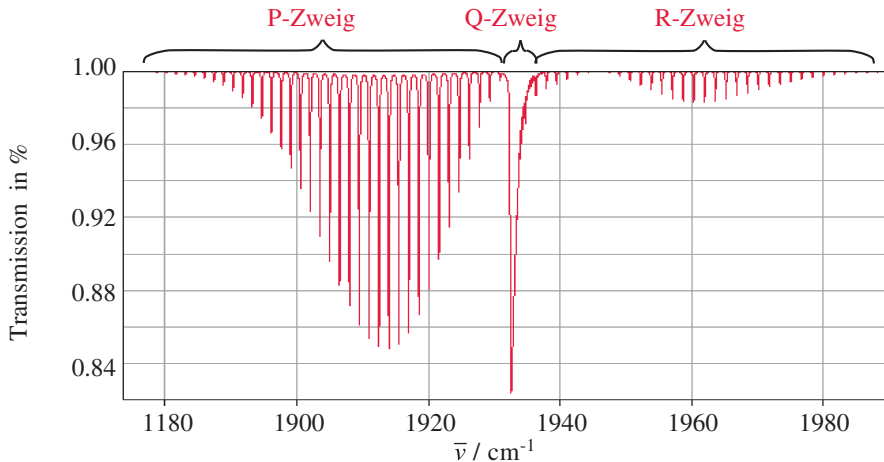


Abb. 12.9. Infrarotbanden des Schwingungsübergangs $(11^1_0) \leftarrow (00^0_0)$ im $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in einer Simulation von Tashkun und Perevalov (2008) bei 297°C , 1 atm und einer Absorptionslänge von 100 cm. Man beachte, dass für diesen senkrechten Übergang neben P - und R -Zweig auch ein Q -Zweig beobachtet wird

einer ganz dem CO_2 gewidmeten Datenbank von Tashkun und Perevalov, 2008). Wir zeigen in Abb. 12.9 als Beispiel ein simuliertes CO_2 Rotations-Schwingungsspektrum des (schwachen) Übergangs $(11^1_0) \leftarrow (00^0_0)$. Das Spektrum ist auch insofern interessant, als es hier neben dem P - und R -Zweig auch einen Q -Zweig gibt. Bei den zweiatomigen Molekülen (s. Kap. 11.4.4) hatten wir $\Delta N = 0$ ja aus Paritätsgründen ausgeschlossen. Nun ist CO_2 zwar auch ein lineares Molekül. Die Änderung des Dipolmoments mit der Schwingung, welche nach (11.72), (11.73), (11.74) und (11.75) ja den Schwingungsübergang bestimmt, liegt bei dieser Biegeschwingung aber senkrecht zur Molekülachse, sodass die Mittelung über $Y_{NM}^*(\Theta, \Phi)Y_{NM}(\Theta, \Phi)$ in diesem Falle nicht verschwindet und der Übergang erlaubt ist (sogenannter „senkrechter“ Übergang).

12.2.4 Nicht lineare, dreiatomige Moleküle AB_2

In diesem Fall gibt es $9 - 6 = 3$ Schwingungs-Moden Q_i . Wir diskutieren beispielhaft das Wassermolekül, H_2O . Auch hier liegt wieder eine kleine Ladungsverschiebung vor: Das Sauerstoffatom ist leicht negativ geladen, die beiden Wasserstoffatome leicht positiv. Die drei Schwingungsmoden sind in Abb.

12.10 illustriert. Für alle drei Moden gilt $\partial \mathbf{D}_\gamma / \partial Q_i|_0 \neq 0$. Sie sind also in-

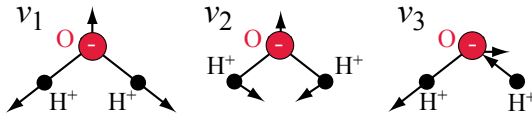


Abb. 12.10. Normalschwingungen von H_2O : Q_1 symmetrische Streckschwingung, Q_2 Biegeschwingung, Q_3 asymmetrische Streckschwingung

frarotaktiv, jedoch sind die Absorptionsquerschnitte für die drei Moden sehr unterschiedlich ($\sigma(\nu_1) : \sigma(\nu_2) : \sigma(\nu_3) \simeq 0.07 : 1.47 : 1.00$). Es leuchtet ein, dass die Änderung des Dipolmoments für die symmetrische Streckschwingung, ν_1 , am geringsten ist. Die Eigenfrequenzen für die drei wichtigsten Isotopologe im Vibrationsgrundzustand sind in Tabelle 12.1 zusammengestellt, und die Termlagen der niedrigsten Vibrationsniveaus sind in Abb. 12.11 abgebildet. Das Termschema lässt bereits ahnen, dass das gesamte Vibrationsspektrum

Tabelle 12.1. Eigenfrequenzen des Wassermoleküls im Grundzustand für die drei wichtigsten Isotopologe

	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}
$\text{H}_2 \text{ } ^{16}\text{O}$	3 657.053	1 594.746	3 755.929
$\text{HD } ^{16}\text{O}$	2 723.68	1 403.48	3 707.47
$\text{D}_2 \text{ } ^{16}\text{O}$	2 669.40	1 178.38	2 787.92

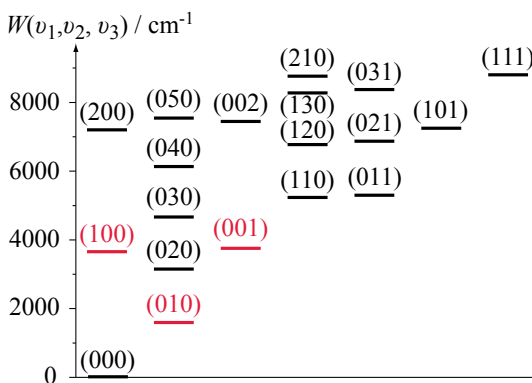


Abb. 12.11. Vibrationsterme des H_2O . Rote Linien markieren die drei Grundschwingungsterme, darüber sind die jeweiligen Harmonischen eingetragen. In den Spalten rechts sind beobachtete Kombinationsschwingungsterme dargestellt. Verwendet wurden spektroskopische Daten nach Tennyson et al. (2001)

des Wassermoleküls hoch kompliziert ist: die harmonische Näherung ist hier nur begrenzt anwendbar, und zahlreiche Obertonbanden werden beobachtet.

Wie bei den zweiatomigen Molekülen sind die Schwingungsanregungen jeweils von der Rotationsstruktur überlagert, die bei diesem asymmetrischen Rotor entsprechend der Diskussion in Abschn. 12.1.4 natürlich viel komplizierter ist als bei den zweiatomigen Molekülen. Die Kopplung von Vibration und Rotation, die Zentrifugalaufweitung usw. führen zu einer Vielzahl nicht trivial auswertbarer Absorptions- und Emissionslinien in einem Spektralbereich vom nahen Infraroten bei $1\,595\text{ cm}^{-1}$ ($6.3\,\mu\text{m}$) über das ganze sichtbare Gebiet hinweg ($12\,500$ bis $25\,000\text{ cm}^{-1}$) bis hin ins nahe UV-Gebiet. Inzwischen sind weit über $20\,000$ Vibrations-Rotationsübergänge hoch präzise vermessen und wohl analysiert (Tennyson et al., 2001). Wir zeigen in Abb. 12.12 einen kleinen Ausschnitt aus einem Fourier-Transformations-Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralgebiet, um die Komplexität der Spektren zu illustrieren. Auch als „Treibhausgas“ spielt das Wassermolekül eine wichtige Rolle, da es über das gesamte Spektrum der Sonne ein Vielzahl von signifikanten Absorptionsbanden besitzt (s. z.B. Bernath, 2002a).

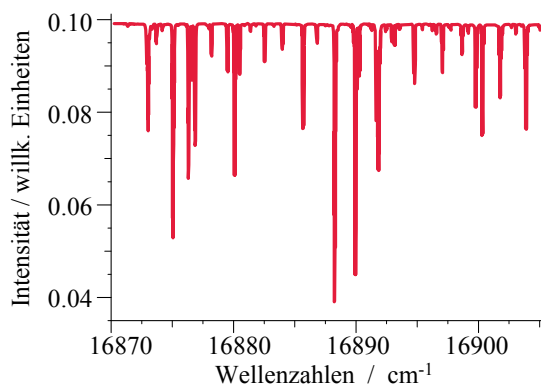


Abb. 12.12. Fourier-Transformations-Absorptionsspektrum bei Rotations-Vibrationsanregung von H_2^{16}O in einem kleinen Ausschnitt des sichtbaren Spektralgebiets nach Carleer et al. (1999). Es werden kombinierte Obertöne der Grundschwingungen mit entsprechender Rotationsstruktur beobachtet

12.2.5 Inversionsschwingung im Ammoniak

Tunnelaufspaltung

Das Ammoniak-Molekül hat eine pyramidale Struktur, wie in Abb. 12.13a skizziert. Der Bindungswinkel $\alpha = 106.67^\circ$ weicht nur leicht vom idealen Tetraeder ab, dessen Winkel 109.5° sind, der Bindungsabstand N-H ist $R_0 = 1.0137\text{ \AA}$. Der Gleichgewichtsabstand der Inversionskoordinate x ist $R_e = R_0 \sqrt{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) - \frac{1}{3} \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = 0.383\text{ \AA}$. NH_3 hat, wie in Abb. 12.13b illustriert, $3 \times 4 - 6 = 6$ Eigenschwingungen: die symmetrische Streckschwingung mit der Eigenfrequenz $\nu_1 = 3\,336.6\text{ cm}^{-1}$, die sogenannte *Regenschirm-* oder *Inversionsschwingung* mit $\nu_2 = 950\text{ cm}^{-1}$, sowie asymmetrische Streckschwingungen $\nu_3 = 3\,443.8\text{ cm}^{-1}$ und Biegeschwingungen $\nu_4 = 1\,626.8\text{ cm}^{-1}$. Die beiden letzteren sind je zweifach entartet.

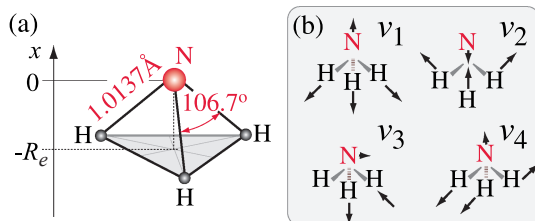


Abb. 12.13. NH₃: (a) Koordinatensystem: x ist der Abstand von der (H-H-H)-Ebene zum N-Atom, $R_e = 0.383$ Å der Gleichgewichtsabstand der Inversionsschwingung; (b) Normalschwingungen, ν_3 und ν_4 sind je zweifach entartet

Etwas näher wollen wir uns hier mit der wichtigen Regenschirmschwingung (*umbrella mode*) befassen. Das leicht negativ geladene N-Atom an der Spitze der Pyramide kann gegen die leicht positive geladene H₃-Ebene schwingen – wegen der Massenverhältnisse sollte man genauer sagen: die H-Atome schwingen gegen das (nahezu) ortsfeste N-Atom. Wie bei einem richtigen Regenschirm kann das Ammoniak-Molekül auch umklappen, d.h. in Abb. 12.13a kann das N-Atom auch unterhalb der H₃-Ebene liegen. Die Barriere für das Umklappen (Inversion) ist mit ca. 0.3 eV ($\simeq 2400$ cm⁻¹) etwa dreimal höher, als die Anregungsenergie der Regenschirmschwingung. Diese Inversion kann aber durch einen Tunnelprozess bereits im Vibrationsgrundzustand auftreten.

Wir untersuchen nun anhand eines eindimensionalen Modells die Auswirkung des Tunnelprozesses auf Wellenfunktionen und Energieeigenwerte. Dazu betrachten wir die Bewegung eines Teilchen mit der reduzierten Masse

$$\mu = 3m_H m_N / (3m_H + m_N)$$

in einem Potenzial mit Barriere. Nach Damburg und Propin (1972) benutzt man ein Modellpotenzial

$$V(x) = k (R_e^2 - x^2)^2 / (8R_e^2) \quad (12.35)$$

mit der Kraftkonstante $k = \mu\omega_2^2$ und den beiden Gleichgewichtslagen $x = \pm R_e$, das in Abb. 12.14a skizziert ist (gestrichelte rote Linie). Im Bereich des Vibrationsgrundzustands der ν_2 Mode ist $V(x)$ eine gute Näherung, gibt aber die Barrierrhöhe nicht richtig wieder. Wir haben daher $V(x)$ nach Augenmaß korrigiert (volle rote Linie).

Im klassischen Bild kann ein Teilchen der Energie $W < V_b$ die Barriere nicht überqueren. Die quantenmechanische Behandlung der Tunnelprozess erfolgt heute problemlos durch numerische Integration der eindimensionalen Schrödingergleichung entlang der Inversionskoordinate auf einer möglichst guten Potenzialhyperfläche. Die in Abb. 12.14a kommunizierten Termnagen entsprechen den experimentell bestimmten Werten, die theoretisch sehr genau reproduziert werden.

