

Moderne Physik

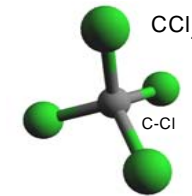
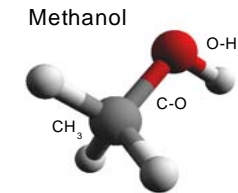
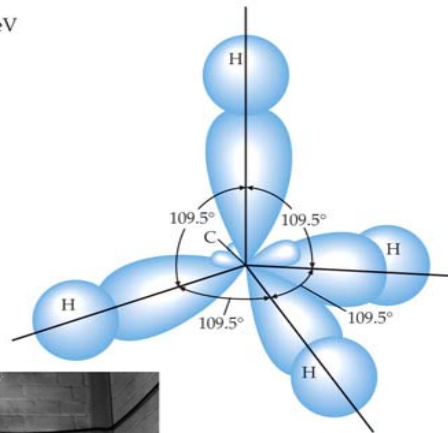
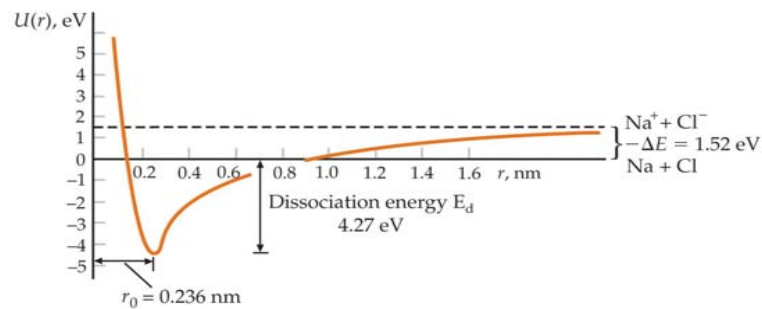
Tipler-Mosca
Physik

37. Moleküle (Molecules)

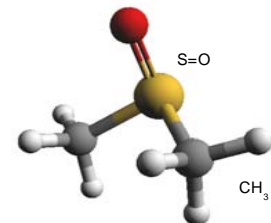
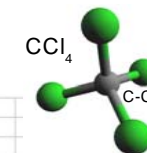
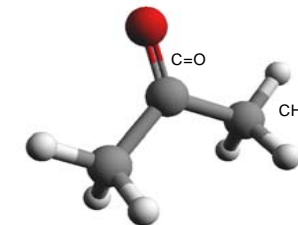
37.1 Die chemische Bindung (Molecular bonding)

37.2 Mehratomige Moleküle (Polyatomic molecules)

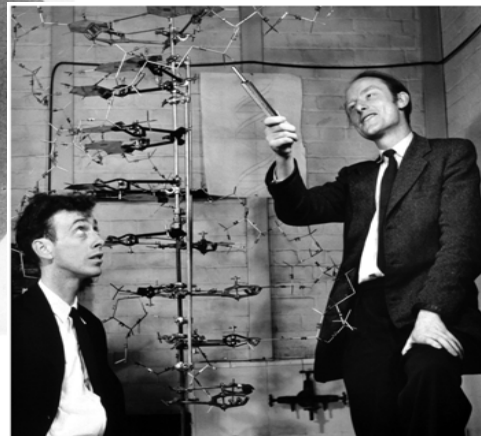
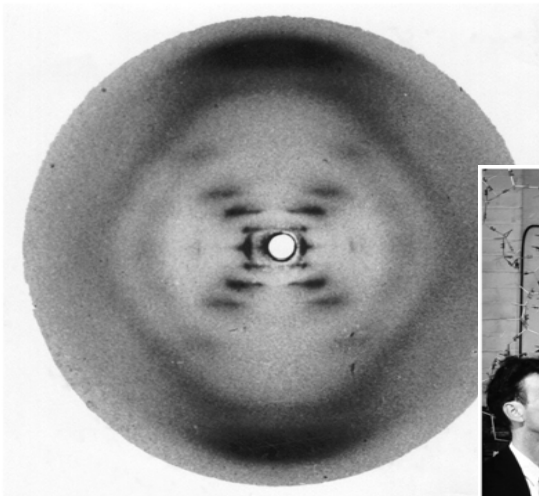
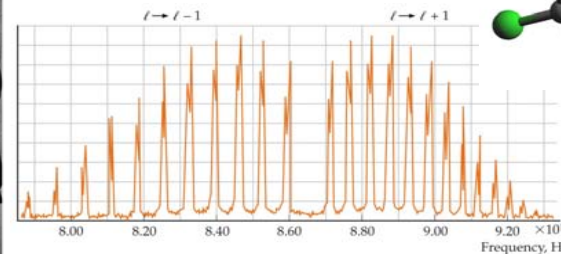
37.3 Energieniveaus und Spektren zweiatomiger Moleküle (Energy levels and spectra of diatomic molecules)



