

Das Morse Potenzial

Das Morse Potenzial ist neben dem Lennard-Jones und dem Buckingham-Potential eine in den Jahren 1925-1929 von Philip M. Morse vorgeschlagene und inzwischen häufig verwendete empirische Form, die das Potenzial von Atomen beschreibt. Das Morse-Potenzial hat den Vorteil, dass damit Schwingungsfrequenzen von Atomen sowie die Schrödingergleichung gelöst werden können.

Am Beispiel von zweiatomigen Molekülen soll dies hier näher beschrieben werden. Die allgemeine Gleichung des Morse-Potenzials lautet:

$$E(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (1)$$

Darin ist r der Kernabstand der beiden betrachteten Atome, r_e der Kernabstand bei der geringsten potentiellen Energie D_e . D_e ist die minimale Energie, auch spektroskopische Dissoziationsenergie genannt, c ist eine spezifische Stoffkonstante, abhängig von den betrachteten Atomen. Für viele Stoffe sind die Konstanten D_e , a und r_e bekannt.

Bei $r = \infty$ wird $E = 0$. Bei $r = r_e$ wird $E = D_e$. Dies ist das Minimum der Energie E . Definiert man diesen Wert zu $E = 0$, erhält man die Gleichung

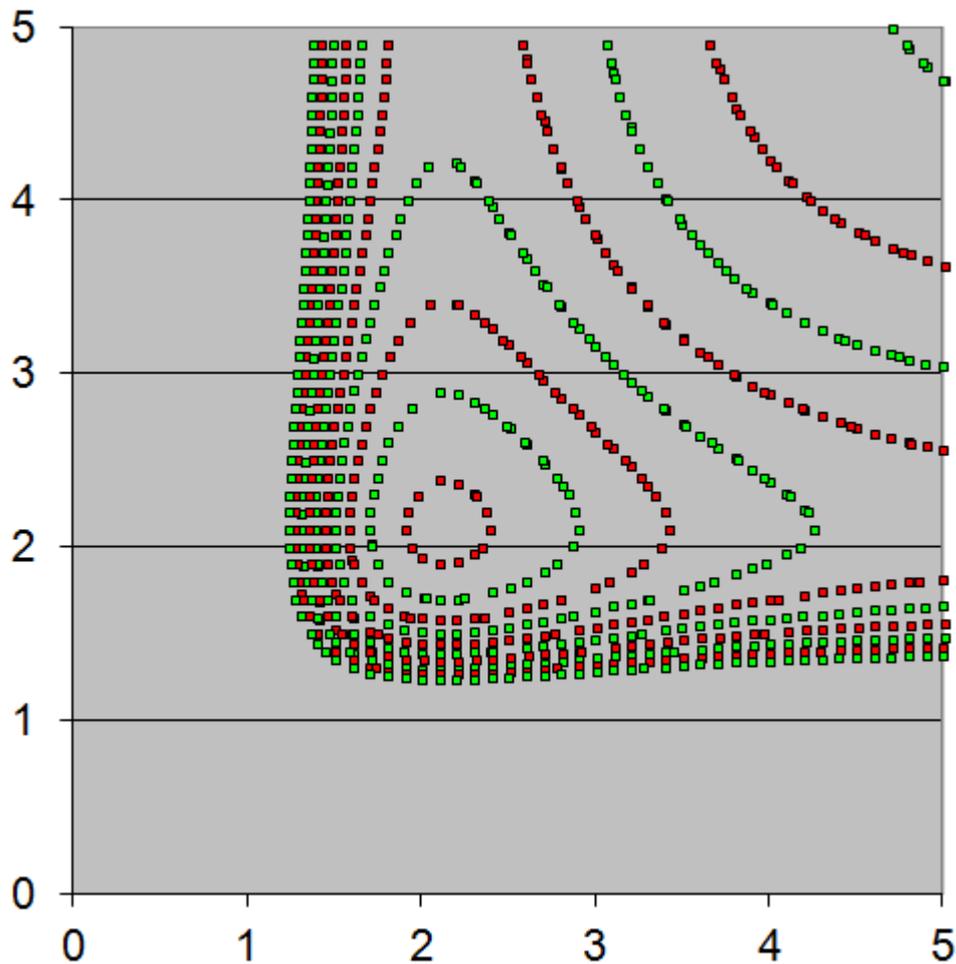
$$E(r) = D_e(e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}) \quad (2)$$

In dieser Gleichung wird E an der Stelle $r = r_e$ zu null. Aus der ersten Ableitung gewinnt man die Kraftfunktion

$$\frac{\partial E}{\partial r} = -2cD_e(e^{-2a(r-r_e)} - e^{-a(r-r_e)}) \quad (3)$$

Wir betrachten den Potentialverlauf der Gleichungen 1-3 in Excel.