Zum physikalischen Verständnis des Tunnelprozesses und der daraus resultierenden Aufspaltungen ist es aber hilfreich, von den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators auszugehen. Im Vibrationsgrundzustand, wo die beiden Minima durch eine hohe Barriere getrennt sind, gehen wir zunächst davon

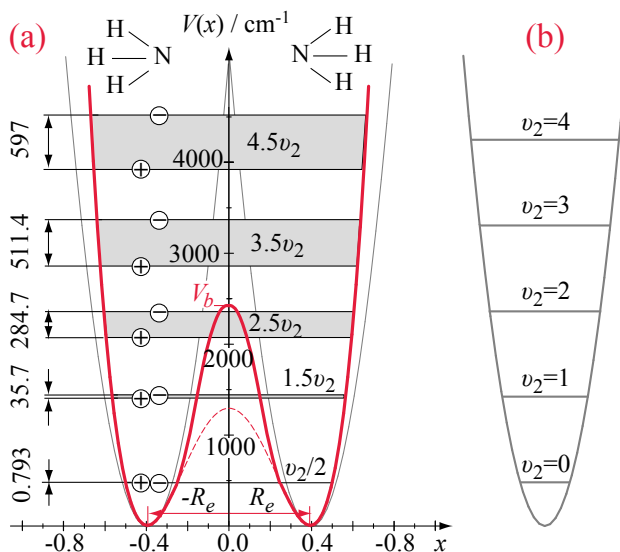


Abb. 12.14. Schnitt durch die NH_3 Hyperfläche in Richtung der Inversionsschwingung (rote Linien) und entsprechende harmonische Näherung (grau). Die Term-lagen für die ν_2 -Mode sind durch horizontale Linien angedeutet – (a) korrekte Werte unter Berücksichtigung der Tunnelaufspaltung, (b) harmonische Näherung

aus, dass die Schwingung ganz im linken oder ganz im rechten Potenzialminimum stattfindet. Angepasste harmonische Potenziale nach Abb. 12.14b sind als graue Linien in Abb. 12.14a angedeutet. In dieser nullten Näherung sind die Eigenfunktionen nach Tabelle 11.1 auf S. 11 z.B. für den Grundzustand

$$\langle x | v_2^l \rangle = \varphi_l(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{\mu\omega_2}{2\hbar}(x+R_e)^2} \quad \text{und}$$

$$\langle x | v_2^r \rangle = \varphi_r(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{\mu\omega_2}{2\hbar}(x-R_e)^2},$$

je nachdem ob sich das Molekül in der Nähe des linken oder rechten Minimums befindet. Die entsprechenden Energielagen des harmonischen Oszillators sind in Abb. 12.14b aufgetragen und durch die Vibrationsquantenzahl $v_2 = 0, 1, \dots$ charakterisiert. Jeder Term ist entsprechend den beiden möglichen Lagen zweifach entartet.

Nun sind die beiden Lagen aber physikalisch völlig äquivalent, wir können sie gar nicht unterscheiden und müssen die Zustände daher symmetrisieren oder antisymmetrisieren – ganz analog etwa zu den elektronischen Eigenfunktionen des H_2^+ -Moleküls (s. Kap. 11.5.2). Anders ausgedrückt: Das Potenzial $V(x)$ hat gerade Symmetrie, d.h. der Paritätsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ und der Hamilton-Operator \hat{H} des Systems vertauschen: $[\hat{H}, \hat{\mathcal{P}}] = 0$. Wir definieren gemeinsame Eigenzustände durch symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen:

$$|v_2^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v_2^r\rangle + |v_2^l\rangle] \quad \text{und} \quad |v_2^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v_2^r\rangle - |v_2^l\rangle]$$

Für den Vibrationsgrundzustand $|v_2^\pm = 0\rangle$ sind die zugehörigen Wellenfunktionen $\varphi_+(x)$ und $\varphi_-(x)$ in Abb. 12.15 skizziert.

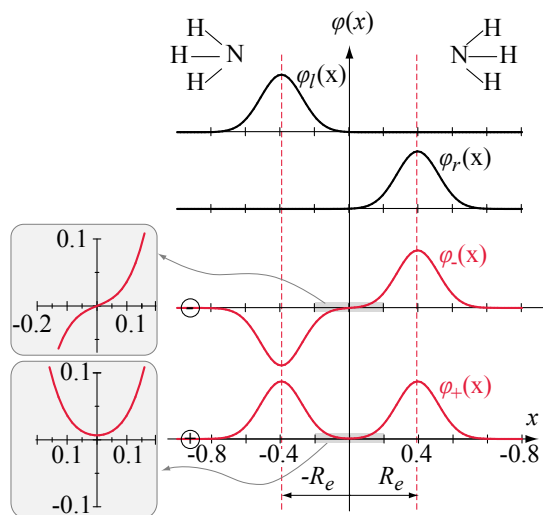


Abb. 12.15. Realistische Konstruktion der Symmetrieangepassten Grundzustandswellenfunktionen für das Doppelminimumspotenzial des NH_3 . Oben die beiden lokalisierten Funktionen, $\varphi_l(x)$ und $\varphi_r(x)$ (schwarze Linien), unten die symmetrischen und antisymmetrischen, $\varphi_+(x)$ bzw. $\varphi_-(x)$ (rote Linien). Links ein vergrößerter Ausschnitt aus dem klassisch verbotenen Bereich um $x = 0$ herum

Störungstheoretisch führt dieser Ansatz zur Aufhebung der Entartung. Die Energien $W_{v_2^+}$ und $W_{v_2^-}$ für die entsprechenden Eigenzustände $|v_2^+\rangle$ und $|v_2^-\rangle$ findet man, indem man die Diagonalmatrixelemente der Abweichung des Inversionspotenzials $V(x)$ von den beiden isolierten harmonischen Oszillatorpotenzialen berechnet. Wir wollen das nicht im Einzelnen ausführen, stellen aber fest, dass die symmetrische Eigenfunktion $\varphi_+(x)$ im Bereich der Barriere (kleinere potenzielle Energie) eine größere Wahrscheinlichkeitsamplitude hat als die antisymmetrische $\varphi_-(x)$. Daher werden die Energien der symmetrischen Zustände tiefer liegen als die der antisymmetrischen, wie dies in Abb. 12.14a dargestellt ist. Da die Wahrscheinlichkeitsamplitude im Bereich der Barriere um so größer ist, je näher die Energie W_{v_2} an die Barriere kommt, werden die höher liegenden Zustände stärker aufgespalten sein. Dieser Trend setzt sich natürlich oberhalb der Barriere fort. Für den Grundzustand entspricht die Aufspaltung einer Frequenzdifferenz der beiden Moden von $(W_{0-} - W_{0+})/h = \Delta\omega_0/2\pi = 23.870 \text{ GHz}$.

Zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion

Nun kann man natürlich die Frage stellen: wie schnell tunnelt das Molekül? Nehmen wir also an, zum Zeitpunkt $t = 0$ hätten wir das Molekül in einem der beiden Minima präpariert, sagen wir im rechten. Sein Zustand sei also:

$$|\varphi(t=0)\rangle \equiv |v_2^r\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v_2^+\rangle + |v_2^-\rangle]$$

Die zeitliche Entwicklung des so präparierten Zustands ist gegeben durch:

$$|\varphi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-iW_{0+}t/\hbar} |v_2^+\rangle + e^{-iW_{0-}t/\hbar} |v_2^-\rangle \right]$$

Nach kurzer Rechnung findet man für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\varphi(x, t)|^2 = \cos^2(\Delta\omega_0 t/2) |\varphi_r(x)|^2 + \sin^2(\Delta\omega_0 t/2) |\varphi_l(x)|^2$$

Dies ergibt folgendes Bild: Zur Zeit $t = 0$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im rechten Potenzialtopf konzentriert. Nach der Zeit $t = \pi/(2\Delta\omega_0)$ haben wir eine Gleichverteilung, und zur Zeit $t = \pi/\Delta\omega_0$ ist die Dichte in den linken Potenzialtopf „getunnelt“. Danach kehrt sich der Prozess um, und nach $t = 2\pi/\Delta\omega_0$ ist der Ausgangszustand wieder erreicht. Die Wasserstoffatome des Ammoniak-Moleküls oszillieren mit der Frequenz $\Delta\nu = \Delta\omega_0/2\pi = 23.870\text{ GHz}$ (also in 42 ps) von einer zur anderen Seite des Stickstoffatoms. Daher wird $\Delta\omega_0/2\pi$ *Inversionsfrequenz* genannt und entspricht genau der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen φ_{0-} und φ_{0+} .

Da die Wellenfunktionen $\varphi_{v_2^+}$ und $\varphi_{v_2^-}$ unterschiedliche Parität haben, sind zwischen den beiden Zuständen elektrische Dipolübergänge erlaubt. Für den untersten Zustand liegen dieser Übergänge bei Ammoniak im Millimeterwellen-Bereich mit $\Delta\nu = 23.87\text{ GHz}$ ($\lambda = 12.56\text{ mm}$; $\bar{\nu} = 0.796\text{ cm}^{-1}$).

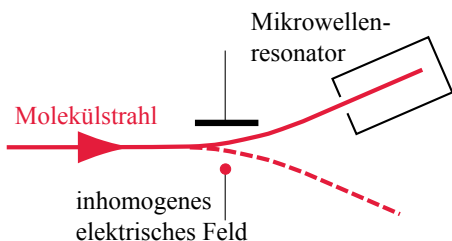


Abb. 12.16. Schema des NH_3 Maser-aufbaus. Durch ein elektrostatisches Feld werden die beiden Zustände φ_{0+} und φ_{0-} unterschiedlich abgelenkt und können so getrennt werden, sodass im Resonator eine Besetzungsinversion entsteht

Am Beispiel der Inversionsschwingung im Ammoniak konnte Townes (Gordon et al., 1955) erstmal demonstrieren, dass eine Verstärkung von elektromagnetischer Strahlung durch stimulierte Emission möglich ist. Dieser Maser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) ist der Vorgänger des Lasers. Voraussetzung für stimulierte Emission ist stets die höhere Besetzung eines energetisch höher liegenden Zustands, eine sogenannte *Besetzungsinversion*. Dies ist ein Zustand, der im thermischen Gleichgewicht nicht erreicht werden kann. Da die Übergangsenergie $\hbar\Delta\omega_0 \ll kT$ ist, sind beide Zustände φ_{0+} und φ_{0-} bei Raumtemperatur nahezu gleichbesetzt.

Man kann die beiden Zustände aber in einem Molekülstrahl mit Hilfe eines *inhomogenen elektrischen Felds* (Stark-Effekt) *räumlich* trennen, wie dies in Abb. 12.16 sehr schematisch skizziert ist. Das Verfahren basiert darauf, dass die beiden Zustände ein entgegengesetztes, permanentes Dipolmoment

besitzen, und sich so im inhomogenen elektrischen Feld trennen lassen (*analog* zu dem in Kap. 1.13, Band 1 behandelten Stern-Gerlach Effekt für den *Elektronenspin in Magnetfeldern*). Die im energetisch höher liegende Zustand φ_{0-} befindlichen Moleküle im Strahl werden auf diese Weise in einen Mikrowellenresonator gelenkt. Dieser ist auf die Inversionsfrequenz abgestimmt und erlaubt es, die Verstärkung entsprechender Mikrowellen nachzuweisen.

12.3 Symmetrien

Das Verständnis des Aufbaus kleiner Moleküle vereinfacht sich beträchtlich, wenn man ihre Symmetrieeigenschaften berücksichtigt. Mit Hilfe der (mathematischen) Gruppentheorie lassen sich Anzahl und Eigenschaften von Normalschwingungen und Molekülorbitalen auch für komplexere Moleküle relativ leicht ableiten. Vor allem sind Symmetriebetrachtungen für die Spektroskopie mehratomiger Moleküle und die Bestimmung von erlaubten und verbotenen Übergängen von zentraler Bedeutung. Eine leicht verständliche Einführung in die Anwendung der Gruppentheorie in der Molekülphysik gibt Engelke (1996), sehr umfassend ist die Darstellung in Bunker und Jensen (2006). Viele weitere Lehrbücher aber auch Webseiten (z.B. Goss, 2009; Wikipedia contributors, 2009, 2010; Vanovschi, 2008) widmen sich den Molekülsymmetrien und ihren Anwendungen sehr ausführlich. Wir kommunizieren daher hier lediglich einige Grundbegriffe, die z.T. später wieder benutzt werden. Eine vertiefte Behandlung würde den Rahmen dieses Lehrbuchs sprengen.

12.3.1 Symmetrieeoperationen

Symmetrieeoperationen in der Molekülphysik sind lineare Transformationen eines Moleküls im Raum. Sie überführen äquivalente Atome ineinander und das Molekül insgesamt in eine von der Ausgangslage ununterscheidbare Geometrie. Man definiert acht Operation:

- \hat{E} Identität bzw. Drehung um 360°
- \hat{C}_n Drehung bezüglich einer Symmetrieachse um den Winkel $2\pi/n$ mit $n = 2, 3, \dots$ Es gilt $\hat{C}_n^n = \hat{E}$
- $\hat{\sigma}$ Spiegelung an einer Ebene; es gilt $\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma} = \hat{\sigma}^2 = \hat{E}$
- $\hat{\sigma}_h$ spezielle Spiegelung an einer horizontalen Ebene senkrecht zur Hauptsymmetrieachse (Achse mit dem höchsten n)
- $\hat{\sigma}_v$ spezielle Spiegelung an einer vertikalen Ebene, welche die Hauptsymmetrieachse enthält
- $\hat{\sigma}_d$ einen spezieller Fall von $\hat{\sigma}_v$, bei dem die vertikale Ebene die zwei Symmetrieachsen senkrecht zur Hauptsymmetrieachse halbiert
- \hat{i} Inversion oder Punktspiegelung am Ursprung
- \hat{S}_n Drehspiegelung oder unechte Rotation: eine Rotation um $2\pi/n$ mit nachfolgender Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse, also $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$. Es gilt $\hat{S}_2 = \hat{i}$ sowie $\hat{i} \hat{\sigma}_h = \hat{C}_2$ und $\hat{i} \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_h$

12.3.2 Punktgruppen

Die genannten Symmetrieeoperationen lassen sich zu Gruppen im mathematischen Sinne zusammenfassen. Sie werden *Punktgruppen* genannt, da die Gesamtheit aller Symmetrieeoperationen mindestens einen Punkt im Raum invariant lässt. Nach Schönflies unterscheidet man die nachstehend aufgeführten

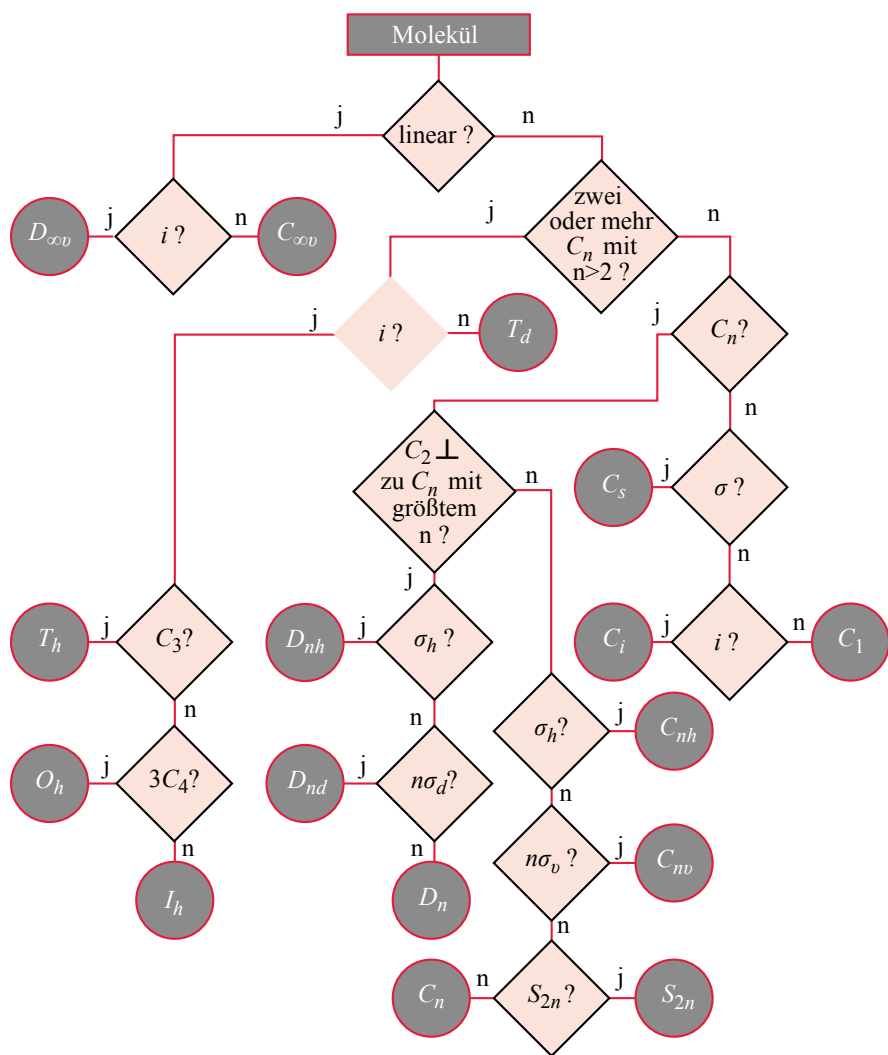


Abb. 12.17. Entscheidungsbaum zur Bestimmung der Molekülsymmetrien in der Nomenklatur nach Schönflies

Punktgruppen, die man – wie in Abb. 12.17 illustriert – auf eindeutige Weise den Symmetrieeigenschaften eines Moleküls zuordnen kann.