Aceton



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

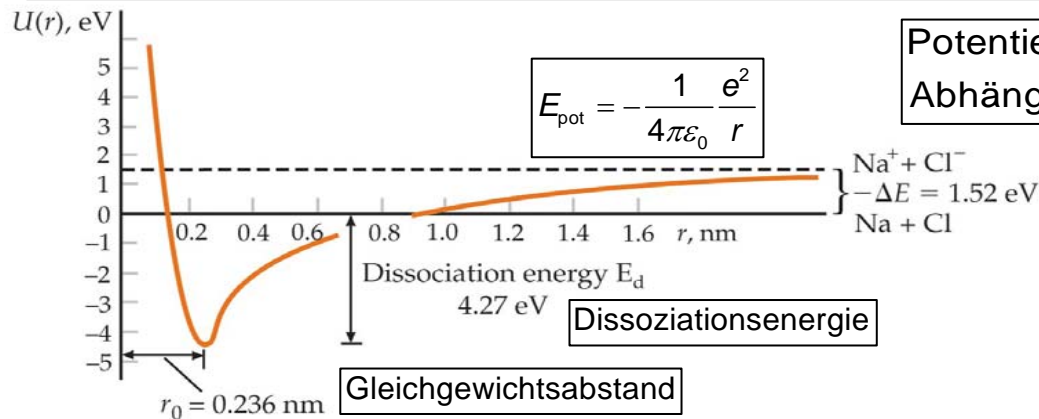
Ionenbindung z.B. in Salzen wie NaCl:

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 Na^+ Ions und eines 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.



Potentielle Energie der Ionen Na^+ und Cl^- in Abhängigkeit von ihrem Abstand r .

Bei Abständen $r < 0.95 \text{ nm}$ ist für ein Na-Atom und Cl-Atom die Bildung eines Na^+Cl^- Ionenpaar energetisch günstiger.

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).

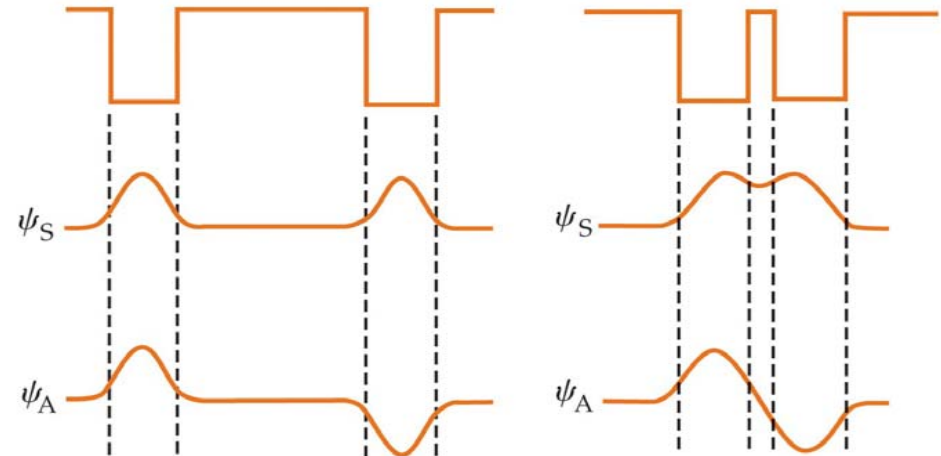
Die kovalente Bindung

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 (ψ_S) oder antisymmetrisch (ψ_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 \Rightarrow weil beide Kästen identisch sind, muß die Wahrscheinlichkeitsverteilung ($\sim |\psi|^2$) symmetrisch zur Mitte zwischen den Kästen sein $\Rightarrow \psi$ muß bezüglich des Austauschs der Kästen entweder symmetrisch (ψ_S) oder antisymmetrisch (ψ_A) sein.



