

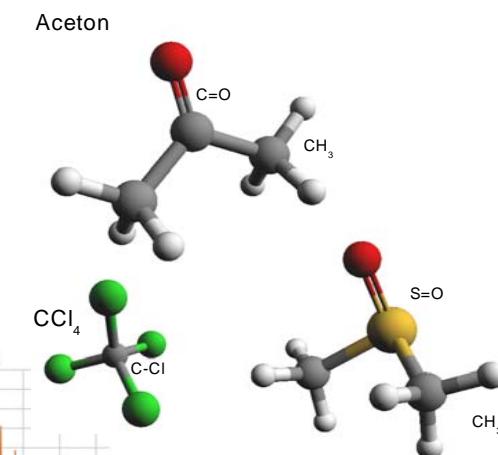
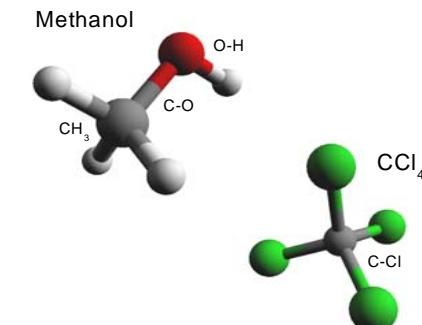
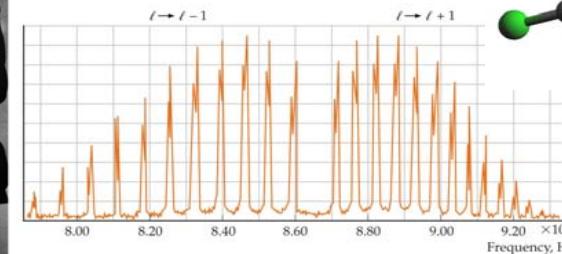
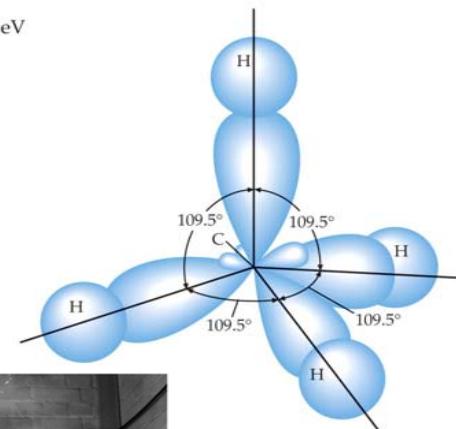
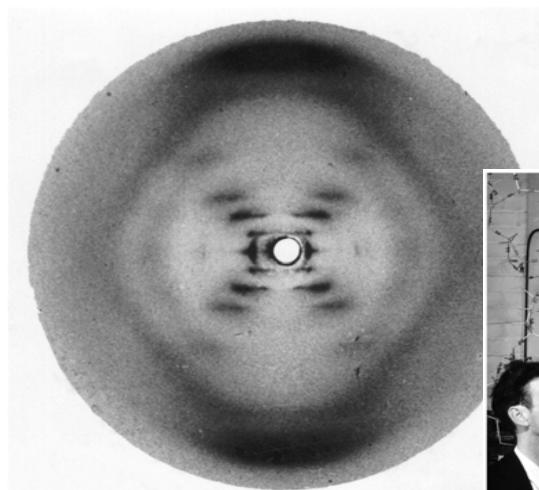
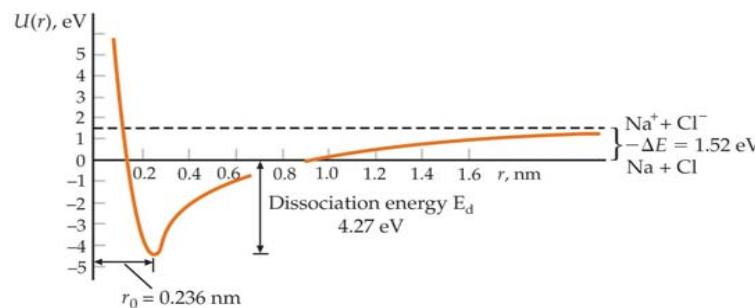
# Moderne Physik

## Tipler-Mosca 37. Moleküle (Molecules) Physik

### 37.1 Die chemische Bindung (Molecular bonding)

### 37.2 Mehratomige Moleküle (Polyatomic molecules)

### 37.3 Energieniveaus und Spektren zweiatomiger Moleküle (Energy levels and spectra of diatomic molecules)



Dimethylsulfoxid (DMSO)



## 37.1 Die chemische Bindung (Molecular bonding)

Ein zweiatomiges Molekül kann man sich als zwei positiv geladene Ionen vorstellen, die durch Elektronen zusammengehalten werden. Diese Elektronen gehören zum gesamten Molekül  $\Rightarrow$  die molekularen Wellenfunktionen der bindenden Elektronen nennt man Molekülorbitale.

## Die ionische Bindung

Ionenbindung z.B. in Salzen wie NaCl:

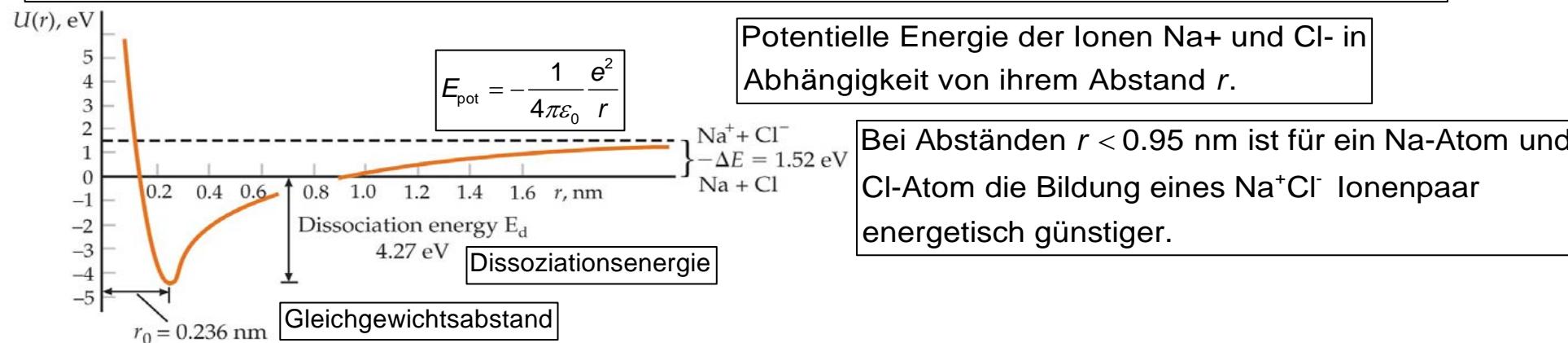
Na: 3s-Elektron weitgehend außerhalb der beiden vollständig gefüllten inneren Schalen  $\Rightarrow$

Ionisierungsenergie für dieses Außenelektron 5.14 eV.