Gruppen niedriger Symmetrie

- C_1 diese triviale Gruppe enthält alle Moleküle, die überhaupt keine Symmetrie haben; z.B. CHFCIBr)
- $C_i = S_2$ enthält als Symmetrieoperation nur die Inversion \hat{i} ; z.B. $\text{anti-C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$
- C_s nur eine Spiegelebene $\hat{\sigma}$; z.B. ONCl

Drehgruppen

- C_n nur Rotation um einen Winkel $2\pi/n$ um eine Achse; z.B. hat H_2O_2 ($\text{Wasserstoffperoxid}$) C_2 -Symmetrie
- C_{nh} Rotation um $2\pi/n$ sowie Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Rotationsachse, $\hat{\sigma}_h$; z.B. gehört B(OH)_3 zur C_{3h} -Gruppe
- C_{nv} Rotation um $2\pi/n$ sowie n -Spiegelungen an Ebenen parallel zur Rotationsachse, $\hat{\sigma}_v$; z.B. hat H_2O (Wasser) C_{2v} - und NH_3 (Ammoniak) C_{3v} -Symmetrie

Spezielle Punktgruppen

- $C_{\infty v}$ lineare Moleküle ohne Inversionszentrum, z.B. HCl , N_2O
- $D_{\infty h}$ lineare Moleküle mit Inversionszentrum, z.B. H_2 , CO_2

Drehspiegelgruppen

- S_n nur Symmetrieoperationen \hat{S}_n . Man beachte: S_2 entspricht C_i , und falls n ungerade ist, entspricht $S_n = C_{nh}$. Nur die Gruppen S_4 , S_6 , S_8 , ... haben ihre eigene Berechtigung; z.B. gehört $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$ zu S_4

Diädergruppen

- D_n eine \hat{C}_n -Achse (Hauptachse) und n \hat{C}_2 -Achsen senkrecht zur Hauptachse
- D_{nh} wie D_n , zusätzlich eine Spiegelebene $\hat{\sigma}_h$ senkrecht zur Hauptachse; z.B. gehört C_2H_4 (Äthen) zur Gruppe D_{2h} und C_6H_6 (Benzol , der einfachste aromatische Ring) zur Gruppe D_{6h}
- D_{nd} wie D_n , zusätzlich n Spiegelebenen $\hat{\sigma}_d$ parallel zur Hauptachse; z.B. hat C_2H_6 (Äthan) D_{3d} -Symmetrie

Tetraedergruppe

- T Gruppe der echten Tetraederrotationen: \hat{E} , $4\hat{C}_3$, $4\hat{C}_3^2$, (Achsen von Ecke zu Flächenmitte), $3\hat{C}_2$ (Achsen von Seitenmitte zu Seitenmitte), also insgesamt 12 Symmetrieelemente
- T_d wie T und zusätzlich noch die Operationen, die sich durch Ebenenspiegelungen (Multiplikation mit $\hat{\sigma}_d$) ergeben, also 24 Symmetrieelemente z.B. CH_4
- T_h wie T und zusätzlich noch die Operationen, die sich durch Drehspiegelung (Multiplikation mit \hat{i}) ergeben, also ebenfalls 24 Symmetrieelemente, z.B. $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$

Oktaedergruppe

- O Gruppe der echten Würfelrotationen: \hat{E} , $8\hat{C}_3$ (Achsen sind die Würfel-diagonalen) $3\hat{C}_2$ und $6\hat{C}_4$ (Achsen von Flächenmitte zu Flächenmitte), $6\hat{C}_2'$ (Achsen von Seitenmitte zu Seitenmitte), somit 24 Symmetrieelemente
- O_h vollständige Oktaedersymmetriegruppe: O und zusätzlich noch die Operationen, die sich durch Drehspiegelungen (Multiplikation mit \hat{i}) ergeben, also 48 Symmetrieelemente, z.B. SF_6

Ikosaedergruppe

Die Ikosaedergruppe umfasst:

- den echten *Ikosaeder* bestehend aus 20 kongruenten, gleichseitigen Dreiecken mit 30 Kanten und 12 Ecken,
- den Dodekaeder bestehend aus 12 kongruenten, gleichseitigen Fünfecken, 30 gleichlangen Kanten und 20 Ecken und
- den abgestumpften Ikosaeder („truncated icosahedron“, deutscher Fußball), bestehend aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken. Man kann ihn sich entstanden denken aus einem echten Ikosaeder, dessen 12 Ecken zu Fünfecken abgeflacht wurden. Er hat die volle Symmetrie des Ikosaeders.

Bei den Symmetrien unterscheidet man:

- I Drehungen und Drehspiegelungen mit 60 Symmetrieelementen. Ein Beispiel ist das kleine Fulleren C_{20}
- I_h wie I und zusätzlich noch die Operationen, die sich durch Multiplikation mit \hat{i} ergeben, also 120 Symmetrieelemente. Prominentestes Beispiel ist das Buckminster-Fulleren C_{60} .

12.3.3 Eigenzustände mehratomiger Moleküle

Aus der Atomphysik ist uns die volle, 3-dimensionale Rotationsgruppe vertraut ($O(3)$ bzw. $SO(3)$ genannt, je nachdem ob mit Inversion oder auf echte Rotationen beschränkt). Sie bestimmt das Drehimpulsverhalten der Atome.

Es liegt auf der Hand, dass bei mehratomigen Molekülen diese volle Freiheit der Rotationen den Symmetrioperationen der Punktgruppen weichen muss, wodurch die Beschreibung komplizierter wird – auch oder gerade weil alle oben beschriebenen Punktgruppen nur Untergruppen von $O(3)$ sind. Einen Vorgeschmack davon haben wir schon bei zweiatomigen Molekülen erhalten. Dort konnten wir aber die elektronischen Zustände noch auf übersichtliche Weise aus den Projektionen der Kugelflächenfunktion auf die Symmetriachse ableiten. Bei nichtlinearen drei- und mehratomigen Molekülen werden die Verhältnisse wesentlich komplexer. Die Symmetriegruppen helfen dabei, die Übersicht zu bewahren.

Jede Punktgruppe lässt sich nun durch einen Satz irreduzibler Repräsentationen Γ_i darstellen, die an die Stelle der Drehimpulszustände $|LM\rangle$ der Atomphysik treten. Letztere sind ja ihrerseits nichts anderes als irreduzible Darstellungen der vollen $O(3)$ -Drehgruppe. Seit den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts charakterisiert man nach Mulliken (Nobelpreis für Chemie, Mulliken, 1966) die Symmetrie der Zustände entsprechend einer Buchstaben- und Indizierungskonventionen, die in Tabelle 12.2 zusammengestellt ist.

Wie in der Atomphysik werden *elektronische Orbitale mit kleinen Buchstabe*, *Gesamtzustände mit großen Buchstaben* geschrieben. *Vibrationen werden meist durch Kleinbuchstaben charakterisiert*; dabei wird der Buchstabe t durch f ersetzt. Bei den Punktgruppen $\hat{C}_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$ behält man die Nomenklatur $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ von Kap. 11 bei. Die als Entartung gekennzeichnete Eigenschaft der Molekülzustände beschreibt die Zahl der Möglichkeiten, die gleichen Symmetrieeigenschaften durch unterschiedlicher Anordnung der Zustände im Raum zu generieren. Dies entspricht in der Atomphysik der $2L+1$ fachen Entartung der $|LM\rangle$ Drehimpulszustände durch unterschiedliche Projektionen M bezüglich der z -Achse. Die Buchstaben mit ihren Indizes treten also anstelle der Zustandsbezeichnungen ^{2S+1}L der Atomphysik ($^2S, ^1P$ etc.), wobei auch die Multiplizität $2S+1$ von Gesamtzuständen mit wohl definiertem S in bewährter Weise angegeben wird. Nach diesem Schema zur Bezeichnung von Zuständen, Orbitalen oder Normalschwingungen steht z.B. $^3A_{1g}$ für einen totalsymme-

Tabelle 12.2. Bezeichnung der irreduziblen Repräsentationen der 3D-Punktgruppen nach Mulliken. \hat{C}_n steht für Rotation um die Hauptachse, \hat{C}'_2 bzw. \hat{C}''_2 für Rotation um eine bzw. zwei zur Hauptachse senkrechte, zweizählige Achsen

Symbol Entartung Symmetrie			Indizierung		Symmetrie bezüglich				
					\hat{i}	$\hat{\sigma}_h$	\hat{C}'_2	\hat{C}''_2	$\hat{\sigma}_v$
A	1	+ bez. \hat{C}_n	g, u	tief	+, –				
B	1	– bez. \hat{C}_n	$', ''$	hoch	+, –				
E	2								
T	3		1, 2	tief	+, –				
G	4		3	tief	– –				
H	5		3	tief	keine –				

trischen Triplettzustand. Bei einer Elektronenkonfiguration $\{\dots(ne_{2g})^4\dots\}$ nummeriert die Quantenzahl n die unterschiedlichen Orbitale gleichen Charakters (analog zu den $n\ell$ in der Atomphysik), und speziell die e_{2g} -Orbitale sind gegenüber zwei Drehungen antisymmetrisch, bezüglich Inversion symmetrisch und hier mit $2 \times 2 = 4$ Elektronen gefüllt – was nach dem Pauli-Prinzip gerade dem Maximum für einen zweifach entarteten Zustand entspricht.

Jede (endliche) Punktgruppe besitzt nun N irreduzible Darstellungen Γ_i ($i = 1$ bis N), wobei N die Zahl der Symmetrioperationen dieser Gruppe ist. Wirkt eine bestimmte Symmetrioperation auf einen Molekülzustand, der durch eine solche irreduzible Darstellung Γ_i charakterisiert wird, so führt das zu einer linearen Transformation. Man kann diese z.B. in Form einer Matrix darstellen (bei den $|LM\rangle$ Zuständen geschah dies durch die Drehmatrizen). Die Spur dieser Matrix ist ein sogenannter *Charakter der Repräsentation*, also des Molekülzustands. Es zeigt sich, dass die irreduzible Repräsentation einer bestimmten Punktgruppe durch die Gesamtheit ihrer Charaktere in dieser Gruppe vollständig beschrieben wird. Die Charaktere für alle irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe fasst man in der sogenannte *Charaktertafel* zusammen. Für die einfacheren Gruppen und Symmetrioperationen geben die Charaktere $+1$ bzw. -1 jeweils an, ob der Zustand unter dieser Symmetrioperation sein Vorzeichen beibehält oder ändert. Bei den entarteten Zuständen erkennt man das Ergebnis nicht auf einen Blick, da hierbei Linearkombinationen der verschiedenen entarteten Zustände transformiert werden.

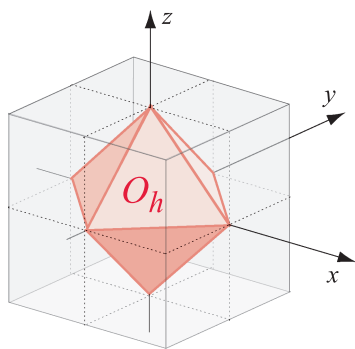


Abb. 12.18. Oktaeder in kubischer Umgebung

Hier wollen wir Charaktertafeln lediglich an einem etwas komplexeren Beispiel illustrieren: an der vollständigen Oktaedergruppe O_h . Sie spielt nicht nur in der Molekülphysik eine wichtige Rolle, sondern beschreibt z.B. auch die Struktur von Mischkristallen mit kubischem Gitter. Man denke sich, wie in Abb. 12.18 skizziert, ein zentrales Kation im Zentrum des Oktaeders positioniert, die Liganden an seinen 8-Ecken, d.h. im Zentrum der Würfelflächen. Die Charaktertafel der O_h -Gruppe, Tabelle 12.3, bildet eine 10×10 Matrix. Links oben steht die Bezeichnung der Punktgruppe, hier O_h , darunter in der

ersten Spalte die Mulliken-Symbole für die Repräsentationen Γ_i . In der ersten Reihe stehen die Symmetrioperationen der Gruppe (die Zahlen davor geben die jeweilige Anzahl unterschiedlicher Drehungen bzw. Spiegelungen an). Hauptinhalt der Charaktertafeln sind die Charaktere der irreduziblen Darstellungen (d.h. der durch sie beschriebenen Molekülzustände). Die Charaktere in der zweiten Spalte, welche sich auf den Einheitsoperator beziehen, geben die Entartung der Repräsentationen an. Die Repräsentation A_{1g} in der ersten Reihe steht für eine totalsymmetrische Wellenfunktion, deren Charaktere alle $+1$ sind. Die beiden zusätzlichen, letzten Spalten deuten außerdem an,

Tabelle 12.3. Charaktertafel der O_h Punktgruppe

O_h	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}'_2$	\hat{i}	$6\hat{S}_4$	$8\hat{S}_6$	$3\hat{\sigma}_h$	$3\hat{\sigma}_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

wie sich die Kartesischen Basisvektoren (x, y, z) , die entsprechenden Rotationen (R_x, R_y, R_z) und die in x, y, z bilinearen bzw. quadratischen Funktionen bei diesen Transformationen verhalten: sie werden den irreduziblen Repräsentationen zugeordnet, welche sich auf gleiche Weise transformieren. Aus der Zuordnung von x, y, z liest man zugleich die irreduzible Repräsentation des Dipoloperators ab: für die O_h -Gruppe ist dies nach Tabelle 12.3 offensichtlich T_{1u} . Diese Zuordnung wird sich in Kap. 15.4.2 als entscheidend bei der Diskussion von dipolinduzierten Übergängen erweisen.