Die beiden Potentialkästen sind nahe beisammen \Rightarrow 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 eines räumlichen Anteils (symmetrisch bzw. antisymmetrisch) und eines Spinanteils (antisymmetrisch oder symmetrisch) ausgedrückt werden.

Symmetrie des Spinanteils φ_{S,m_S} der Wellenfunktion für zwei Elektronen:

$\varphi_{1,+1} = \uparrow_1 \uparrow_2$ für $S=1, m_S=+1$ bzw. $\varphi_{1,-1} = \downarrow_1 \downarrow_2$ 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

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

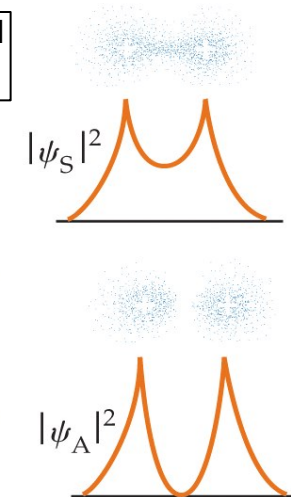
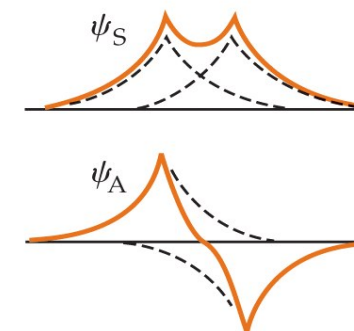
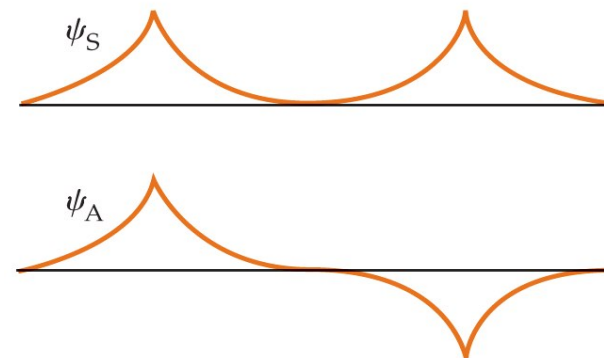
For the total wave function of two electrons to be antisymmetric, the space part of the wave function must be antisymmetric for parallel spins ($S=1$) and symmetric for antiparallel spins ($S=0$).

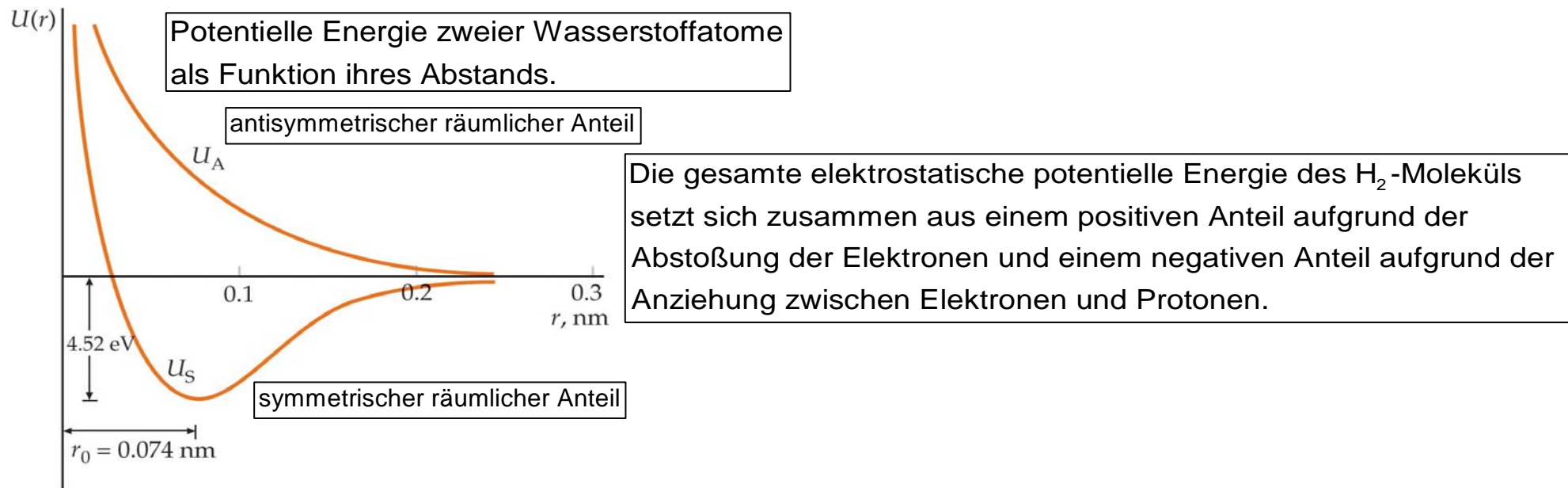
SPIN ALIGNMENT AND WAVE-FUNCTION SYMMETRY