Cl: es fehlt ein Elektron, um die äußerste Schale vollständig zu füllen  $\Rightarrow$

Elektronenaffinität: Energie, die frei wird bei der Aufnahme eines Elektrons  $\Rightarrow$  bei Cl 3.62 eV

$\Rightarrow$  die Bildung eines  $\text{Na}^+$  Ions und eines  $\text{Cl}^-$  Ions durch Übergang eines Elektrons vom Natriumatom zum Chloratom erfordert  $5.14 \text{ eV} - 3.62 \text{ eV} = 1.52 \text{ eV}$  wenn beide Ionen weit voneinander sind.



Bei sehr geringen Abständen wirkt eine sehr starke Abstoßungskraft, beruhend auf dem Pauli'schen Ausschließungsprinzip. Bei geringen Abständen zwischen den Ionen überlappen die Wellenfunktionen der inneren Elektronen  $\Rightarrow$  wegen des Pauli'schen Ausschließungsprinzips müssen dabei einige Elektronen in Quantenzustände höherer Energie ausweichen (siehe Teil 35).

Beispiel 37.1: Die Energie eines Natrium-Fluorid-Ionenpaars

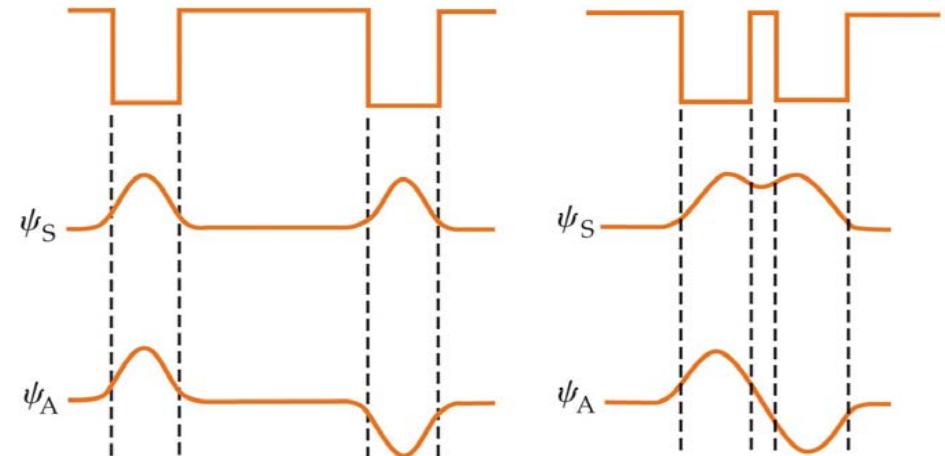
**Die kovalente Bindung**

Die kovalente Bindung kommt bei gleichen oder ähnlichen Atomen zum Tragen (z.B.  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ).

**Prinzip der kovalenten Bindung**

Zwei weit voneinander liegende Potentialkästen mit endlich hohen Wänden: Die Wellenfunktion kann räumlich entweder symmetrisch ( $\psi_s$ ) oder antisymmetrisch ( $\psi_a$ ) sein. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung und die Energie ist dabei dieselbe.

Gegeben: Zwei Potentialkästen mit endlich hohen Potentialwänden, und ein einzelnes Elektron befindet sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einem der beiden Kästen  
 ⇒ weil beide Kästen identisch sind, muß die Wahrscheinlichkeitsverteilung ( $\sim |\psi|^2$ ) symmetrisch zur Mitte zwischen den Kästen sein ⇒  $\psi$  muß bezüglich des Austauschs der Kästen entweder symmetrisch ( $\psi_s$ ) oder antisymmetrisch ( $\psi_a$ ) sein.



Die beiden Potentialkästen sind nahe beisammen ⇒ zwischen ihnen ist die räumlich antisymmetrische Wellenfunktion ungefähr null, die symmetrische relativ groß.

Zweites Elektron eingebracht  $\Rightarrow$  Wellenfunktion für Teilchen, die dem Pauli'schen Ausschließungsprinzip gehorchen, sind **antisymmetrisch** bezüglich des Austauschs der Teilchen  $\Rightarrow$  gesamte Wellenfunktion für zwei Elektronen kann als Produkt einer räumlichen Anteils (symmetrisch bzw. antisymmetrisch) und eines Spinanteils (antisymmetrisch oder symmetrisch) ausgedrückt werden.

Symmetrie des Spinanteils  $\varphi_{S,m_S}$  der Wellenfunktion für zwei Elektronen:

$\varphi_{1,+1} = \uparrow_1 \uparrow_2$  für  $S = 1, m_S = +1$  bzw.  $\varphi_{1,-1} = \downarrow_1 \uparrow_2$  für  $S = 1, m_S = -1$  symmetrisch bezüglich Austausch,

$\varphi_{1,0} \sim \uparrow_1 \downarrow_2 + \uparrow_2 \downarrow_1$  für  $S = 1, m_S = 0$  symmetrisch bezüglich Austausch,

$\varphi_{0,0} \sim \uparrow_1 \downarrow_2 - \uparrow_2 \downarrow_1$  für  $S = 0, m_S = 0$  antisymmetrisch bezüglich Austausch  $\Rightarrow$

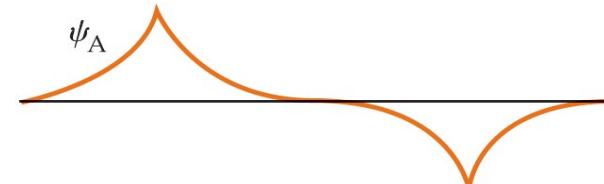
$\varphi_{S,m_S}$  symmetrisch bei parallelen Spins ( $S = 1$ ), und antisymmetrisch bei antiparallelen Spins ( $S = 0$ )  $\Rightarrow$

For the total wave function of two electrons to be antisymmetric, the space part of the wave function must be antisymmetric for parallel spins ( $S = 1$ ) and symmetric for antiparallel spins ( $S = 0$ ).