Ebert, Ederer [1.1] zeigen wie man mit dem Morse-Potential die Potentialfläche einer linearen H-C-H Verbindung darstellen kann.



Quelle: Ebert, Ederer [1.1]

Auf der Ordinate ist der H-C und auf der Abszisse der C-H Abstand aufgetragen. Bei einem Abstand von ca. 2,1 befindet sich der Gleichgewichtsabstand. In diesem Zustand ist die Energie am geringsten und daher die Verbindung stabil. Bei sehr großen Abständen dissoziieren die Atome, bei sehr kleinen Abständen wird die Energiefläche sehr steil, die Atome stoßen sich ab. In dieser Berechnung wurden die folgenden Konstanten verwendet, welche der Literatur entnommen wurden.

$$D_e = 0,1336$$

$$c = 1,03613$$

$$r_0 = 2,1163$$

Das gesamte Potential errechnet sich in diesem Beispiel zu

$$V(ABC) = V(AB) + V(BC) = V(r_{AB}) + V(r_{BC})$$

Das Morsepotential hat den Vorteil, dass man damit die Schrödingergleichung lösen kann und die Schwingungsenergie berechnen kann

$$E_v = hv_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v_0^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Darin ist h das plancksche Wirkungsquantum = $6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Js, v die Schwingungsquantenzahl und ν_0 die Frequenz, welche sich wie folgt berechnen lässt.

$$\nu_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}}$$

Darin ist m die Teilchenmasse. Damit lässt sich c aus spektroskopischen Messungen ermitteln.

Für HCl gelten die folgenden Werte (2.2)

$$D_e = 4,437 \text{ eV}$$

$$a = 0,0181181 \text{ pm}^{-1}$$

$$r_e = 127,5 \text{ pm}$$

Gemäß der Literatur (1.3) gilt für HCl

$$a = \sqrt{\frac{kN_A}{2D}}$$

$$F = -k(r - r_e)$$

mit $a = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-1}$ und der Federkonstanten $k = 481 \text{ N/m}$ sowie $D = 434 \text{ kJ/mol}$ und der Avogadrozahl (Loschmidt) $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$. Dadurch gilt für die Frequenz

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Für die reduzierte Masse gilt

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Darin ist m_1 die Masse H und m_2 die Masse Cl. Als Ergebnis erhalten wir $\mu = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Damit wird $f_0 = 8,7 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Daraus erhält man mit

$$\lambda = \frac{c}{f_0}$$

die Wellenlänge $\lambda = 3,46 \text{ }\mu\text{m}$ ($c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$). Dies liegt im Infrarotbereich.

Eine weitere interessante Berechnung findet sich in (1.3) S. 72, die Berechnung der Verformung eines Kochsalzkristalls.

▼ Exkurs: Theorie der chemischen Bindung als Feder-Masse-System

Die chemische Bindung in Salzen (wie NaCl) und Molekülen (wie HCl) verhält sich wie ein **anharmonischer Oszillator**. Die Atome ziehen sich gegenseitig elektrostatisch an. Erst bei geringem Abstand stoßen sich die Elektronenhüllen ab. Es stellt sich ein *Gleichgewichtsabstand* r_0 ein. Die rücktreibende Kraft bei Stauchung der Bindung ist größer als bei Dehnung um denselben Auslenkungsbetrag. Allein für winzige Auslenkungen ist die Schwingung angenähert harmonisch, d. h. die rücktreibende Kraft ist der Auslenkung proportional: $F = -k \cdot (r - r_0)$. Bei Zufuhr der *Dissoziationsenergie* D zerfällt die Bindung. Die potentielle Energie $U(r)$ der chemischen Bindung beschreibt das **MORSE-Potential**.