Das prominenteste Molekülbeispiel für diese Gruppe ist das Schwefelhexafluorid, SF_6 , bei welchem sechswertiger Schwefel jeweils ein Fluoratom bindet. Das Schwefelatom im Zentrum hat den gleichen Abstand $R_0(\text{SF}) = 0.156 \text{ nm}$ von allen 6 Fluoratomen in den Ecken des Oktaeders. Die totalsymmetrische Streckschwingung (gleiche Verlängerung bzw. Verkürzung aller S-F Abstände) hat eine Eigenfrequenz $\omega_e = 769 \text{ cm}^{-1}$ (ähnlich wie Cl_2). Ganz selbstverständlich ist eine solche Geometrie nicht, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden. Sie basiert hier auf den voll gefüllten Orbitalen. Die atomare Elektronenkonfiguration für die Valenzelektronen von S ist $3s^2 3p^4$, die Elektronenkonfiguration (s. z.B. Tachikawa, 2002) des oktohedralen SF_6 ist $(1t_{2u})^6 (5t_{1u})^6 (1t_{2g})^6$, insgesamt ein ${}^1A_{1g}$ Zustand. Neben den 6 Valenzelektronen des Schwefels tragen also noch jeweils zwei Elektronen der Fluoratome ($2s^2 2p^5$) zu den insgesamt 16 Bindungen bei. Das SF_6 wird technisch u.a. als Elektronenquencher eingesetzt, weil es ein zusätzliches Elektron binden kann (Elektronenaffinität zwischen 0.4 und 1.5 eV). Dieses füllt dann ein $6a_{1g}$ -Orbital, das negative Ion SF_6^- behält die oktaedrische Struktur, wird aber etwas aufgeweitet ($R_0(\text{SF}) = 0.1732 \text{ nm}$), und ${}^2A_{1g}$ beschreibt den Gesamtzustand.

In Abschn. 12.4.1 werden wir die sehr häufig anzutreffende Punktgruppe \hat{C}_{2v} am Beispiel des H_2O -Moleküls etwas näher kennen lernen, bei der Behandlung des Benzols in Abschn. 12.6 werden die Orbitale im Rahmen der D_{6h} -Gruppe zu klassifizieren sein, und in Kap. 15.6.2 wird uns D_{3h} im Zusam-

menhang mit der interessanten Spektroskopie des Na_3 begegnen. Die Charaktertafeln aller in der Molekülphysik relevanten Symmetriegruppen sind z.B. in den zu Eingang dieses Abschnitts genannten Büchern und Internetseiten gut dokumentiert. Dort findet man auch weitere nützliche Informationen: Korrelationstabellen erlauben beim Wechsel von einer zur anderen Symmetriegruppe (z.B. bei Erniedrigung der Symmetrie durch Verzerrung der Kernanordnung) die Zuordnung der irreduziblen Darstellungen in einer Symmetriegruppe zu der in einer anderen. Produkttabellen geben Übersicht über die Verknüpfung verschiedener Symmetrieeoperationen (Repräsentationsprodukte) sowie über Dipol-erlaubte bzw. -verbotene Übergänge (Übergangsprodukte).

12.3.4 Jahn-Teller-Effekt

Im Kontext dieser Symmetriebetrachtungen sei auf einen wichtigen, bereits 1937 von Hermann Arthur Jahn und Edward Teller (JT) behandelten Effekt (JTE) hingewiesen. Das JT-Theorem besagt:

Die Kernkonfiguration jedes nicht-linearen (mehr als zweiatomigen) Molekülsystems in einem entarteten elektronischen Zustand ist instabil in Bezug auf Kernbewegungen, welche die Symmetrie erniedrigen und die Entartung aufheben.

Das bedeutet im Prinzip, dass Potenzialhyperflächen von mehratomigen Molekülen im Minimum nicht entartet sein können. Aus heutiger Sicht ist das JT-Theorem etwas unklar, wenn nicht sogar unkorrekt formuliert. Der wesentliche Punkt ist, dass eine elektronische Entartung von Potenzialhyperflächen, die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bestimmt wurde, zu einer Kopplung zwischen Kernkoordinaten und elektronischen Koordinaten führt (sogenannte *vibronische Kopplung*), die einer gesonderten Behandlung bedarf. Die Literatur hierzu ist umfangreich (s. z.B. Bersuker, 2001, und Zitate dort), und wir beschränken uns hier auf eine kurze, einführende Skizze.

Der JTE ist von sehr grundsätzlicher Bedeutung, macht er doch die Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung deutlich. Schon 1934 hatte R. Renner die Situation für lineare, dreiatomige Moleküle untersucht und fand, dass entartete elektronische Zustände bei der Biegeschwingungen aufspalten (heute spricht man vom Renner-Teller-Effekt, RTE). Ein verwandtes Verhalten hatten wir bereits bei zweiatomigen Molekülen als vermiedene Kreuzungen der Potenzialkurven von Zuständen gleicher Symmetrie kennengelernt. Bei mehr als einem Freiheitsgrad sind solche Kreuzungen auf Flächen reduzierter Dimensionalität allerdings möglich. So können sich bei zwei relevanten Freiheitsgraden die entsprechenden Potenzialhyperflächen in einem Punkt schneiden. Das führt zu sogenannten *konischen Durchschneidungen*, die uns später, auch in Band 3, noch öfter begegnen werden. Diese entsprechen aber eben keinem Minimum adiabatischer Potenzialflächen, sondern sind bezüglich der Kernkoordinaten instabil, wie es das JT-Theorem fordert. Solche vibronischen Kopplungen spielen auch dann eine Rolle, wenn elektronische Zustände zwar

nicht entartet sind, aber sehr dicht beieinander liegen. Man spricht dann vom *Pseudo-Jahn-Teller-Effekt* (*PJTE*). Allen drei Effekten (RTE, JTE und PJTE) gemeinsam sind die vibronischen JT-Kopplungen, welche die Born-Oppenheimer-Näherung ergänzungsbedürftig machen.

Häufig wird der Jahn-Teller-Effekt anhand der Stauchung bzw. Streckung von Molekülkomplexen mit gleichseitiger Oktaeder Geometrie O_h erläutert (s. Abschn. 12.3.3). Diese können bei Verbindungen von Metallatomen auftreten, die mehrere d -Elektronen besitzen, z.B. beim doppelt geladenen Kupferion (Cu^{2+} , Konfiguration $3d^9$), welches Komplexe vom Typ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ bildet. Um die Verhältnisse zu verstehen, ist es nützlich, sich an die Winkelabhängigkeit der d -Orbitale zu erinnern (Kap. 2 in Band 1). In der Atomphysik benutzt man in der Regel die komplexe Darstellung (Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses mit den Quantenzahlen L und M), gelegentlich auch die reelle, bei welcher L und $|M|$ gute Quantenzahlen sind, die man aus Tabelle 2.1 ableitet und üblicherweise mit d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} bezeichnet ($|M| = 0, 1, 1, 2$ und 2):

$$\begin{aligned} t_{2g} : \quad d_{xz} &= \frac{xz}{r^2} & d_{xy} &= \frac{xy}{r^2} & d_{yz} &= \frac{yz}{r^2} \\ d_{z^2} &= \frac{1}{2r^2} (3z^2 - r^2) & d_{x^2-y^2} &= \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{aligned} \quad (12.36)$$

Alternativ und für den oktaedrischen Fall symmetrieangepasst, kann man die beiden letzteren auch zusammenfassen als:

$$e_g : \quad (2d_{z^2} + d_{x^2-y^2}) / \sqrt{5} \quad \text{und} \quad (2d_{z^2} - d_{x^2-y^2}) / \sqrt{5} \quad (12.37)$$

So ergeben sich drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale, die in Abb. 12.19 skizziert sind.⁴

Elektronen in e_g -Orbitalen sind also kleeblattartig zu den 6 Liganden in den Ecken des Oktaeders hin ausgerichtet, während die t_{2g} -Orbitale (ebenfalls kleeblattartig) auf die 8 Kanten zeigen, also genau zwischen die Liganden. Geht man davon aus, dass die Liganden Anionen sind, so erwartet man für e_g -Elektronen eine stärkere Abstoßung als für t_{2g} -Elektronen. Daher spalten die im isotropen $O(3)$ -Raum entarteten fünf d -Niveaus auf in zwei höher liegende e_g - und drei tiefer liegende t_{2g} -Niveaus, wie in Abb. 12.20 links dargestellt.

Abbildung 12.20 illustriert darüber hinaus, wie im speziellen Fall eines Cu^{2+} -Ions im Zentrum die neun $3d$ -Elektronen auf die Orbitale zu verteilen sind (ein prominentes Beispiel ist der $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplex). Für das höher liegende, zweifach entartete e_g -Orbital sind dabei nur noch drei Elektronen verfügbar, wodurch sich ein Elektronenloch ergibt. Die drei Elektronen können also mit ihrer Spinausrichtung auf zwei energetisch völlig äquivalente Weisen die beiden Suborbitale füllen ($\uparrow\downarrow + \uparrow$ bzw. $\uparrow + \uparrow\downarrow$). Nach der Störungstheorie spalten solche Zustände in Anwesenheit eines geeigneten

⁴ Man beachte: O_h -Symmetrie (s. Tabelle 12.3) wird jeweils nur in Kombination der zwei e_g - bzw. drei t_{2g} -Orbitale realisiert. Mathematisch und zeichnerisch wird das etwas unübersichtlich, weshalb die Darstellung der Abb. 12.19 gewählt wurde.

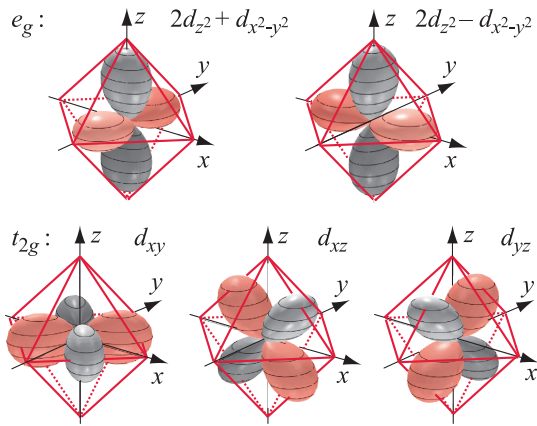


Abb. 12.19. Winkelanteil der fünf d -Orbitale in reeller, an die O_h -Symmetrie angepasster Darstellung. Aufgetragen sind die entsprechend dem Vorzeichen kolorierten Beträge der Wellenfunktionen

Wechselwirkungspotenzials auf (hier die molekulare Umgebung). Im vorliegenden Fall geht die O_h -Symmetrie durch Stauchung oder Streckung des Oktaeders (je nach chemischer Umgebung) in D_{4h} über, wie in Abb. 12.20 rechts skizziert. Dabei korrelieren die e_g -Orbitale mit a_{1g} und b_{1g} und die t_{2g} -Orbitale mit b_{2g} und zwei entarteten e_g (jetzt bezüglich der D_{4h} -Gruppe). Bei der in Abb. 12.20 gezeigten Streckung liegt das a_{1g} -Orbital um δ_1 energetisch tiefer als b_{1g} , und e_g um δ_2 unter b_{2g} . Dabei gilt $\Delta \gg \delta_1 > \delta_2$. Bei einer Stauchung drehen sich die Orbitallagen gerade um.

Wir haben es hier also mit einer speziellen Ausprägung des JTE zu tun: Aufspaltung und Symmetrieveränderung bei entarteten Zuständen. Inter-

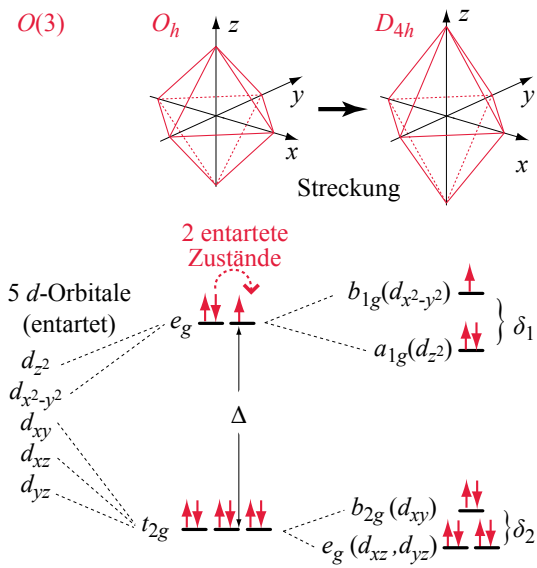


Abb. 12.20. Jahn-Teller-Effekt bei Verbindungen des Cu^{2+} (Elektronenkonfiguration $3d^9$). Würden die Orbitale e_g und t_{2g} der O_h -Gruppe (Mitte) mit diesen Elektronen gefüllt, so ergäbe sich eine Spinverteilung wie durch die kleinen roten Pfeile angedeutet. Drei Elektronen in den e_g -Orbitalen können aber auf zwei energetisch entartete Weisen untergebracht werden (angedeutet durch den gestrichelten Pfeilbogen). Daher kommt es zur Jahn-Teller-Aufspaltung mit Stauchung bzw. Streckung des Oktaeders (D_{4h} -Gruppe)

essanterweise zeigt der entsprechende Nickelkomplex $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ keine JT-Verschiebung: die Elektronenkonfiguration von Ni ist $3d^8$, sodass die e_g -Orbitale mit nur zwei Elektronen zu füllen sind. Das wiederum ist nur auf eine Weise möglich, folglich gibt es keine entarteten Zustände und somit auch keinen JTE.