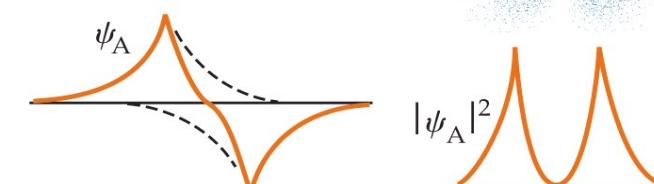
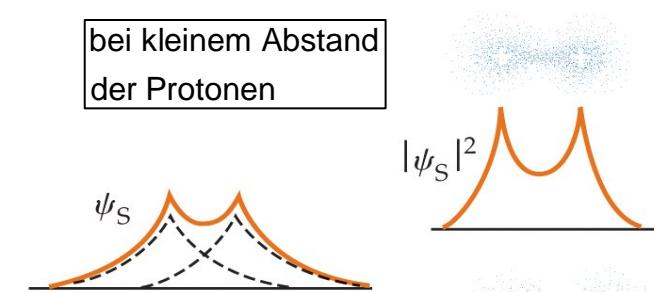
#### SPIN ALIGNMENT AND WAVE-FUNCTION SYMMETRY

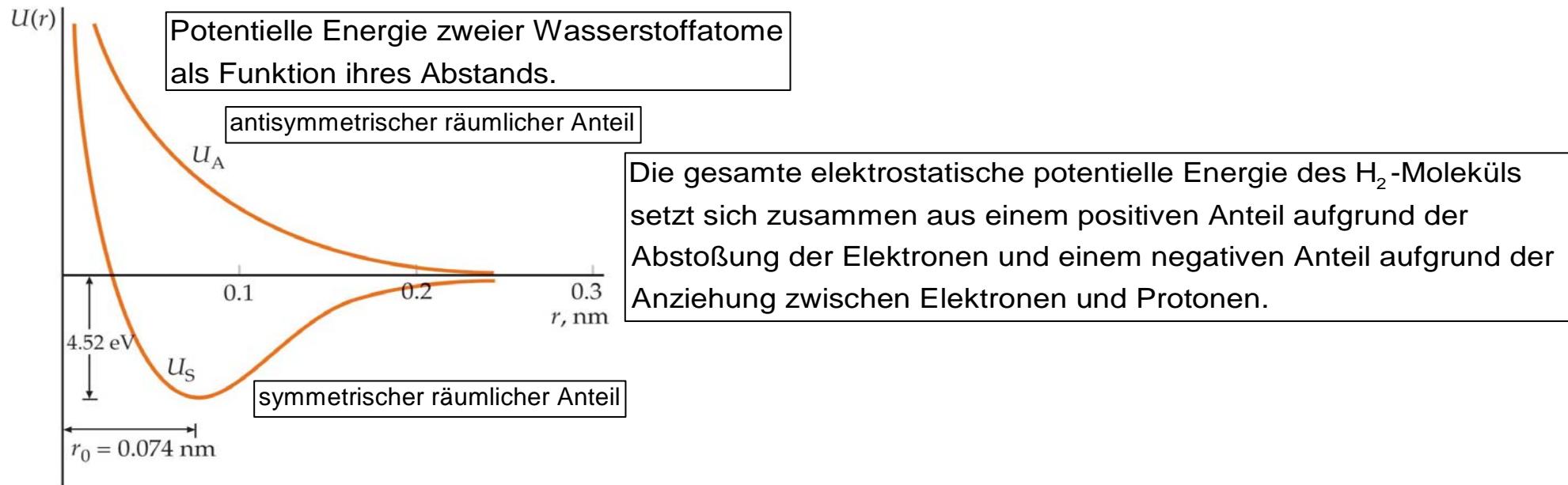
Räumliche Anteile der symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktion für zwei Wasserstoffatome

bei großem Abstand der Protonen



bei kleinem Abstand der Protonen





Die Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen ist gesättigt, weil kein weiteres Elektron hinzutreten kann wegen Abstoßung bzw. Pauli-Prinzip  $\Rightarrow$  kein stabiles  $\text{H}_3$  Molekül möglich.

Die Bindung zwischen zwei gleichen Atomen ist rein kovalent.

Die Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Atomen ist meist eine Mischung aus kovalenter und ionischer Bindung.

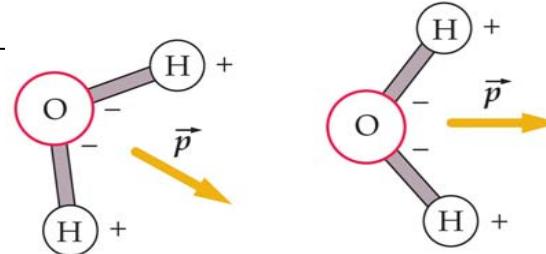
Ausmaß der ionischen bzw. kovalenten Bindung gegeben aus dem gemessenen elektrischen Dipolmoment  $p_{\text{exp}}$  des Moleküls. Für eine rein ionische Bindung wäre  $p_{\text{ion}} = er_0$  mit  $r_0$  Gleichgewichtsabstand  $\Rightarrow$   $p_{\text{exp}} / p_{\text{ion}}$  definiert den Anteil an ionischer Bindung

z.B. bei NaCl ist  $p_{\text{exp}} = 3.00 \times 10^{-29} \text{ C m}$ ,  $p_{\text{ion}} = er_0 = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(2.36 \times 10^{-10} \text{ m}) = 3.78 \times 10^{-29} \text{ C m} \Rightarrow p_{\text{exp}} / p_{\text{ion}} = 0.79 = 79\%$

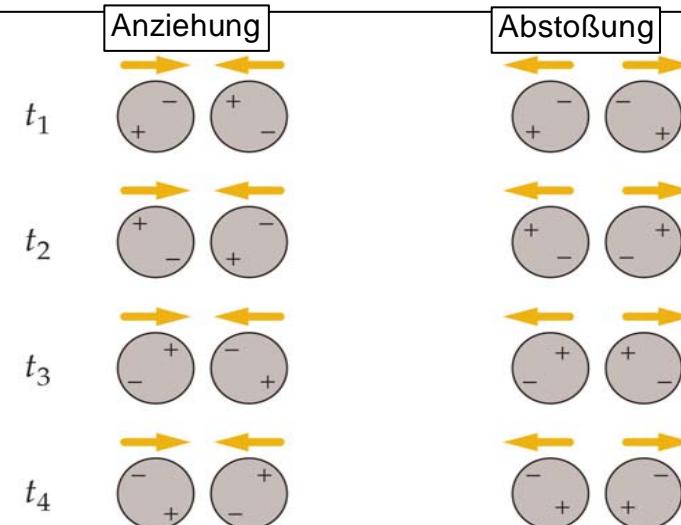
## Andere Bindungsarten

## Die Van-der-Waals-Bindung

Van-der-Waals-Kräfte beruhen auf die Wechselwirkung von permanenten oder induzierten elektrischen Dipolmomenten der Moleküle oder Atome. Sie sind wesentlich schwächer als die ionische oder die kovalente Bindung.



