

§1 Klassifikation der Molekülniveaus & Born–Oppenheimer Näherung

Moleküle sind spektroskopisch betrachtet komplizierter als Atome, was nicht weiter verwunderlich ist, denn aus einige oder vielen Atome sind Moleküle aufgebaut. Betrachtet man ein Molekül als ein starres Gerüst, dann muß man nur den elektronischen Grundzustand finden und die möglichen Anregungen, wie bei einen Atom mit seinen vielen Elektronen. Allerdings ist diese Aufgabe ungleich schwieriger, nicht zuletzt weil die Symmetrie eines Moleküls geringer ist.

Die Idealisierung als starres Gerüst erlaubt noch die Analyse der Rotationen eines Moleküls, analog zum Verfahren in der Mechanik. Ein starrer Körper ist dort nur durch sein Trägheitsmoment charakterisiert. Für ein Molekül ist dies nicht anders, allerdings ist eine quantenmechanische Analyse des starren Körpers notwendig.

Gibt man die Fiktion eines starren Gerüst auf, so sind die Änderungen nicht groß. Die Kräfte auf die Kerne der Atome, in denen die Masse konzentriert ist, sind alle *ausbalanciert* und damit Null. Bei einer kleinen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage wächst die Kraft zunächst linear wie bei einem harmonischen Oszillator. Ein *elastisches* Gerüst von Atomkernen, dessen Schwingungen nach *Normalkoordinaten* zerlegt sind, führt quantenmechanische Oszillation aus, die voneinander entkoppelt sind. Dies ist kein unlösbares Problem!

Die Anregungen eines Moleküls, die in ihren Spektren sichtbar sind, dabei oft kombiniert auftreten, sind

- a) elektronischer
- b) vibronischer
- c) rotatorischer

Natur und wegen ihrer Größe nicht schwierig voneinander zu trennen. Eine grobe Abschätzung gibt deren Größordnung:

- a) Die elektronische Energie für ein zweiatomiges Molekül sollte $E_{el} \propto \hbar^2/(m a^2)$ sein, wobei a der Abstand zwischen den Atomkernen ist.
- b) Die Frequenz mit der Atom gegeneinander schwingen ist $\omega = \sqrt{K_0/M}$. Dabei ist M die reduzierte Masse und K_0 die Kraftkonstanten, die etwa $K_0 \propto E_{el}/a^2$ sein sollte. Die Energie der Schwingungen $E_{vib} = \hbar\omega \propto E_{el} \cdot \sqrt{m/M}$ ist also durch das große Massenverhältnis zwischen Elektronen und Atomkernen reduziert, und zwar durch die Quadratwurzel davon.
- c) Eine typische Rotationsenergie $E_{rot} \propto L^2/\Theta$ ist durch das Trägheitsmoment $\Theta \propto M a^2$ und den Drehimpuls $L \propto \hbar$ als $E_{rot} \propto E_{el} \cdot m/M$ abschätzbar. Sie ist also wieder eine Größenordnung $\sqrt{m/M}$ kleiner als E_{vib} .

Aus dem Buch von DEMTRÖDER* kann man folgende charakteristische Werte entnehmen**

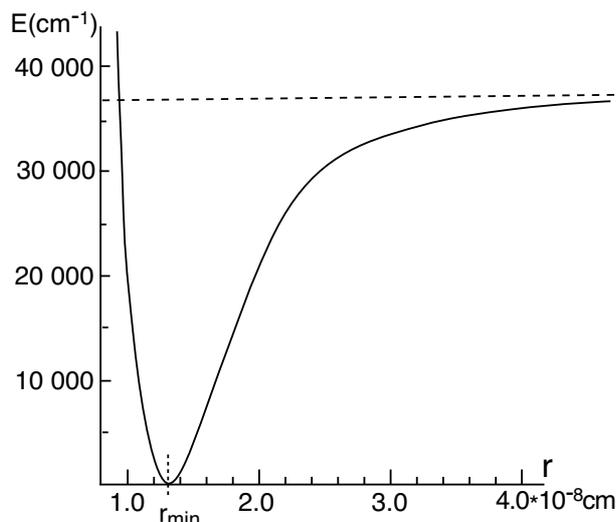
Molekül	E_{vibr} [cm ⁻¹]	$E_{rot}/2$ [cm ⁻¹]	E_{bind} [eV ⁻¹]
H ₂	4395	60,80	4,776
N ₂	2360	2,01	7,373
O ₂	1580	1,45	5,080
HCl	2990	10,59	?
Na ₂	159	0,15	0,73

Die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls H₂ entspricht 36 114 cm⁻¹, die des HCl ist etwas größer $\approx 37\,000$ cm⁻¹, wie an der Potentialkurve auf der nächsten Seite ablesbar ist.