Wir schließen diesen kurzen Exkurs zum Jahn-Teller-Effekt mit dem Hinweis, dass eine konsequente Behandlung der dabei auftretenden vibronischen Kopplung zwischen elektronischen und nuklearen Freiheitsgraden nicht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung möglich ist. Wie bereits in Kap. 11 erläutert und in den nachfolgenden Abschnitten weiter ausgeführt, berechnen die auf der BO-Näherung basierenden Standardmethoden der Quantenchemie die elektronische Struktur vielatomiger Moleküle bei festgehaltenen Kernkoordinaten. Die Kerndynamik spielt sich auf den so ermittelten adiabatischen Potenzialhyperflächen (APES, *adiabatic Potenzial energy surfaces*) ab. Dagegen können vibronische JT-Kopplungen nicht einfach als kleine Störungen behandelt werden, auch wenn die Kernbewegung selbst klein sein mag. Vielmehr werden die APES, welche ja die Schwingungsfrequenzen und ihre Anharmonizitäten bestimmen, selbst durch die vibronische Kopplung mit anderen elektronischen Zuständen kontrolliert (Bersuker, 2001). Wir werden in Kap. 15.6.2 und 17.4.3 auf vibronische Kopplungen noch ausführlich zurückkommen (dort auch *nicht adiabatische Kopplungen* genannt).

12.4 Elektronische Zustände dreiatomiger Moleküle

Bei zweiatomigen Molekülen haben wir gelernt, dass eine *Molekülbindung* dann zustande kommt, wenn hinreichend *viel Elektronendichte im Gebiet zwischen den Atomkernen* vorhanden ist, also ein möglichst großer Überlapp zwischen den Atomorbitalen besteht. Diese Bedingung gilt natürlich auch für mehratomige Moleküle und bestimmt deren Geometrie. Wir können also folgende **Bindungsregel** aufstellen:

Eine Bindung zwischen zwei Atomen tritt in der Richtung auf, in der die atomaren Wellenfunktionen, welche die Molekülorbitale bilden, sich am stärksten überlappen.

Im Folgenden werden wir also versuchen,

- aus bekannten atomaren bzw. molekularen Orbitalen Geometrien vorherzusagen oder
- aus beobachteten Geometrien auf die beteiligten Orbitale zu schließen.

12.4.1 Ein erstes Beispiel: H_2O

Wir beginnen mit diesem auf den ersten Blick scheinbar einfachen und eminent wichtigen Beispiel, an dem man eine Menge Grundsätzliches über mehratomige Moleküle lernen kann. Das Rotations- und Schwingungsspektrum des H_2O -

Moleküls hatten wir ja bereits in Abschn. 12.1.4 und 12.2.4 als außerordentlich komplex kennengelernt. In kondensierter Phase weist Wasser denn auch 63 Anomalien seiner physikalischen Eigenschaften auf, die letztlich eine Folge der molekularen Struktur und Dynamik sind. Für eine umfassende Faktensammlung über Wasser in seinen verschiedenen Aggregatzuständen verweisen wir auf die gut gepflegte und breit angelegte Web-Seite von Chaplin (2008). Hier nur folgendes Zitat zur weiteren Motivation: „Wasser ist der Hauptabsorber von Sonnenlicht. Die 13 000 Milliarden Tonnen Wasser in der Atmosphäre beseitigen etwa 70% der Strahlung, hauptsächlich im infraroten Spektralbereich, wo Wasser starke Absorptionsbanden zeigt. Wasser trägt wesentlich zum Treibhauseffekt bei, der sicher stellt, dass unser Planet bewohnbar ist. Es sorgt dabei auch für eine negative Rückkopplung durch Wolkenbildung, welche die globale Erwärmung dämpft“. Der Treibhauseffekt ist also keineswegs ein durchweg negatives Phänomen, wie man angesichts der aktuellen, öffentlichen Diskussion meinen könnte. Es kommt einfach auf die optimale Balance an, welche die Natur in unserer Atmosphäre eingestellt hat, und an welcher der Mensch möglichst wenig ändern sollte!

Zurück zum isolierten H_2O -Molekül. Koordinatendefinition, Geometrie und Symmetrie sind in Abb. 12.21 illustriert. Auch die Richtung des permanenten Dipolmoments (Vektor \mathcal{D}) des Wassermoleküls entlang der Symmetrieachse ist angedeutet. Mit $|\mathcal{D}| = 2.35 \text{ D} = 7.84 \times 10^{-30} \text{ C m} = 0.489 e_0 \text{ \AA}$ ist es recht groß (vergleiche Tabelle 11.2 auf S. 14), was seiner elektronischen Konfiguration geschuldet ist.

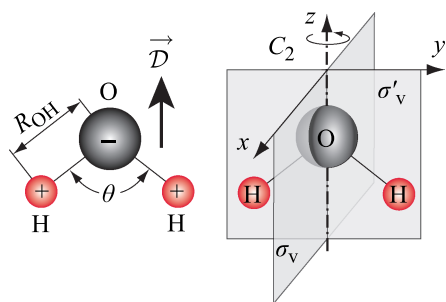


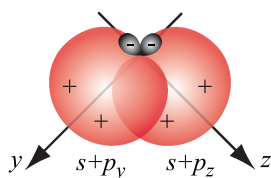
Abb. 12.21. Geometrie und Symmetrie beim H_2O -Molekül. Links die Definition der Molekülparameter, rechts die der Koordinaten und Symmetrioperationen der \hat{C}_{2v} Punktgruppe (in der Literatur findet man manchmal auch x und y vertauscht). \mathcal{D} deutet das permanente Dipolmoment des H_2O -Moleküls an

Wir nutzen die Gelegenheit, um unsere kleine Einführung in die Symmetriegruppen (Abschn. 12.3) etwas zu vertiefen. H_2O gehört zur *Punktgruppe* C_{2v} , deren Symmetrioperationen rechts in Abb. 12.21 angedeutet sind: eine Drehung um die zweizählige Molekülachse z , charakterisiert durch \hat{C}_2 , und je eine Spiegelung in Bezug auf die xz -Ebene und die yz -Ebene, charakterisiert durch $\hat{\sigma}_v(xz)$ bzw. $\hat{\sigma}_{v'}(yz)$. Tabelle 12.4 stellt die C_{2v} -Charaktertafel vor, die hier eine 4×4 Matrix ist, entsprechend den vier möglichen Symmetrioperationen einschließlich Einheitsoperator \hat{E} (erste Reihe). Die Benennung der irreduziblen Repräsentationen der Gruppe (erste Spalte), d.h.

Tabelle 12.4. Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} und Basisfunktionen

C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

der möglichen Gesamtzustände, Orbitale oder Schwingungen, folgt dem in Abschn. 12.3 erläuterten Schema. Die Zustände ändern entsprechend der Tabelle ihr Vorzeichen oder nicht, wenn die Symmetrioperationen auf sie angewandt werden. Die beiden letzten Spalten enthalten die sogenannten Basisfunktionen: das sind lineare bzw. quadratische Kombinationen von x, y, z oder auch die axialen Vektoren R_x, R_y und R_z in die jeweiligen Richtungen: polare wie axiale Vektoren ändern sich nicht unter der jeweiligen Drehung. Inversion dagegen ändert das Vorzeichen der polaren Vektoren, nicht aber das der axialen. Um die Bildung der molekularen Orbitale zu verstehen, erinnern wir uns daran, dass das Sauerstoffatom (s. Kap. 10 in Band 1) die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ hat. Die $1s$ - und $2s$ -Schale sind abgeschlossen und nehmen nicht bzw. nur wenig ($2s$) an der Bindung teil. Im Koordinatensystem nach Abb. 12.21 sind von den 4 Elektronen in der $2p$ -Schale zwei mit entgegengesetztem Spin im $2p_x$ -Zustand und je eines mit gleichem Spin im $2p_y$ - bzw. $2p_z$ -Zustand. Die beiden letzteren sind ungepaart und können daher mit je einem Wasserstoffatom im $1s$ -Orbital eine Bindung eingehen. Dies führt zu den in Abb. 12.22 gezeigten sp -Hybridorbitalen, wie wir sie schon in Kap. 11.7.3 beim LiH kennengelernt hatten. Die beiden hier maßgeblichen Orbitale kann man als $(1s + 2p_z)$ bzw. $(1s + 2p_y)$ schreiben. Im molekularen Koordinatensystem nach Abb. 12.21 entspräche dies nach Tabelle 12.4 einem a_1 -Orbital, was in dieser reinen Form zu einem Bindungswinkel von 90° führen würde. In der Tat trägt ein Orbital dieses Typs erheblich zur H_2O -Bindung bei. Allerdings ist das Schema doch sehr grob vereinfachend, denn wir haben z.B. den gleichen Ursprung für die $1s$ - und $2p$ -Orbitale angenommen. Experimentell beobachtet wird ein H-O-H Winkel von 104.474° , was die lediglich schematische Aussage von Abb. 12.22 unterstreicht. Wie bereits in Abschn. 12.1.4 berichtet, ist die experimentell bestimmte Bindungslänge $R_{OH} = 0.95718 \text{ \AA}$. Der Ursprung der H- $1s$ -Orbitale ist also deutlich verschieden von dem der O- $2p$ -Orbitale.

**Abb. 12.22.** Entstehung von zwei bindenden sp -Hybridorbitalen beim H_2O – sehr schematisch

Außerdem ist auch die Abstoßung der Protonen zu berücksichtigen, sowie die Beimischung weiterer Orbitale.

In Abb. 12.23 ist skizziert, wie die MOs aus den Atomorbitalen aufgebaut werden, wobei die MO-Bezeichnung a_1 , b_1 , b_2 auf die Elemente der Charaktertafel Tabelle 12.4 auf der vorherigen Seite Bezug nimmt. Schematisch zeigt Abb. 12.23 rechts auch, wie die Elektronendichteverteilung der besetzten Orbitale und einige unbesetzte Valenz-Orbitale aussieht. Die Energien W der besetzten Orbitale sind in Abb. 12.23 maßstäblich gezeichnet.⁵ Es ist interessant zu notieren, dass diese Bindungsenergien der Elektronen im freien Molekül näherungsweise auch in der flüssigen Phase gelten – wegen der sich um jedes Molekül herum bildenden Solvathülle sind sie lediglich um etwa 1.5 bis 2 eV kleiner (s. z. B. Winter et al., 2004, 2007). Die Bindungsenergien der

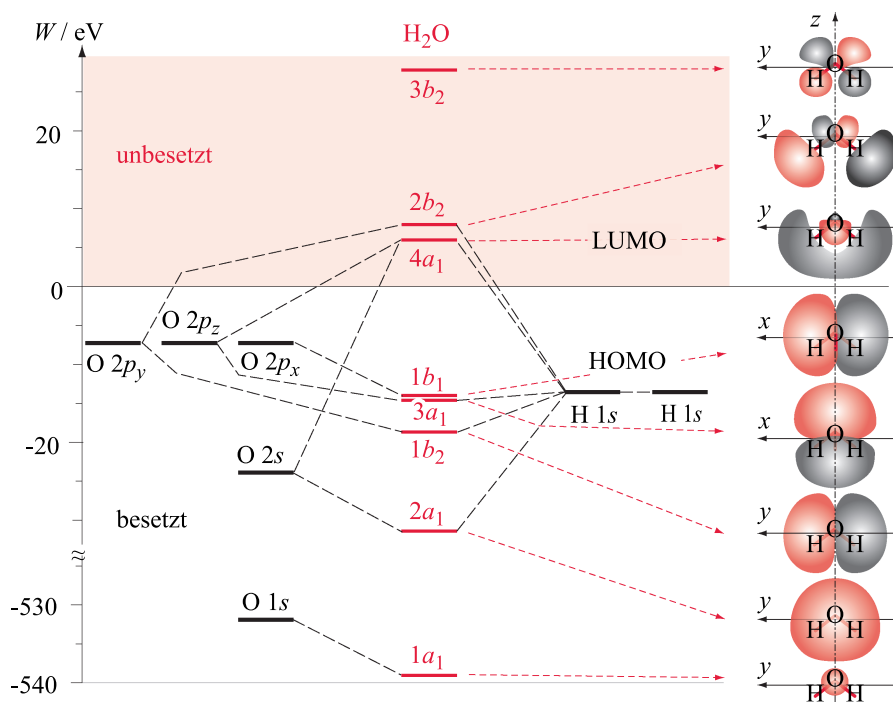


Abb. 12.23. Entstehung der tiefsten MOs des Wassermoleküls aus den AOs von O und H (*links*). Schematische Ladungsverteilung dieser MOs (C_{2v} -Geometrie) nach Chaplin (2008). Man beachte: für die $1b_1$ - und $3a_1$ -Orbitale ist die Papierebene die xz -Ebene, für alle anderen Orbitale aber die yz -Ebene

⁵ Aus Photoionisationsenergien in der Gasphase bestimmt wurden folgende Bindungsenergien $-W = 539.9$ eV ($1a_1$), 32.6 eV ($2a_1$), 18.8 eV ($1b_2$), 14.89 eV ($3a_1$) und 12.6 eV ($1b_1$). Nach Koopman's Theorem sollten diese Werte den Orbitalenergien entsprechen.

unbesetzten Hüllenorbitale werden in Hartree-Fock-Näherung angegeben.⁶

Die Konfiguration von H_2O im elektronischen Grundzustand ist demnach $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ in der Terminologie der Symmetriegruppe \hat{C}_{2v} . Alle Orbitale sind mit je zwei Elektronen besetzt, sind also spinabgesättigt. Nach der eingangs formulierten Bindungsregel sind die Orbitale $2a_1$, $1b_2$ und $3a_1$ bindend. Das innere Orbital $1a_1$ bleibt unbeteiligt. Das gilt aber auch für das Valenzorbital $1b_1$ (das HOMO), welches ebenfalls mit zwei Elektronen besetzt ist und mit den (spinabgesättigten) Orbitalen $(2p_x)^2$ des O-Atoms (p_x in der Geometrie von Abb. 12.21 auf S. 120) korreliert. In diesem simplen Modell bilden die $(1b_1)^2$ -Elektronen also ein „lone pair“ (s. auch Kap. 11.7.4). Detaillierte quantenchemische Rechnungen zeigen allerdings eine eher glatte Elektronendichteverteilung beim isolierten Wassermolekül und lassen das „lone pair“ nicht erkennen. Für die Eigenschaften des Wassermoleküls, vor allem auch für die Struktur des flüssigen Wassers, sind sie jedoch von erheblicher Bedeutung und ermöglichen z.B. eine tetraedrische Koordination des Wassermoleküls in Solvathüllen wie auch im flüssigen Wasser.