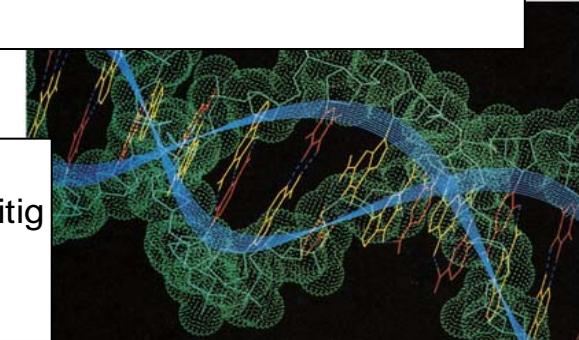
Van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei polaren Molekülen  $\Rightarrow$  das vom Dipolmoment des einen Moleküls erzeugte elektrische Feld richtet das andere Molekül so aus, daß beide Dipolmomente einander anziehen.



Van-der-Waals-Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen, deren zeitliches Mittel des Dipolmomentes null ist. Aufgrund der zeitlichen Schwankungen der Elektronendichte werden momentane (transiente) Dipolmomente induziert  $\Rightarrow$  Erzeugung eines transienten elektrischen Feldes  $\Rightarrow$  Wechselwirkung der benachbarten Atome bzw. Moleküle, Abstoßung unwahrscheinlicher als Anziehung.

## Die Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung tritt auf, wenn ein Proton (Wasserstoffkern) eines Moleküls auf ein Sauerstoff-, Stickstoff-, oder Fluoratom gebunden ist und gleichzeitig als Verbindungsglied zu einem anderen solchen Atom (im selben oder in einem anderen Molekül) wirkt.



Wasserstoffbrückenbindung schwächer als ionische oder kovalente Bindung, aber stärker als Van-der-Waals-Bindung.  
Aufteilung eines Protons auf zwei Atome ähnlich der Aufteilung eines Elektrons zwischen zwei Atomen bei der kovalenten Bindung.

### Die metallische Bindung

In einem Metall gehört jedes Valenzelektron zu sehr vielen Atomen  $\Rightarrow$  die Bindung verteilt sich über das gesamte Volumen  $\Rightarrow$  Raumgitter aus positiven Ionen, zwischen denen ein Elektronen-Gas sich befindet (Elektronen frei beweglich)  $\Rightarrow$  Ähnlichkeit mit der kovalenten Bindung.

Anzahl der freien Elektronen ähnlich hoch wie die Anzahl der Atome im Gitter.

### 37.2 Mehratomige Moleküle (Polyatomic molecules)

Für das Zustandekommen einer kovalenten Bindung ist entscheidend, daß die Wellenfunktion der Valenzelektronen der einzelnen Atome möglichst stark überlappen.

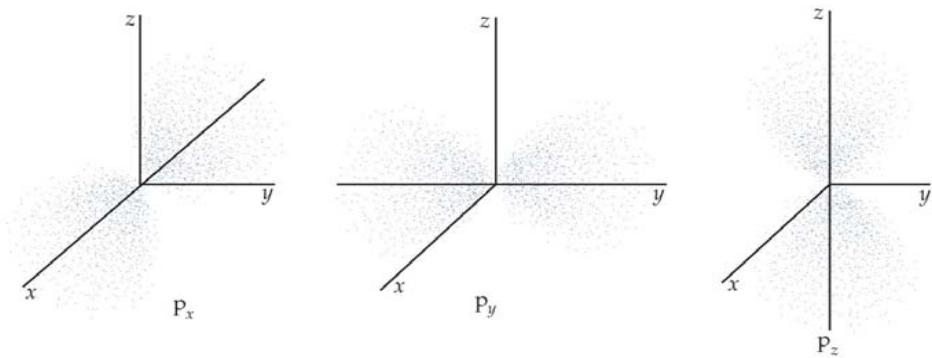
Beispiel Wassermolekül  $\Rightarrow$  Sauerstoff im Grundzustand: Elektronenkonfiguration  $[\text{He}] 2s^2 2p^4 \Rightarrow$  vollständig besetzte Schalen und Unterschalen tragen nicht zur Bindung bei, 2p-Unterschale kann sechs Elektronen aufnehmen, je zwei in jedem der drei räumlichen Zustände (Orbitale) mit  $\ell=1$  <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/2p/index.html> .

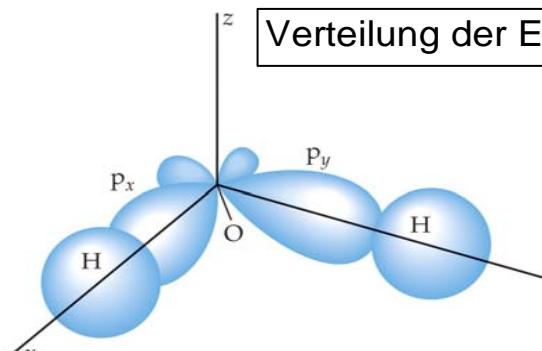
Weil diese Zustände die gleiche Energie haben  $\Rightarrow$  auch Linearkombinationen möglich  $\Rightarrow p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ - Atomorbitale  $p_x \sim \sin\theta\cos\phi, p_y \sim \sin\theta\sin\phi, p_z \sim \cos\phi$

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/2p/index.html>

im Sauerstoffatom maximale Überlappung der Elektronenwellenfunktionen wenn:  
zwei der vier 2p-Elektronen mit antiparallelem Spins in einem der Atomorbitale gepaart sind (z.B. im  $p_z$ -Orbital), das dritte in einem zweiten Atomorbital (z.B. im  $p_x$ -Orbital) befindet, und das vierte in einem dritten Atomorbital (z.B. im  $p_y$ -Orbital) befindet.