* Wolfgang DEMTRÖDER, Molekülphysik – Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden, Oldenbourg 2003.

** siehe auch: Gerhard HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand 1950.

Im Prinzip sollte die Grundzustandsenergie E_{bind} die Nullpunktsenergie E_{vibr} enthalten, aber es ist der tiefste Wert der Potentialkurve wie in der Figur darunter. Es kommt also noch die



Potentialkurve für den Grundzustand des HCl Moleküls aus HERZBERGS Buch.

Nullpunktsenergie dazu, d.h. $\frac{1}{2} E_{vibr}$, die in der Tabelle der vorigen Seite für einige zweiatomige Moleküle zu finden ist. Falls das Molekül rotiert, käme bei einem zweiatomigen Molekül weiter die Rotationsenergie $E_{rot} = B \cdot J(J + 1)$ hinzu, wobei diese Konstante (im wesentlichen gleich dem Inversen des Trägheitsmomentes) in der Tabelle der letzten Seite in spektroskopischen Einheiten angegeben ist. Sie ist gleich der Energie des Übergangs von ersten angeregten Zustand mit $J = 1$ zum Grundzustand mit $J = 0$ und damit $E_{rot} = 2B$.

Die Born–Oppenheimer Näherung

Die Methode, um eine rechnerisch Analyse durchzuführen geht auf BORN und OPPENHEIMER zurück⁺. Wie bei einem Separationsansatz beruht diese Näherung auf einem Produktansatz für die Wellenfunktion ψ . Eine Wellenfunktion \mathcal{U} hängt nur von den K Koordinaten der Atomkerne R_j ab und eine Wellenfunktion \mathcal{W} nur von den N Elektronenkoordinaten r_i . Es ist also

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_K; r_1, r_2, \dots, r_N) = \mathcal{U}(R_1, R_2, \dots, R_K) \cdot \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (1)$$

allerdings sind die Kernkoordinaten R_j auch in der elektronischen Wellenfunktion \mathcal{W} vorhanden. Zuerst muß man nämlich die elektronische SCHRÖDINGERgleichung bei festgehaltenen Kernkoordinaten R_j

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - V \right] \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) = \mathcal{E}_{R_1 \dots R_K} \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) \quad (2)$$

lösen, so daß der Eigenwert \mathcal{E} und die elektronischen Wellenfunktion \mathcal{W} implizit die Kernkoordinaten enthält. Das Potential V dieser Wellengleichung ist die Summe aller elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Kernen, zwischen den Elektronen und zwischen Kernen und Elektronen.

⁺ Annalen der Physik 84, 417 (1927)

Der Produktwellenansatz soll Lösung der vollständigen SCHRÖDINGERgleichung sein

$$\left[-\sum_{j=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - V \right] \mathcal{U}(R_1 \dots R_K) \cdot \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) = E \mathcal{U} \cdot \mathcal{W}, \quad (3)$$

bei der sich auch die Atomkerne *bewegen*. Benutzt man (2), so vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\left[-\sum_{j=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \mathcal{E}_{R_1 \dots R_K} \right] \mathcal{U}(R_1 \dots R_K) \cdot \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) = E \mathcal{U} \cdot \mathcal{W}, \quad (3')$$

bei der Eigenwert \mathcal{E} der elektronischen Wellengleichung (2) als Potential für die Wellengleichung der Atomkerne erscheint. Für ein zweiatomiges Molekül ist dieses Verfahren leicht zu übersehen, wie ein Blick auf den Verlauf solch eines Potentials in der Abbildung der letzten Seite zeigt. Man muß nur Eigenwerte und Eigenfunktion dieses eindimensionalen anharmonischen Oszillators bestimmen.

Eigentlich hat (3') folgende Form

$$\begin{aligned} & \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K} \left[-\sum_{j=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \mathcal{E}_{R_1 \dots R_K} - E \right] \mathcal{U}(R_1 \dots R_K) \\ &= \sum_{j=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[2 \nabla_j \mathcal{U} \cdot \nabla_j \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) + \mathcal{U} \cdot \nabla_j^2 \mathcal{W}_{R_1 \dots R_K}(r_1 \dots r_N) \right] \end{aligned} \quad (3'')$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen die Korrekturen zur adiabatischen Näherung. Setzt man sie Null, dann hat man die BORN–OPPENHEIMER Näherung