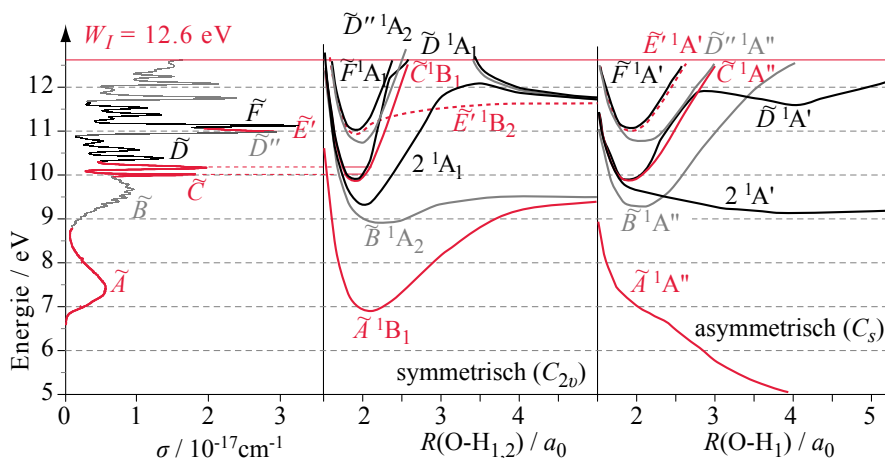


Abb. 12.24. Links: Photoabsorptionsspektrum des H_2O -Moleküls. Die Energie des Photons ist als Ordinate, der Absorptionsquerschnitt σ als Abszisse aufgetragen, um direkt mit den Energien der Potenzialdiagramme vergleichen zu können. Mitte: Schnitt durch die Potenzialfläche in \hat{C}_{2v} -Symmetrie (beide OH-Bindungen werden gestreckt). Rechts: \hat{C}_s -Symmetrie (nur eine OH-Bindung wird gestreckt). Die Potentiale sind nach Rechnungen von van Harreveldt und van Hemert (2000) gezeichnet. Wir haben die dort veröffentlichten Werte allerdings so skaliert, dass die experimentell beobachteten Spektren energetisch mit den Potenzialen übereinstimmen

⁶ nach Chaplin (2008): 6 eV ($4a_1$), 8 eV ($2b_2$) und 28 eV ($3b_2$).

Für die Spektroskopie des freien Wassermoleküls (in der Gasphase) muss man natürlich die Gesamtenergien kennen, die – wie wir schon von den Atomen wissen – ja nur mittelbar mit den Orbitalenergien zusammenhängen. Die elektronische Gesamtwellenfunktion ergibt sich wieder als Linearkombination der Produkte der Elektronenorbitale. Sie muss ebenfalls den Symmetriebeziehungen für die Punktgruppe \hat{C}_{2v} genügen und wird mit Großbuchstaben gekennzeichnet. Der Grundzustand des H_2O ist ein totalsymmetrischer $\tilde{X}^1\text{A}_1$ -Singulett-Zustand. Auch hier schreibt man links oben wieder die Multiplizität $(2S + 1)$, wobei S der Gesamtspin ist, und \tilde{X} ist – wie bei den zweiatomigen Molekülen – eine spektroskopische Abkürzung für den Grundzustand (die Tilde setzt man zur Unterscheidung von den zweiatomigen Molekülen).

Wenn man die elektronischen Struktur solcher mehratomigen Moleküle, insbesondere die angeregten Zustände verstehen will, muss man sich vergegenwärtigen, dass die elektronischen Energien $W_\gamma(\mathbf{R})$ jetzt von mehr als einem Parameter R abhängen. Man hat es nicht mehr mit Potenzialkurven sondern mit *Potenzialhyperflächen* zu tun, auf denen auch die Kernbewegung abläuft. Üblicherweise stellt man Potenzialflächen als Schnitte entlang einer relevanten Koordinate oder als zweidimensionale Höhenlinienbilder in zwei Koordinaten dar. Für das freie Wassermolekül zeigen wir in Abb. 12.24 links ein Absorptionsspektrum im UV- und VUV-Spektralbereich aus dem $\tilde{X}^1\text{A}_1$ -Grundzustand in die angeregten Zustände $\tilde{\text{A}}, \tilde{\text{B}}$ etc. Daneben – energetisch direkt vergleichbar – zeigt Abb. 12.24 zwei Beispiele für Schnitte durch die Potenzialhyperfläche des H_2O , welche die Komplexität des Problems veranschaulichen: in beiden Fällen ist das Potenzial entlang der R_{OH} -Koordinate gezeigt. Einmal jedoch (Mitte) bleibt die \hat{C}_{2v} -Symmetrie erhalten, d.h. beide OH-Bindungen werden symmetrisch aufgeweitet (Mitte), während im zweiten Falle (rechts) nur eine Bindung aufgeweitet wird, d.h. die Symmetrie wird gebrochen, und es bleibt nur noch die Reflexionssymmetrie $\hat{\sigma}_{v'}(zy)$ bezüglich der zy -Ebene. Wir lernen wieder ein Stückchen Gruppentheorie: Diese Punktgruppe \hat{C}_s hat nur zwei Elemente: A' , wenn das Vorzeichen unter Reflexion an der Molekülebene erhalten bleibt, und A'' , wenn es sich ändert. Der Vergleich mit der Charaktertafel für \hat{C}_{2v} (Tabelle 12.4 auf S. 121) zeigt, dass A_1 und B_2 bei der Symmetriebrechung in A' übergehen, A_2 und B_1 in A'' .

Wir sehen den dramatischen Unterschied zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckung: während im ersteren Falle der $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$ -Zustand gebunden zu sein scheint, offenbart die zweite Geometrie, dass er in Wahrheit rasch dissoziieren kann, denn in \hat{C}_s -Symmetrie ist $\tilde{\text{A}}^1\text{A}''$ stark repulsiv. Dies spiegelt sich direkt im Absorptionsspektrum wider (links in Abb. 12.24): die Absorptionsbande für den Übergang vom \tilde{X} - zum $\tilde{\text{A}}$ -Zustand ist breit und unstrukturiert, es gibt also wegen der kurzen Lebensdauer des $\tilde{\text{A}}$ -Zustands keine scharfen Energien, die man Schwingungen zuordnen könnte. Dagegen sind von den höher angeregten elektronischen Zuständen offenbar einige gegenüber beiden Verformungen bindend (es gibt je ein Energieminimum), und folglich ist das Absorptionsspektrum zunehmend schärfer strukturiert. Wegen der sehr großen Zahl dicht liegender Rotations- und Vibrationszustände

werden aber stets mehr oder weniger breite Banden beobachtet, die sich nur partiell auflösen lassen.

12.4.2 Ammoniak, NH_3 und Methan, CH_4

Die Orbitalbildung beim Ammoniak, NH_3 , geschieht in ähnlicher Weise: Hier sind alle drei Zustände $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ ungepaart, der Bindungswinkel sollte in unserem einfachen Hybridmodell, bei welchem wir ein $\text{H}(1s)$ -Orbital mit je einem dieser Orbitale kombinieren, ebenfalls wieder 90° betragen. Beobachtet werden aber 106.7° . Eine schematische, aber realistischere Darstellung der beteiligten Orbitale NH_3 zeigt Abb. 12.25.

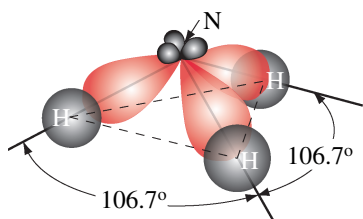


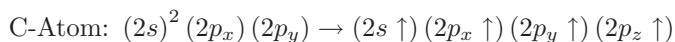
Abb. 12.25. Geometrie und Elektronendichte im elektronischen Grundzustand des NH_3 . Man erkennt deutlich den Ursprung der bindenden Orbitale aus den hybridisierten $sp_{x,y,z}$ -Orbitalen

Ähnlich ist die Situation beim Methan. CH_4 bildet einen Tetraeder mit 4 gleichwertigen CH -Bindungen, wobei der Bindungswinkel 109.47° beträgt. Das Kohlenstoff-Atom mit der Elektronen-Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x) (2p_y)$ sollte daher nur zwei Bindungen eingehen. Wir sehen, dass das einfache Bild der Atomorbitale nicht richtig sein kann. Im nächsten Abschnitt wollen wir die dabei auftretende Hybridisierung an dem besonders wichtigen Beispiel des C-Atoms ausführlicher besprechen.

12.5 Hybridisierung

12.5.1 Bildung der sp^3 -Orbitale

Das Konzept geht auf Linus Pauling (1931) zurück, der 1954 dafür den Nobelpreis erhielt. Es bildet letztlich die Grundlage für ein theoretisches Verständnis der gesamten organischen Chemie. Dabei werden ggf. auch mehr als zwei Atomorbitale kombiniert, und auch angeregte Orbitale können an der Bindung beteiligt sein. Beim C-Atom muss hierzu z.B. ein $2s$ -Elektron in das leere $2p_z$ -Orbital gebracht werden:



Diese Reorganisation innerhalb des Atoms kostet Energie, die allerdings durch die starke Bindungsenergie kompensiert wird, wie in Abb. 12.26 illustriert.

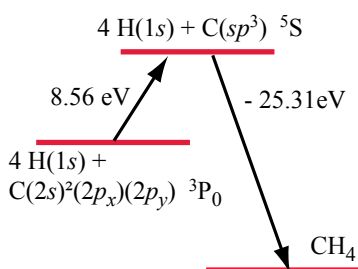


Abb. 12.26. Energieverhältnisse bei der sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoff AOs zur Erklärung der Kohlenstoffchemie am Beispiel CH_4

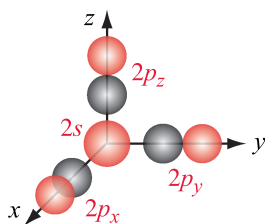


Abb. 12.27. Orbitale des C-Atoms

Damit sind im Prinzip vier Bindungen realisierbar: drei durch die $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale in x -, y - und z -Richtung und eine durch das $2s$ -Orbital. Wie in Abb. 12.27 gezeigt, wären diese vier Bindungen aber ganz offensichtlich nicht gleichwertig (dreimal $p\sigma$ -artig und einmal $s\sigma$). Auch würden sie zu einem Bindungswinkel von 90° führen und nicht zu den beobachteten 109.47° beim Methan und anderen Kohlenwasserstoffen.

Durch sogenannte *Hybrid-Atomorbitale*, also durch lineare Kombination dieser Orbitale kann man aber andere Geometrien realisieren. Bei der sp^3 -Hybridisierung werden die $2s$ - und $2p$ -Orbitale im Verhältnis 1 : 3 gemischt:

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} [|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \\
 |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} [|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle] \\
 |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} [|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \\
 |4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} [|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle]
 \end{aligned} \tag{12.38}$$

Diese vier neuen, äquivalenten Hybridorbitale (AOs) in Abb. 12.28 sind insofern gleichwertig, als jeweils alle vier ursprünglichen Atomorbitale mit gleichem Gewicht beitragen. Andere Linearkombinationen sind ebenfalls möglich. Man überzeugt sich leicht, dass die hier gewählten orthonormiert sind und – wie in Abb. 12.29 illustriert – einen Tetraeder aufspannen. Die p -Anteile der sp^3 -Hybride $(|j\rangle_p = |j\rangle - |2s\rangle / \sqrt{4})$ mit $j = 1, 2, 3$ bestimmen die Richtung. Da die so definierten $|j\rangle_p$ reell sind, kann man sie wie Vektoren behandeln. So berechnet man z.B. den Winkel zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ (den Tetraederwinkel) aus dem Skalarprodukt:

$$\cos \theta = \langle 1 | 2 \rangle_p / \sqrt{\langle 1 | 1 \rangle_p \langle 2 | 2 \rangle_p} = -1/3 \implies |\theta| = 109.47^\circ \tag{12.39}$$

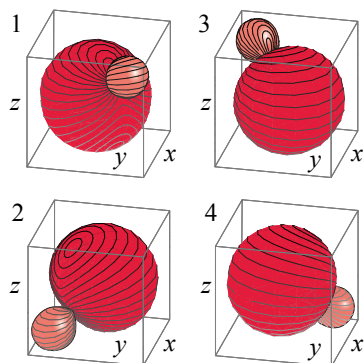


Abb. 12.28. Die vier atomaren sp^3 -Hybridorbitale (AOs) nach (12.38). Aufgetragen ist hier wie auch in Abb. 12.27 der Winkelanteil des Betrags der Wellenfunktion

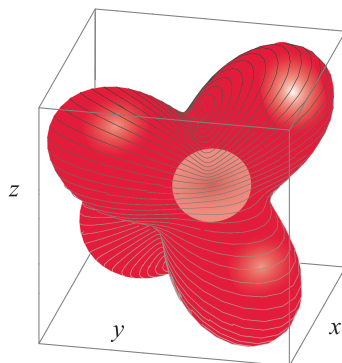


Abb. 12.29. Kombination der vier sp^3 -Hybridorbitale nach (12.38) zu einem Tetraeder. Zur Illustration ist hier die Quadratsumme der vier Ladungsverteilungen skizziert

Zur Beschreibung einer Molekülbindung sind die vier Hybridorbitale (12.38) wie gewohnt mit geeigneten Orbitalen der Nachbaratome zu überlagern. Würde man lediglich ihre Betragsquadrate addieren, so ergäbe sich eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Überhöht man sie aber in ihren jeweiligen Richtungen, so lässt sich daraus der erwartete Tetraeder bilden, wie in Abb. 12.29 gezeigt. Generell findet man, dass die Ladungsverteilungen in der Realität viel glatter sind, als es die prototypischen, in der Chemie benutzten Sinnbilder es suggerieren (so etwa in der Skizze für Ammoniak in Abb. 12.25).