<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/O/econ.html>

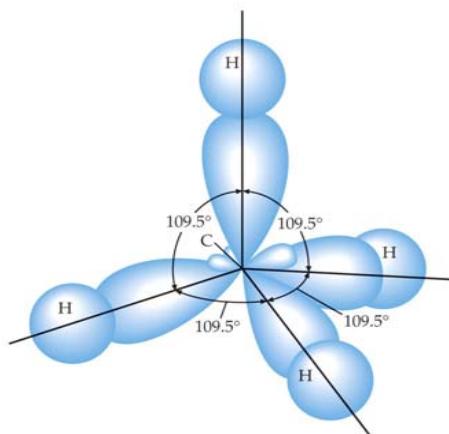




### Verteilung der Elektronenladung im Wassermolekül $\text{H}_2\text{O}$

Jedes der ungepaarten Elektronen geht dann eine Bindung mit dem Elektron jeweils eines Wasserstoffatoms ein.  
Wegen gegenseitige Abstoßung der Wasserstoffatome  $\Rightarrow$  Winkel zwischen den O-H-Bindungen 104.5° statt 90°.

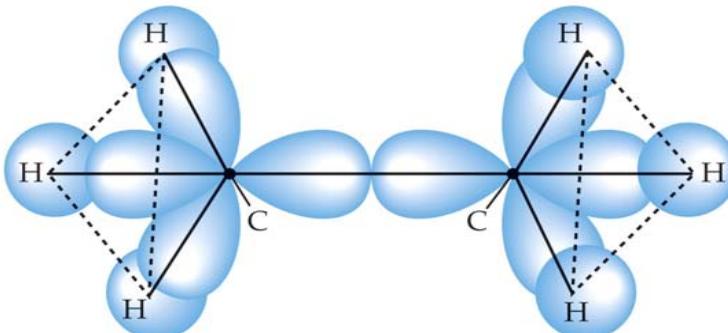
Ähnliche Überlegung für  $\text{NH}_3$   $\Leftrightarrow$   
Elektronenkonfiguration von N: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>  $\Rightarrow$  die drei Elektronen befinden sich in p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, und p<sub>z</sub>  $\Rightarrow$  wegen Abstoßung der H  $\Rightarrow$  Winkel zwischen den Bindungen > 90°



Kohlenstoff bildet sehr unterschiedlichen Bindungen auf  $\Rightarrow$  Vielfalt der organischen Substanzen.  
Elektronenkonfiguration von C: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>  $\Rightarrow$  Vierbindigkeit von C durch Promotion eines 2s-Elektrons in einen 2p-Zustand und Hybridisierung ( $\text{sp}^3$ )  $\Rightarrow$  vier gleiche Hybrid-Orbitale

### Verteilung der Elektronenladung im Methanmolekül $\text{CH}_4$

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AO-hybrids/sp3/index.html>



### Verteilung der Elektronenladung in Ethan $\text{C}_2\text{H}_6$

sp<sup>2</sup>-Hybridisierung siehe  
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AO-hybrids/sp2/index.html>  
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AO-hybrids/sp2/index.html>

## 37.3 Energieniveaus und Spektren zweiatomiger Moleküle (Energy levels and spectra of diatomic molecules)

Energie, die ein Molekül abgibt oder aufnimmt: elektronische Anregung, Schwingung, Rotation.

## Rotationsenergieniveaus

Zweiatomiges Molekül bestehend aus zwei Massen  $m_1$  und  $m_2$  im Abstand  $r \Rightarrow$  Molekül rotiert  $\Rightarrow$

Achse geht durch Massenmittelpunkt  $\Rightarrow$  kinetische Energie der Rotation (Gl. 9.11)  $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \Rightarrow$

mit Drehimpuls (Gl. 10.11)  $L = I \omega \Rightarrow E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I} \Rightarrow$  Lösung der Schrödinger-Gleichung für Rotation  $\Rightarrow$

Quantisierung des Drehimpulses  $L^2 = J(J+1)\hbar^2$  wobei  $J = 0, 1, 2, \dots$  Rotationsquantenzahl  $\Rightarrow$

$$\text{Energieniveaus } E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = J(J+1)B$$

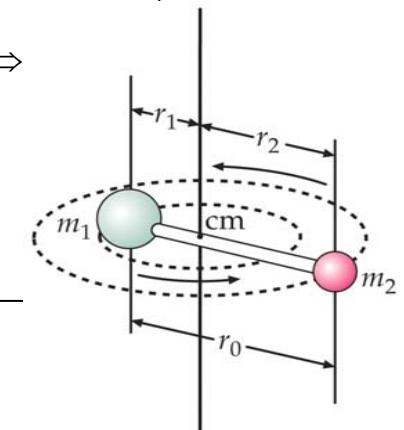
wobei  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  Rotationskonstante bzw. charakteristische Rotationsenergie.

$$E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 37-13$$

CHARACTERISTIC ROTATIONAL ENERGY

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad 37-15$$

DEFINITION—REDUCED MASS



Trägheitsmoment (siehe Gl. 9.10)  $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ ,  
 aus Gl. (8.1)  $0 = m_1 r_1 - m_2 r_2 \Rightarrow m_1 r_1 = m_2 r_2$  wobei  
 Gleichgewichtsabstand  $r_0 = r_1 + r_2$   
 $\Rightarrow I = \mu r_0^2$  wobei  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  reduzierte Masse

Für die Angabe von Atom- und Molekülmassen wird oft die atomare Masseneinheit u verwendet, definiert als  $\frac{1}{12}$  der Masse eines neutralen Atoms  $^{12}\text{C}$   $\Rightarrow$  Masse eines Atoms in der atomaren Masseneinheit u numerisch gleich der Molmasse des Atoms in Gramm  $\Rightarrow$

$$1 \text{ u} = \frac{1 \text{ g mol}^{-1}}{N_A} = \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Die Energieniveaus der Rotation sind um einige Größenordnungen kleiner als die der Elektronenanregung  $\Rightarrow$  Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus  $\triangleq$  Emission bzw. Absorption eines Photons im Mikrowellenbereich.