$$\left[-\sum_{j=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \mathcal{E}_{R_1 \dots R_K} \right] \mathcal{U}(R_1 \dots R_K) = E \mathcal{U}(R_1 \dots R_K), \quad (4)$$

wobei die Atomkerne sich so langsam *bewegen*, so daß die Elektronen immer *Zeit haben*, um nach Gl.(2) sich auf die jeweilige Position der Atomkerne R_j einzustellen. Die Korrekturen stehen auf der rechten Seite von (3'') und könnten abgeschätzt werden, wobei wie eingangs das Massenverhältnis m/M eine entscheidende Rolle spielt. Die Korrekturen sollten also klein sein, aber sie können trotzdem von Bedeutung sein, z.B. für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen in Metallen. Ein Metall ist allerdings ein sehr großes Molekül!

Kennt man das Potential, kann man die Energien der Schwingungen bestimmen. Umgekehrt aus den gemessenen *Schwingungsbanden* kann man das Potential rekonstruieren. Die Anharmonizität, also die Abweichung von einem parabelförmigen Potential ist groß, wie man unmittelbar in der Abbildung am Beispiel des HCl–Potentials sehen kann.

Der starre Rotator

Was bleibt ist die Bestimmung des Abstandes zwischen den Atomkernen. Für zweiatomige Moleküle ist dies einfach aus den Rotationsspektren zu extrahieren. Da die Masse faktisch nur in Atomkernen steckt, ist das Trägheitsmoment Θ durch die reduzierte Masse μ und Abstand der beiden Kerne R_0 gegeben

$$\Theta = \mu R_0^2 \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (5)$$

Dies folgt aus $\Theta = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2$, $R_1 = R_0 M_2 / (M_1 + M_2)$ und $R_2 = R_0 M_1 / (M_1 + M_2)$. Nach der klassischen Mechanik muß man die Rotationsgeschwindigkeit Ω_{\perp} um eine Achse durch den Schwerpunkt und senkrecht zur Molekülachse kennen, denn es ist $E_{rot} = \Theta \Omega_{\perp}^2 / 2$. Die Molekülachse geht durch die beiden Atomkerne und Drehungen um diese Achse kann man zur elektronischen Energie hinzufügen, da sie die Elektronenhülle betreffen.

Quantenmechanisch betrachtet man nur die kinetische Energie des Zweikörperproblems mit der Koordinaten $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] \Psi = E \Psi . \quad (6)$$

In Kugelkoordinaten umgeschrieben, ist dies

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{2\mu} \frac{\vec{L}^2}{R^2} \right] \Psi = E \Psi \quad (6')$$

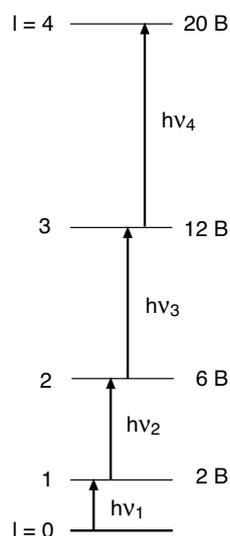
Man ignoriert einfach der radialen Abhängigkeit in der Wellenfunktion Ψ und setzt $R \rightarrow R_0$, so daß (6') zu

$$\frac{1}{2\mu} \frac{\vec{L}^2}{R_0^2} \Psi = E \Psi \quad \text{und damit} \quad E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2} \quad (7)$$

wird. Der Energieeigenwert E_l in Abhängigkeit des Drehimpuls $l = 0, 1, 2 \dots$ ist wie man erwarten gleich $\frac{1}{2} \vec{L}^2 / \Theta$ mit dem in Gl.(5) definierten Trägheitsmoment. Die Differenz

$$E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} 2l \quad (8)$$

gibt dann die experimentell beobachtbaren Übergänge. Wie beim Wasserstoffatom sind die Übergänge $l \rightarrow l - 1$ *dipolerlaubt*. Direkt sichtbar sind sie jedoch nur, falls das Molekül ein elektrisches Dipolmoment wie z.B. CO besitzt.*



Niveauschema des starren Rotator als Modell für die Rotationsbanden eines zweiatomigen Moleküls.

Die Frequenzen nehmen linear zu mit wachsenden Drehimpuls $\nu_l = B 2l$, wobei B in Gl.(8) definiert ist, so daß im fernen Infraroten äquidistanten Absorptionslinien im Abstand von 5 cm^{-1} des CO-Moleküls entstehen.

* Siehe hierzu das zitierte Buch von DEMTRÖDER: Kap. 3.2, Rotationen zweiatomiger Moleküle.