12.5.2 σ -Bindung

Zur Beschreibung des CH_4 muss man also das hybridisierte Kohlenstoffatom mit vier Wasserstoffatomen zusammenführen und aus den hybridisierten C- und den $\text{H}(1s)$ -Atomorbitalen vier Molekülorbitale (MOs) bilden:

$$|\sigma_1\rangle = C [a |1s\rangle_1 + b |1\rangle]$$

$$|\sigma_2\rangle = C [a |1s\rangle_2 + b |2\rangle]$$

$$|\sigma_3\rangle = C [a |1s\rangle_3 + b |3\rangle]$$

$$|\sigma_4\rangle = C [a |1s\rangle_4 + b |4\rangle]$$

Dabei ist $|1s\rangle_j$ das $1s$ -Orbital des j -ten H-Atoms und $C = 1/\sqrt{a^2 + 2abS + b^2}$ die Normierungskonstante mit dem Überlappintegral S (s. Kap. 11.5). Wegen der Ähnlichkeit mit den σ -Orbitalen zweiatomiger Moleküle nennt man diesen Bindungstyp σ -Bindung. Auch diese σ -MOs können wieder mit je zwei Elektronen gefüllt werden, im vorliegenden Fall also mit vier Elektronen vom

C-Atom und je einem von den vier H-Atomen. Wir erhalten damit das Tetraeder förmige Methan-Molekül, wie es schematisch in Abb. 12.30 skizziert ist.⁷

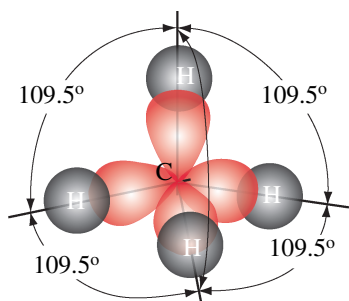


Abb. 12.30. Die vier jeweils mit zwei Elektronen besetzten σ -MOs beim Methan, CH_4

Auch bei den Kohlenstoffketten mit Einfachbindungen spielen σ -Bindungen eine wesentliche Rolle. Die Kohlenstoffatome werden durch den Überlapp zweier sp^3 -Hybrid-Wellenfunktionen zusammengehalten, welche die σ -Orbitale bilden. Dies ist, wiederum sehr schematisch, in Abb. 12.31 für das Beispiel Äthan (C_2H_6) skizziert.

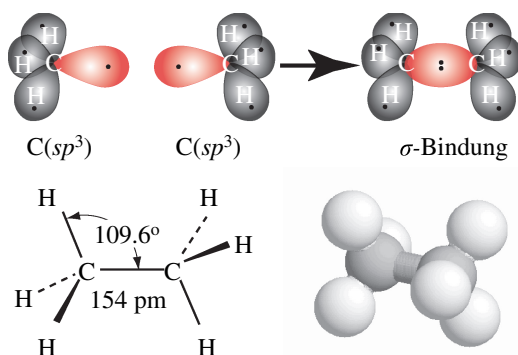


Abb. 12.31. σ -Bindung im Äthan

12.5.3 Doppelbindung

Ebene Moleküle mit einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erklärt man durch sp^2 -Hybrid-Atomorbitale, die aus den $2s$ -, $2p_z$ - und $2p_y$ -Orbitalen gebildet werden.

⁷ Die dabei meist gezeigten, typischen „Würste“ entsprechen nicht der realen Ladungsverteilung der Orbitale. Diese ist wesentlich glatter und lässt die Richtungscharakteristik der Bindungen in der Regel nur andeutungsweise erkennen

Legen wir die z -Achse parallel zu Molekülachse (und damit zur Doppelbindung), dann ergeben sich die drei sp^2 -AOs als:

$$\begin{aligned} |sp^2\sigma_1\rangle &= \left(1/\sqrt{3}\right) |2s\rangle + \sqrt{2/3} |2p_z\rangle \\ |sp^2\sigma_2\rangle &= \left(1/\sqrt{3}\right) |2s\rangle - \sqrt{1/6} |2p_z\rangle + \left(1/\sqrt{2}\right) |2p_y\rangle \\ |sp^2\sigma_3\rangle &= \left(1/\sqrt{3}\right) |2s\rangle - \sqrt{1/6} |2p_z\rangle - \left(1/\sqrt{2}\right) |2p_y\rangle \end{aligned} \quad (12.40)$$

Auch diese haben σ -Charakter. Den Winkel zwischen diesen $sp^2\sigma$ -AOs be-

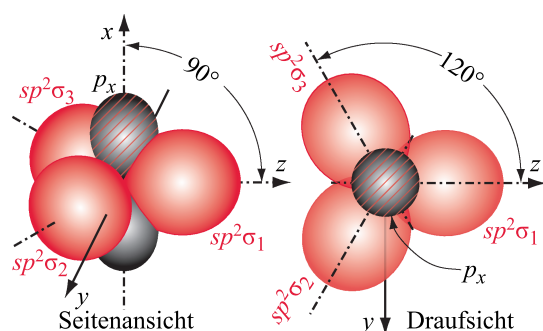


Abb. 12.32. Bildung der sp^2 -Hybrid-Atomorbitale nach (12.40)

rechnet ähnlich wie bei den $sp^3\sigma$ -AOs. Analog zu (12.39) ergibt sich aus den p -Anteilen der Orbitale $|sp^2\sigma_1\rangle$ und $|sp^2\sigma_2\rangle$ für $\cos\theta = -1/2$, d.h. $|\theta| = 120^\circ$. Die drei $|sp^2\sigma_j\rangle$ -Orbitale sind also in der yz -Ebene in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet. Das vierte Orbital ist ein p_x -Orbital, welches senkrecht zur yz -Ebene steht, wie in Abb. 12.32 illustriert. Man beachte, dass die Wellenfunktionen des p_x -Orbitals negative Reflexionssymmetrie gegenüber Spiegelung an der yz -Ebene hat.

Im Äthylen, C_2H_4 , bilden die drei sp^2 -Hybridorbitale jedes Kohlenstoffatoms insgesamt drei σ -Bindungen (zwei zu je einem H-Atom und eine zum jeweils anderen C-Atom). Es bleibt je ein $2p_x$ -Elektron übrig. Diese beiden Orbitale bilden zusammen eine zusätzliche Bindung, deren Elektronenverteilung senkrecht zur yz -Ebene, also zur der σ -Bindung ausgerichtet ist, wie dies in Abb. 12.32 illustriert ist. Man spricht – wieder in Anlehnung an den zweiatomigen Fall – von einer π -Bindung. Aus der Geometrie dieser Orbitale ist unmittelbar einsichtig, dass die Doppelbindung eine \hat{C}_{2v} -Symmetrie des Moleküls bewirkt, bei der alle vier H-Atome in einer Ebene liegen. Nach Tabelle 12.4 auf S. 121 hat der hier beschriebene Grundzustand des Äthylens offensichtlich B_2 -Charakter.

12.5.4 Dreifachbindung

Schließlich ist noch der dritte wichtige Typ der Hybridisierung beim Kohlenstoffatom zu diskutieren: das sp -Hybrid, das für alle Dreifachbindungen

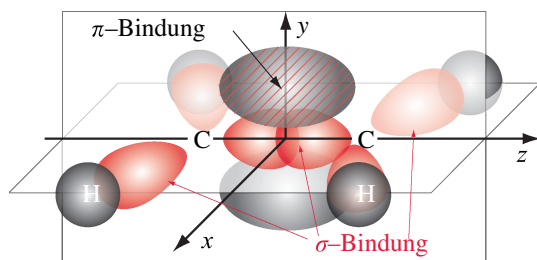


Abb. 12.33. Die Doppelbindung bei Äthylen: eine σ - und eine π -Bindung.

benötigt wird. Das einfachste Beispiel ist das Azetylen, C_2H_2 , ein lineares Molekül. Das sp -Hybridorbital wird aus $2s$ - und $2p_z$ -Orbitalen gebildet:

$$\begin{aligned} |sp\sigma_1\rangle &= [|2s\rangle + |2p_z\rangle] / \sqrt{2} \\ |sp\sigma_2\rangle &= [|2s\rangle - |2p_z\rangle] / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (12.41)$$

Die beiden Orbitale zeigen in $+z$ bzw. $-z$ Richtung. Zusammen mit den entsprechenden AOs der Nachbaratome ergibt sich also je Nachbar ein bindendes σ -Orbital (sowie ein antibindendes σ^* -Orbital, welches ggf. zu höher angeregten Zuständen beitragen kann).

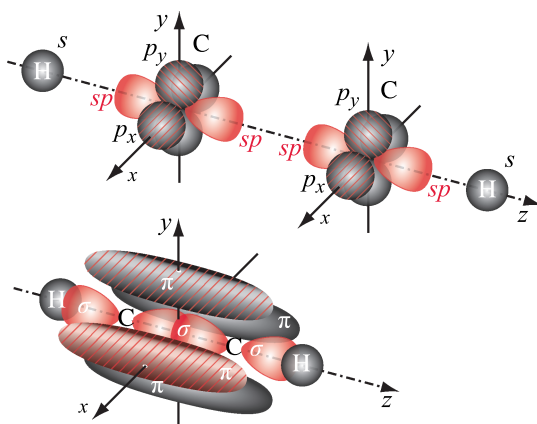


Abb. 12.34. Dreifachbindung des Azetylens. *Oben:* getrennte Atome mit sp -Hybriden, und p_x - bzw. p_y -AOs am C, sowie $\text{H}(1s)$ -Orbitale. *Unten:* gebundenes Molekül mit σ - und π -MOs. Die rot schraffierten Bereiche der π -MOs deuten unterschiedliches Vorzeichen der Wellenfunktion an

Die beiden anderen Elektronen – im $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Orbital – bilden gemeinsam mit einem benachbarten C-Atom *zwei* zusätzliche π -Bindungen. Insgesamt wird so eine Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen möglich, wie in Abb. 12.34 für das Beispiel Azetylen skizziert.

Die $\sigma\pi$ -Doppel- bzw. Dreifachbindung besitzt eine gewisse Starrheit, welche eine Drehung um die $\text{C}=\text{C}$ -Achse erschwert. Im Gegensatz dazu ist die Barriere für Drehung bei einer σ -Einfachbindung gering. Dieser Unterschied hat einen wichtigen Einfluss auf die molekularen Eigenschaften vieler organischer Moleküle, z.B. bei der cis-trans Isomerisierung.

Auch bei den zu Anfang dieses Kapitels diskutierten Molekülen H_2O und NH_3 spielt die Hybridisierung eine wichtige Rolle um die Bindungswinkel von 104.5° und 106.7° zu erklären. Im Gegensatz zum C-Atom sind beim N- und O-Atom die drei $2p_{x,y,z}$ -Orbitale bereits besetzt und müssen nicht durch Anregung aktiviert werden.

12.6 Konjugierte Moleküle und Hückel-Methode

Die Klasse der konjugierten organischen Moleküle besteht aus einer Kette von Kohlenstoffatomen, die untereinander durch die (in einer Ebene liegenden) σ -Bindungen mit sp^2 -Hybridorbitalen und π -Bindungen des dazu senkrechten $2p$ -Orbitals gebunden sind. Beispiele hierfür sind das Butadien, C_4H_6 , oder das zyklische Benzol, C_6H_6 . Das Grundgerüst dieser Moleküle wird durch die Eigenschaften der sp^2 -Hybridorbitale bestimmt (z.B. 120° Bindungswinkel). Die zusätzlichen π -Bindungen sind in den konjugierten Systemen delokalisiert. Die naive Annahme (durch die gängige chemische Schreibweise —C=C—C=C— suggeriert), dass die $\sigma\pi$ -Doppelbindungen zwischen bestimmte C-Atompaare geklemmt seien, ist nicht richtig! Speziell beim Benzol, in Abb. 12.35 gezeigt, sind die 6 C-Atome völlig äquivalent. Die π -Bindungselektronen können sich mehr oder weniger frei zwischen den C-Atomen bewegen und sind nicht in bestimmten Gebieten des Moleküls lokalisiert, wie das bei den Elektronen einer σ -Bindung der Fall ist. Dies gilt zumindest im energetisch tiefsten MO, wie wir im nächsten Abschnitt diskutieren werden.

Das Benzol gehört zur Symmetriegruppe D_{6h} . Die Hauptsymmetrieachse z (\hat{C}_6) steht senkrecht auf der Ringebene, einige \hat{C}_2 -Achsen sind in Abb. 12.35 angedeutet. Laut Charaktertafel Tabelle 12.5 besitzt die D_{6h} -Gruppe insgesamt 11 Symmetrioperationen (neben dem Einheitsoperator). Man überzeugt

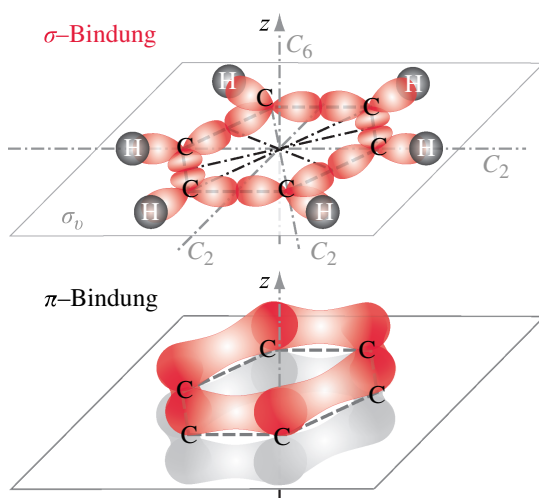


Abb. 12.35. MOs beim Benzol (symmetrischer 6er-Ring, Symmetriegruppe D_{6h}). Oben: die Struktur wird durch die 18 sp^2 -Orbitale definiert (6 für die H-Bindung, und 12 für die σ - σ -Bindung). Unten: hinzu kommen 6 πp_z -Orbitale, welche in der energetisch niedrigsten Konfiguration frei beweglich sind

Tabelle 12.5. Charaktertafel für die Punktgruppe D_{6h} und Basisfunktionen

D_{6h}	\hat{E}	$2\hat{C}_6$	$2\hat{C}_3$	\hat{C}_2	$3\hat{C}_2'$	$3\hat{C}_2''$	\hat{i}	$2\hat{S}_6$	$2\hat{S}_6$	$\hat{\sigma}_h$	$3\hat{\sigma}_d$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y) (yz, zx)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

sich leicht, dass die π -Elektronenkonfiguration in Benzol (Abb. 12.35 unten) den Charakter a_{2u} hat: keine Vorzeichenänderung bei Drehungen um die Hauptachse ($\hat{C}_6, \hat{C}_3, \hat{C}_2$), ebenso wie bei Spiegelungen an Ebenen durch die Hauptachse ($\hat{\sigma}_d, \hat{\sigma}_v$); alle Operationen, die Oben und Unten irgendwie vertauschen, ändern das Vorzeichen. Die σ -Orbitale (Abb. 12.35 oben) sind insgesamt totalsymmetrisch (a_{1g}), die Elektronen sind spinabgesättigt. Daher wird der Grundzustand des Benzols insgesamt ${}^1A_{2u}$.