Energiedifferenzen  $\Delta E$  zwischen den Rotationsniveaus klein gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$   $\Rightarrow$  bei gewöhnlichen Temperaturen Rotationsübergänge durch Stöße mit anderen Molekülen.

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html>

Für Übergänge zwischen Rotationszustände gilt die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$   
(gilt bei unverändertem elektronischen Zustand)

**Schwingungsniveaus**

Siehe auch Teil 35.3: Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für den einfachen harmonischen Oszillators  $\Rightarrow$

Energieniveaus  $E_{\text{vib}} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu$  wobei  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  Schwingungsquantenzahl  $\Rightarrow$  Energieniveaus sind äquidistant,

Eigenfrequenz eines zweiatomigen Moleküls aus  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}}$  wobei  $\mu$  reduzierte Masse, Gl. (37.15),

und  $k_F$  effektive Kraftkonstante des zweiatomigen Moleküls.

$$E_{\nu} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad 37-18$$

**VIBRATIONAL ENERGY LEVELS**

Beispiel 37.4: Bestimmung der Kraftkonstante eines Moleküls

[mögliches Prüfungsbeispiel](#)

Für Übergänge zwischen Schwingungszustände eines harmonischen Oszillators gilt die Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$  (gilt bei unverändertem elektronischen Zustand).

Die Schwingungsenergie ist ca. 1000 größer als die Rotationsenergie, und üblicherweise größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur  $\Rightarrow$  daher werden bei gewöhnlichen Temperaturen Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus fast nie durch Molekülstöße ausgelöst.

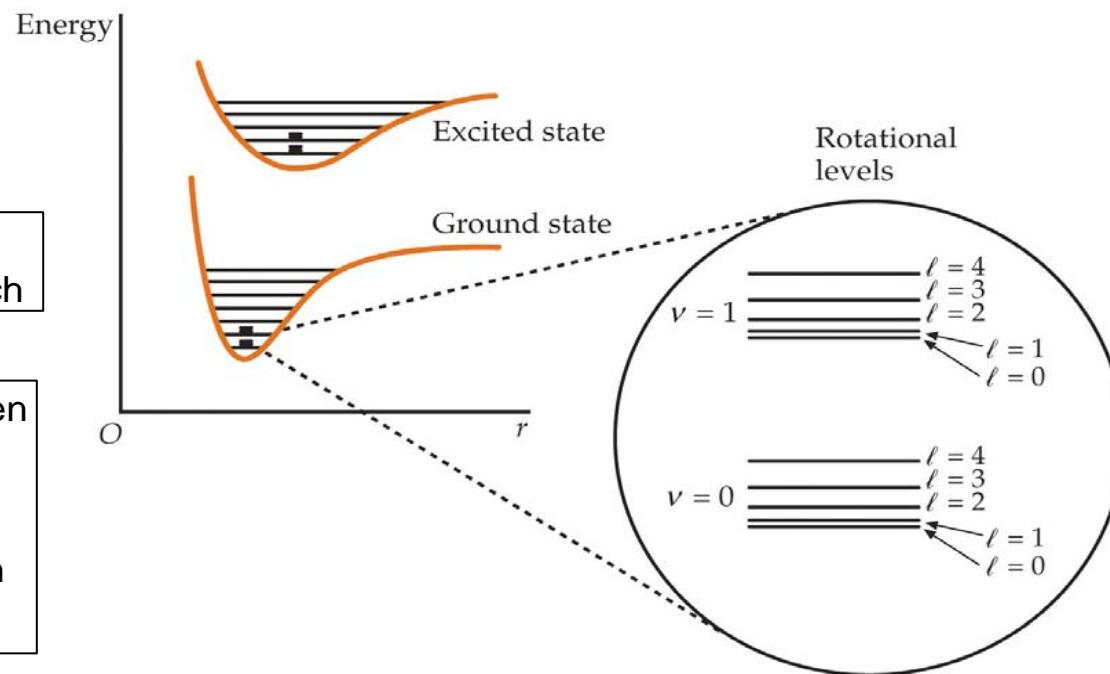
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/molecule/vibspe.html#c1>

**Emissionsspektren**

Energieniveaus der elektronischen Anregung sowie der Schwingung und der Rotation eines zweiatomigen Moleküls

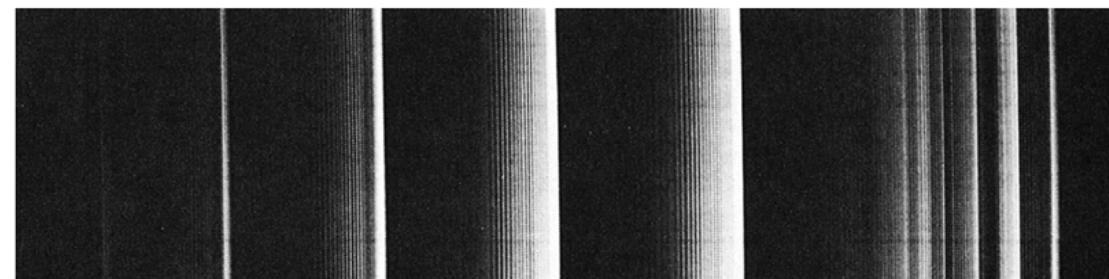
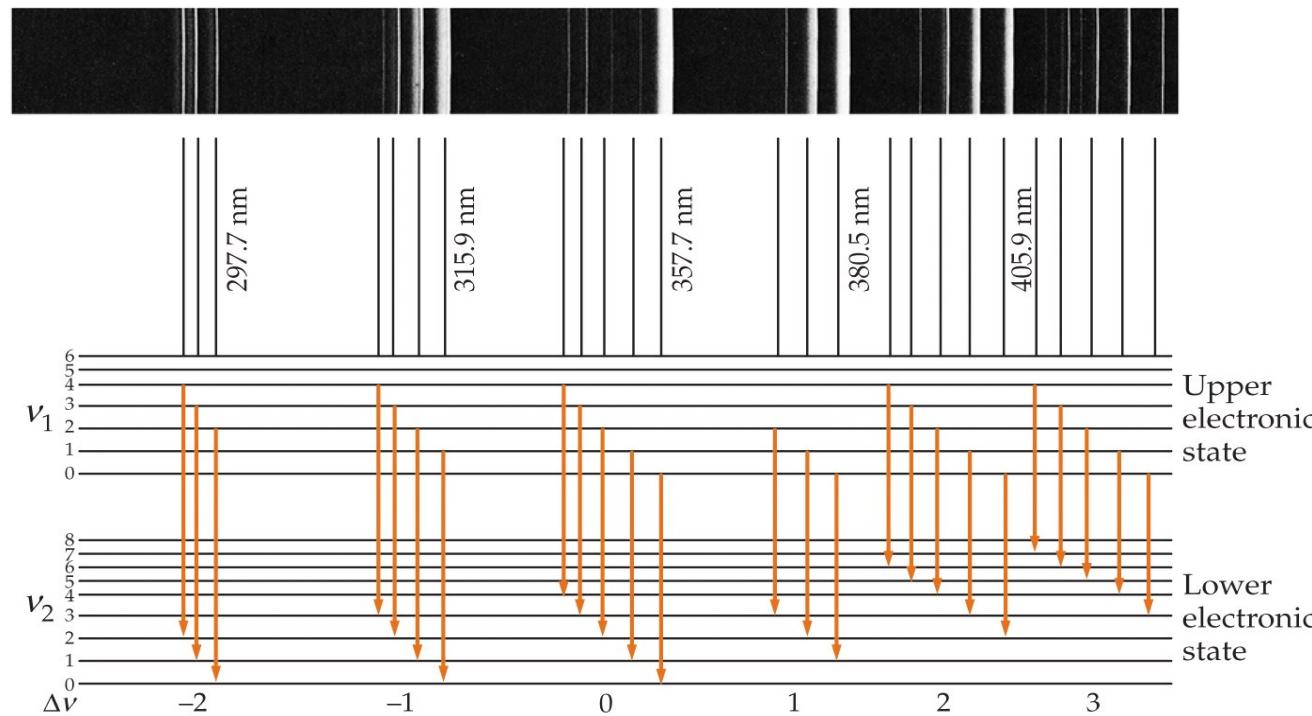
Die Grundfrequenzen der Schwingung sind in beiden elektronischen Zuständen unterschiedlich