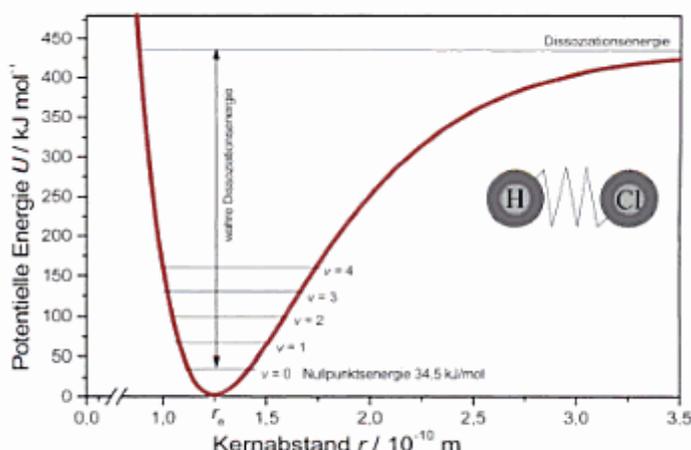
$$U(r) = D \cdot \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 \quad \text{mit} \quad a = \sqrt{\frac{k \cdot N_A}{2D}}$$

Die Bindung kann nur diskrete Schwingungszustände (*Energieeigenwerte*) einnehmen.

$$E_{\text{vib}}(v) = hf_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(hf_0)^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

v Schwingungsquantenzahl:

- 0 → 1: Grundschiwingung
- 0 → 2: erste Oberschiwingung
- 0 → 3: zweite Oberschiwingung



▲ Das Chlorwasserstoffmolekül als anharmonischer Oszillator mit der Federkonstante $k = 481 \text{ N/m}$, $a = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $D = 434 \text{ kJ/mol}$. Im ruhenden Schwerpunkt herrscht fiktiv die reduzierte Masse $\mu = m_H m_{Cl} / (m_H + m_{Cl}) = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Damit ergibt sich die Frequenz der Grundschiwingung $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k / \mu} = 8,7 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, was der Wellenlänge $\lambda = c / f_0 = 3,46 \text{ }\mu\text{m}$ im Infrarotbereich (Wärmestrahlung) entspricht.

► Analog kann man die Ionenbindung im Kochsalz NaCl berechnen.



Energieumrechnung:

$$1 \text{ J} = 6,0221 \cdot 10^{20} \text{ kJ/mol} = 5,0341 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1} = 6,2415 \cdot 10^{18} \text{ eV}$$

Verformung eines Kochsalzkristalls

■ Spannungsfreier Zustand:

Am Potentialminimum beim Gleichgewichtsabstand r_0 ist die resultierende Kraft (Ableitung des Potentials) null: $F = U'(r_0) = 0$

■ Die *elastische Dehnung* eines Salzkristalls ist nur begrenzt möglich.

Eine äußere Kraft F oder Zugspannung σ erzeugt im Kristall ein *Verformungspotential*, das wir uns geometrisch als Schiefstellung der Potentialkurve vorstellen können: $V = -F(r-r_0) - \sigma r_0^2 (r-r_0)^2$. Im gespannten Zustand wird die Kraft maximal: $U'(r) + V'(r) = 0$. Für NaCl ist dies beim Bindungsabstand $r = 2,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ erreicht.

■ *Elastizitätsmodul* E :

die auf die Bindungslänge r_0 bezogene Krümmung der Potentialkurve im Minimum, ► 5.7.2

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{U''(x)}{(1+U'(x)^2)^{3/2}} = \frac{U''(r_0)}{r_0} = \frac{2Da^2}{r_0} = \frac{k \cdot N_A}{r_0}$$

NaCl mit $D = 411 \text{ kJ/mol}$, $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $k = 120 \text{ N/m}$ erreicht bei einer Verformung auf $r = 2,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ theoretisch ein E-Modul von $2,56 \cdot 10^{35} \text{ Pa}$. Der spröde Kristall bricht früher!

■ *Bruchdehnung* A :

der Wendepunkt der Potentialkurve

$U''(r) = 0$ ist erfüllt für $r_B = r_0 + \ln 2/a$.

Mit $a = 9,4 \cdot 10^9$ und $r_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ wäre:

$$A = \frac{r_B - r_0}{r_0} \approx 26\%$$

Der spröde Kochsalzkristall bricht vorher!

■ *Kompressionsmodul* K

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)} \quad \text{mit} \quad \mu \approx 0,3$$

■ *Dichte* ρ eines kubischen Gitters

$$\rho = \frac{M}{2N_A r_0^3} = \frac{(23 + 35,45) \text{ g/mol}}{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

Der berechnete Wert trifft die Dichte von Kochsalz genau.

Literatur

1.1 Ebert, Ederer: Computerberechnungen in der Chemie

1.2 Moelwyn-Hughes: Physikalische Chemie

1.3 P. Kurzweil, P. Scheipers: Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente, Vieweg, 2010

2.1 Wikipedia

2.2 chempedia