Zur Berechnung der Bindungsenergien und Verteilung der $2p_z$ -Elektronen in konjugierten Molekülen benutzt man häufig eine von Ernst Hückel schon 1931 entwickelte Methode, die letztlich eine Anwendung der für H_2^+ benutzen Variationsrechnung darstellt (siehe Kap. 11.5.1). Wir wollen die Hückel-Methode am Beispiel des Benzols illustrieren und konzentrieren uns dabei auf die π -Orbitale der 6 Kohlenstoffatome. Das ist zwar recht simpel, gibt aber dennoch brauchbare Resultate zur Einschätzung der elektronischen Struktur. Wie gerade diskutiert, haben die σ -Bindungen in diesem planaren Molekül eine andere Symmetrie als die π -Bindungen. Daher kann man die entsprechenden Orbitale im Hamilton-Operator trennen – sie haben keine gemeinsamen Nichtdiagonalelemente – und kann die Lösungen unabhängig voneinander ermitteln. Die σ -Bindungen sind wesentlich stärker, als die π -Bindungen. Die π - und π^* -Bindungen liegen in der Bandlücke zwischen σ und σ^* . Daher sind es gerade die π - und π^* -Orbitale, welche das spektroskopische Verhalten konjugierter Moleküle bestimmen, insbesondere die Absorption und Fluoreszenz im sichtbaren und UV-Spektralgebiet. Wir werden hier also ausschließlich die πp_z -Orbitale behandeln.

Die *Hückel-Näherung* kann man wie folgt zusammenfassen:

1. $\langle p_i | p_j \rangle = \delta_{ij}$ alle Überlappintegrale sind Null

2. $\langle p_i | \hat{H} | p_i \rangle = \alpha$ die Diagonalelemente des Hamiltonian entsprechen den atomaren Orbitalenergien,
3. $\langle p_i | \hat{H} | p_j \rangle = \beta \delta_{ij \pm 1}$ nur benachbarte Orbitale wechselwirken miteinander.

Dabei beschreibt $|p_j\rangle$ das $2p_z$ -Orbital am C-Atom j . Die Werte für α (*Coulomb-Integral*) und β (*Resonanzintegral*) sind beide *negativ* und werden als am Experiment kalibrierbare Parameter behandelt. Man beginnt mit der Konstruktion von Molekülorbitalen aus Atomorbitalen (MO aus LCAO):

$$|\phi\rangle = \sum_k c_j |p_j\rangle \quad (12.42)$$

Da beim Benzol alle C-Atome äquivalent sind, muss $|c_j|^2$ für alle j gleich sein. Am einfachsten ist es nun, die Hamiltonmatrix aufzustellen und nach den Standardregeln zu diagonalisieren. Analog zu (11.97) hat man es jetzt mit einer 6×6 Determinante zu tun, deren Wurzeln zu finden sind. Nach den eben aufgestellten Regeln ergibt sich:

$$\begin{vmatrix} \alpha - W & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - W & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - W & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - W & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - W & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - W \end{vmatrix} = 0. \quad (12.43)$$

Die Auswertung führt zu den Lösungen:

$$W_0 = \alpha + 2\beta, \quad W_{\pm 1} = \alpha + \beta, \quad W_{\pm 2} = \alpha - \beta, \quad W_3 = \alpha - 2\beta \quad (12.44)$$

Zwei dieser Energieniveaus ($W_{\pm 1}$ und $W_{\pm 2}$) sind zweifach entartet.

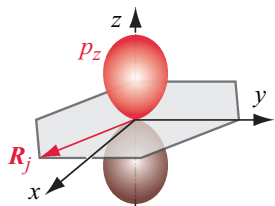


Abb. 12.36. πp_z -Orbital im Benzolring

Alternativ kann man für Ringmoleküle mit n C-Atomen und identischen konjugierten Bindungen eine allgemeine Lösung des linearer Gleichungssystems (11.92) auch aus der Symmetrie herleiten. Hierzu definiert man als Ausgangswellenfunktion $\varphi(\mathbf{r})$ ein Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbital, das im Mittelpunkt des Benzolrings lokalisiert ist, wie in Abb. 12.36 skizziert. Die sechs Atomorbitale φ_j ergeben sich mit dem Ortsvektor \mathbf{R}_j des C-Atoms j zu:

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

\hat{H} sei der effektive Hamiltonian für die π -Elektronen. Wegen der Symmetrie des Molekülrings ist \hat{H} invariant gegenüber einer Drehung um $360^\circ/n$. Er muss also mit \hat{C}_n , dem Operator einer Drehung um $360^\circ/n$, vertauschen:

$$[\hat{H}, \hat{C}_n] = 0$$

Es gibt daher gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{H} und \hat{C}_n . Die Eigenwerte von \hat{H} (die Energien W) können mit den Eigenwerten von \hat{C}_n identifiziert werden. Ohne hier auf die Details dieser Überlegung einzugehen, erscheint es sofort plausibel, dass dabei eine Lösung vom Typ

$$W_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n}k\right) \quad (12.45)$$

herauskommt, die für $n = 6$ die Werte nach (12.44) ergibt. Graphisch lassen sich diese Energien nach Abb. 12.37 auftragen. Die spezielle Symmetrie dieser Ringsysteme erlaubt es, dies für alle Ringe in Abb. 12.38 noch etwas suggestiver darzustellen.

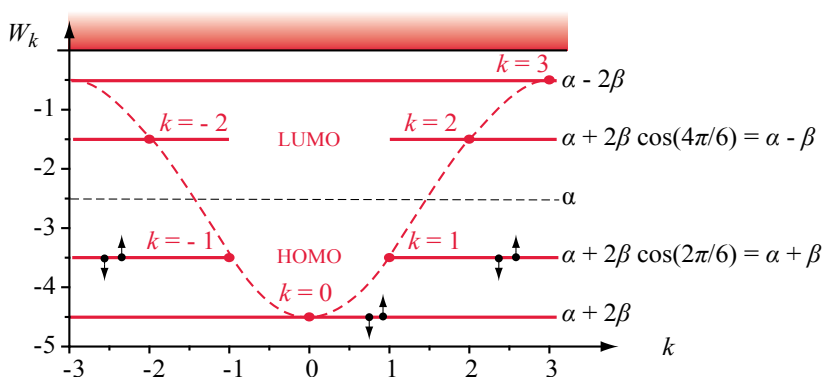


Abb. 12.37. Orbitalenergien der π -Elektronen des Benzols im Hückel-Modell. Die rot gestrichelte Kurve zeigt (12.45), die roten Punkte geben die Orbitalenergien für $k = -2$ bis $+3$, welche die Energierterme (*volle rote Linien*) festlegen. Die drei niedrigstliegenden Orbitale sind mit je zwei π -Elektronen unterschiedlicher Spinausrichtung besetzt (*schwarze Pfeile*)

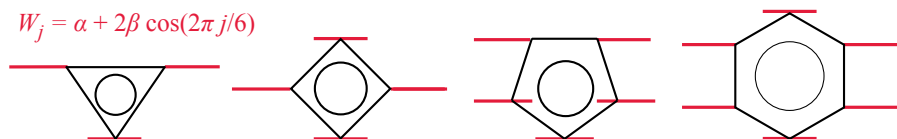


Abb. 12.38. Graphische „Lösung“ der Energiedeterminante für Ringsysteme nach dem Hückel-Verfahren

Um die Gestalt der MOs zu diskutieren, braucht man nun noch die Koeffizienten der $|p_j\rangle$ in (12.42), die sich aus der Lösung der Säkulargleichung ergeben. Man verifiziert leicht, dass

$$c_{j+1} = e^{\frac{2\pi i}{6}k} c_j ,$$

wobei natürlich $c_{j+6} = c_j$ ist. Die Lösung für die Koeffizienten $\{c_j\}$ ist also

$$c_j^{(k)} = e^{\frac{2\pi i}{6}k \cdot j} c_0^{(k)} \quad \text{mit} \quad \left| c_j^{(k)} \right|^2 = \left| c_0^{(k)} \right|^2 ,$$

d.h. für den Einelektronzustand $|k\rangle$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Atom j anzutreffen, unabhängig von j . Die π -Elektronen sind symmetrisch delokalisiert. Die symmetrieangepassten Wellenfunktionen ergeben sich zu

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_j c_j^{(k)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = c_0^{(k)} \sum_{j=1}^6 e^{\frac{2\pi i}{6}k \cdot j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (12.46)$$

mit $k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$. Die Normierungskonstante $c_0^{(k)}$ ist beim Benzol $1/\sqrt{6}$.

Die Molekülorbitale werden nun mit den sechs $2p_z$ -Elektronen nach dem Pauli-Prinzip aufgefüllt. Es ergibt sich das in Abb. 12.37 skizzierte Bild. Die Niveaus $k = \pm 1$ sind also die HOMOs. Wenn wir höhere Niveaus füllen, erhalten wir angeregte Zustände des Benzol.

Die Gesamt-Grundzustandsenergie ergibt sich additiv aus den Einzelorbitalen:

$$W_{\bar{X}} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Bei der Annahme von lokalisierten Doppelbindungen wäre die Gesamt-Grundzustandsenergie:⁸

$$W_{loc} = 6\alpha + 6\beta$$

Durch die Delokalisierung wird also die zusätzliche Energie 2β gewonnen. Explizit werden die Eigenfunktionen (12.46)

$$\begin{aligned} \phi_3(b_{2g}) &\propto -\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 \\ \phi_{\pm 2}(e_{2u}) &\propto e^{\pm \frac{2\pi}{3}i} \varphi_1 + e^{\pm \frac{4\pi}{3}i} \varphi_2 + e^{\pm 2\pi i} \varphi_3 + e^{\pm \frac{8\pi}{3}i} \varphi_4 + e^{\pm \frac{10\pi}{3}i} \varphi_5 + e^{\pm 4\pi i} \varphi_6 \\ \phi_{\pm 1}(e_{1g}) &\propto e^{\pm \frac{\pi}{3}i} \varphi_1 + e^{\pm \frac{2\pi}{3}i} \varphi_2 + e^{\pm \pi i} \varphi_3 + e^{\pm \frac{4\pi}{3}i} \varphi_4 + e^{\pm \frac{5\pi}{3}i} \varphi_5 + e^{\pm 2\pi i} \varphi_6 \\ \phi_0(a_{2u}) &\propto \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 , \end{aligned}$$

hier nach ihrer Energie geordnet. In Abb. 12.39 sind links ihre Symmetrieeigenschaften skizziert, entsprechend den Elementen der Punktgruppe D_{6h} (vgl. Tabelle 12.5). Einen dreidimensionalen Eindruck dieser sechs π -Orbitale gibt Abb. 12.39 rechts.

Hierzu sei auch auf die Web-Seite von Nash (2004) verwiesen, wo man diese Bilder mit Hilfe des universellen Programms *Chime* (kostenloser Browser-Plugin) beliebig drehen und betrachten kann.

⁸ Zur Erinnerung: Bei zweiatomigen lokalisierten Bindungen galt: $\varepsilon_+ = (H_{11} + H_{12}) / (1 + S)$. Mit der hier benutzten Definition der Parameter wird daraus $\varepsilon_+ = \alpha + \beta$, wenn man vom Überlappintegral S absieht.

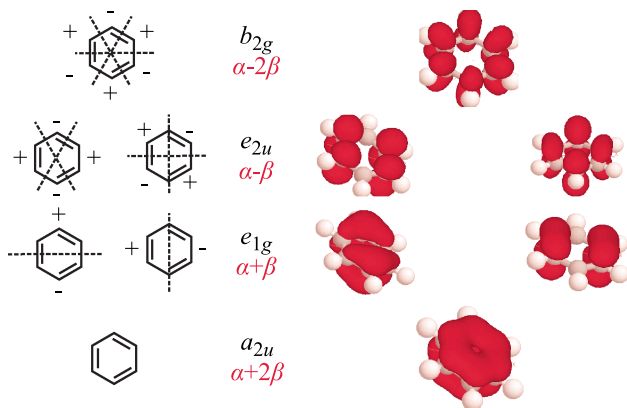


Abb. 12.39. Symmetrieeigenschaften (D_{6h}) der 6 Benzol π -Orbitale (*links*). Bezeichnung der Orbitale entsprechend den Elementen der D_{6h} -Gruppe (*Mitte, schwarz*) und deren Hückel-Energie (*Mitte, rote Schrift*). *Rechts*: 3D-Darstellung der Gesamtelektronendichte nach Nash (2004)

Die hier vorgestellte Hückel-Methode eignet sich natürlich nur für eine sehr qualitative, erste analytische Beschreibung der Energien und der Struktur der Orbitale (HOMOs), ist aber sehr vielseitig und erlaubt durchaus eine Abschätzung des Verhaltens größerer Moleküle und Cluster. So kann man z.B. die obigen Betrachtungen auch allgemein auf \mathcal{N} regelmäßig angeordnete, identische Atome erweitern. Man kommt damit zu einem eindimensionalen Modell für den Festkörper. Die Eigenfunktionen gehen dann über in die Bloch-Funktionen und an Stelle der diskreten Energieeigenwerte erhält man Energiebänder. Die Methode ist mit dem in der Festkörperphysik häufig benutzten *Tight-Binding-Verfahren* eng verwandt.

Atome, Moleküle und optische Physik 2
Moleküle und Photonen - Spektroskopie und
Streuphysik

Hertel, I.V.; Schulz, C.-P.

2010, XXV, 630 S. 278 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-11972-9