Für Übergänge zwischen Schwingungszuständen in verschiedenen elektronischen Zuständen gilt die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1$  nicht  $\Rightarrow$  Emission bzw. Absorption im sichtbaren Bereich  $\Rightarrow$  optisches Spektrum des Moleküls.



Abstand der Rotationsenergieniveaus steigt mit zunehmendem  $J \Rightarrow$  weil die Quanten der Rotationsenergie eines Moleküls viel kleiner sind als die der Schwingung oder der elektronischen Anregung  $\Rightarrow$  Rotationsübergänge führen zu Feinstruktur der Spektrallinien in den optischen Molekülspektren  $\Rightarrow$  Banden

### Emissionsspektrum von $\text{H}_2$



## Absorptionsspektren

In der Molekülspektroskopie wird oft die Infrarotsorption ausgenutzt  $\Rightarrow$  durch Infrarotstrahlung werden Schwingungs- und Rotationsübergänge des elektronischen Grundzustandes angeregt.

Ber Raumtemperatur ( $k_B T = (8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1})(300 \text{ K}) = 0.0259 \text{ eV}$ ) befinden sich die meisten Molekülen im Schwingungsgrundzustand  $v = 0$  (mit Energie  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ ), aber in mehreren Rotationszuständen  $\Rightarrow$

Absorption von Infrarotstrahlung  $\Rightarrow$  Übergang von  $\nu = 0$  nach  $\nu = 1$ .

Annahme: Molekül im Grundzustand  $v=0$  mit Rotationszustand  $J$

$$\Rightarrow \text{Anfangsenergie } E_J = \frac{1}{2} h\nu + J(J+1)B \Rightarrow$$

Übergang nach  $v=1 \Rightarrow$  wegen Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$

$$\Rightarrow \text{Endenergie } E_{J+1} = \frac{3}{2}h\nu + (J+1)(J+2)B \text{ bzw.}$$

$$E_{J-1} = \frac{3}{2}h\nu + (J-1)(J)B \Rightarrow$$

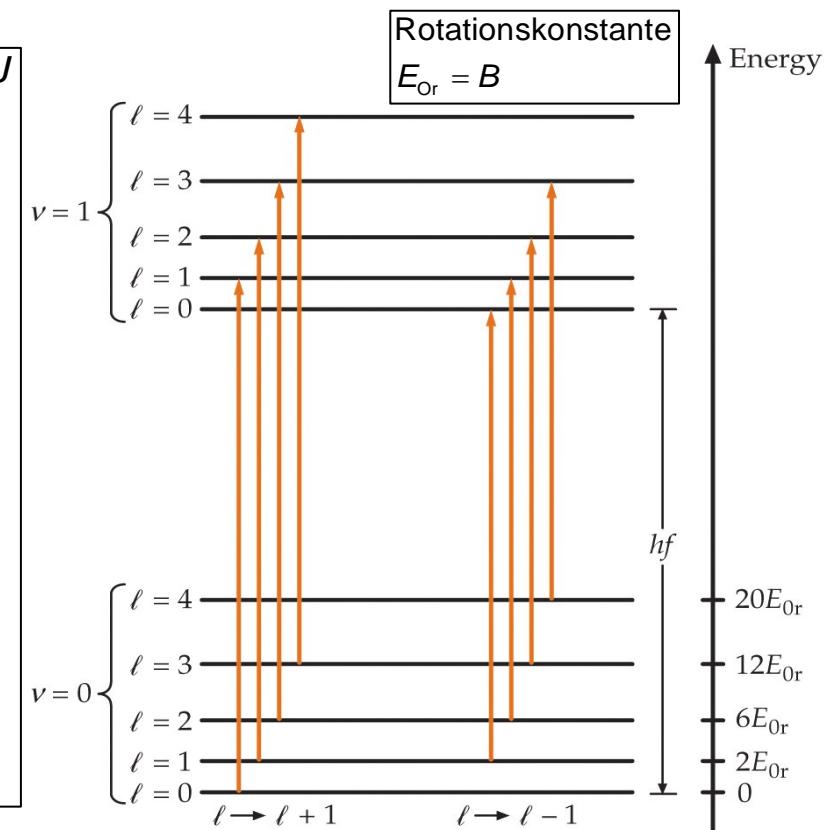
Energiedifferenzen  $\Delta E_{I \rightarrow I+1} = E_{I+1} - E_I =$

$$= \frac{3}{2}h\nu + (J+1)(J+2)B - \frac{1}{2}h\nu + J(J+1)B = h\nu + 2(J+1)B$$

bzw.

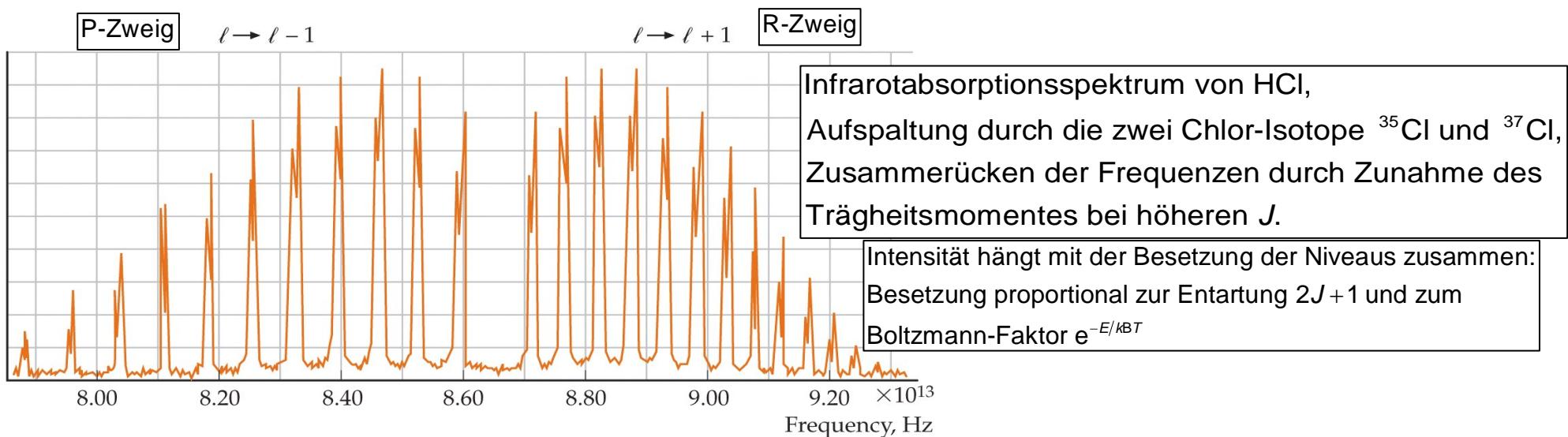
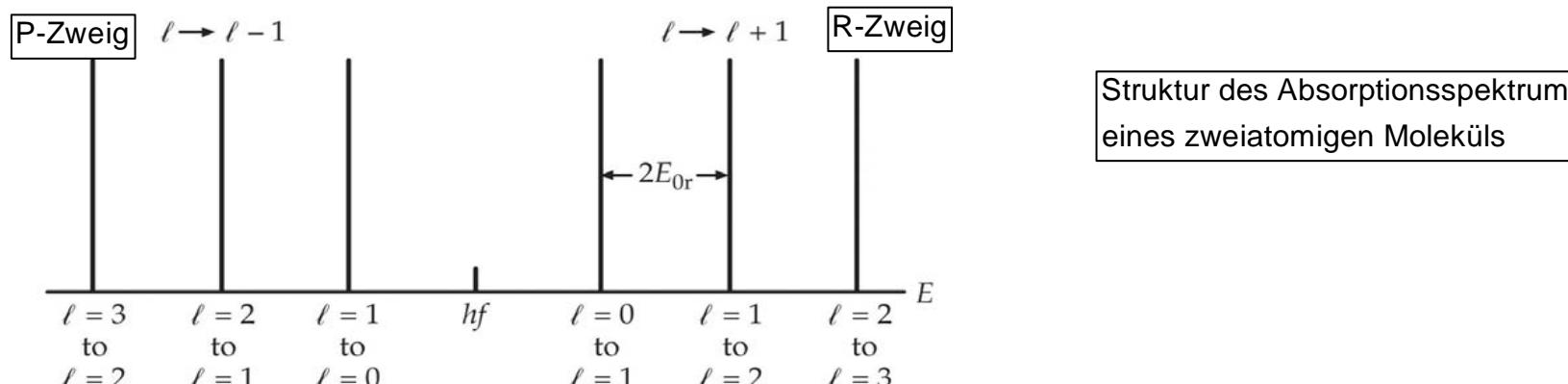
$$\Delta E_{l \rightarrow l-1} = E_{l-1} - E_l =$$

$$= \frac{3}{2}h\nu + (J-1)(J)B - \frac{1}{2}h\nu + J(J+1)B = h\nu - 2JB$$



Im Absorptionsspektrum sind daher äquidistante Frequenzen mit Abstand  $2B/h$  zu erwarten, mit einer Lücke von  $4B/h$  bei der Eigenfrequenz  $\nu \Leftrightarrow$  Lücke beruht darauf, daß der reine Schwingungsübergang  $\Delta\nu = \pm 1$  und  $\Delta J = 0$  nicht erlaubt ist.

Aus Abstand der Absorptionsmaxima  $\Rightarrow$  Rotationskonstante  $B$  bestimbar  $\Rightarrow$  Trägheitsmoment des Moleküls bestimbar



**Infrarot-Spektroskopie**

siehe

<http://de.wikipedia.org/wiki/IR-Spektroskopie>

Bruker Optics

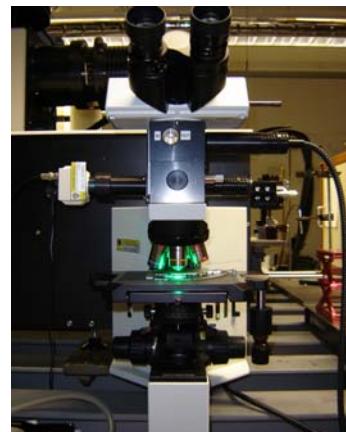
Anwendungsbereiche  
Guide for Infrared Spectroscopy<http://www.brukeroptics.de/applications/index.html><http://www.brukeroptics.de/downloads/GuideIFS.zip>**Raman-Spektroskopie**

siehe

[http://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy)

Jobin Yvon

Grundlagen und Anwendungen

[http://www.jobinyvon.de/dedivisions/Raman/raman\\_resource.htm](http://www.jobinyvon.de/dedivisions/Raman/raman_resource.htm)**Ramanspektroskopie (Musso)**  
Vorlesung + Übung ab SS2008