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 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_{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

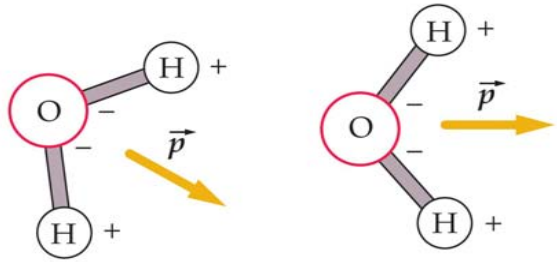
z.B. bei NaCl ist $p_{\text{exp}} = 3.00 \times 10^{-29} \text{ C m}$, $p_{\text{ion}} = er_0 = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(2.36 \times 10^{-10} \text{ m}) = 3.78 \times 10^{-29} \text{ C m} \Rightarrow$

$p_{\text{exp}}/p_{\text{ion}} = 0.79 = 79\%$

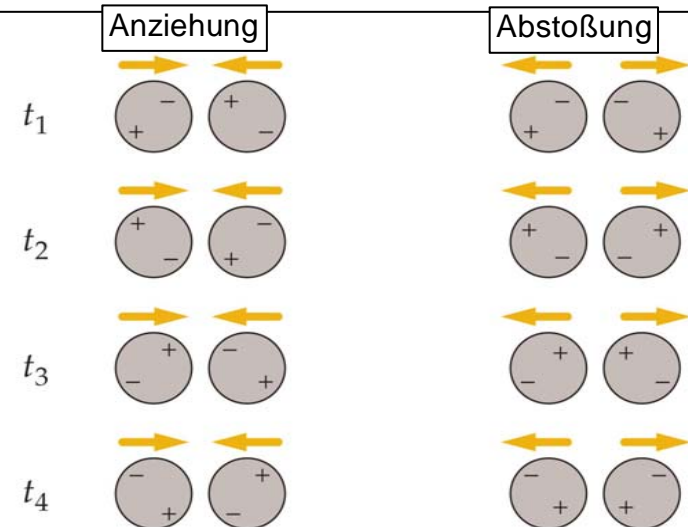
Andere Bindungsarten

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.



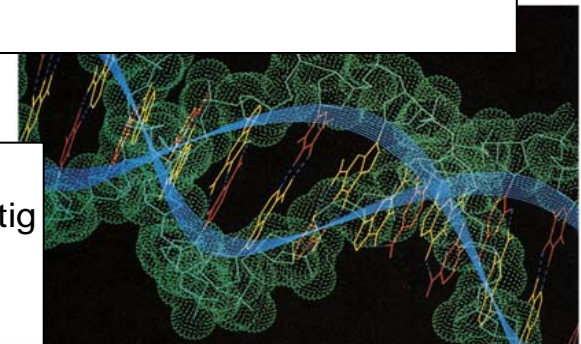
Van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei polaren Molekülen \Rightarrow das vom Dipolmoment des einen Moleküls erzeugte elektrische Feld richtet das andere Molekül so aus, daß beide Dipolmomente einander anziehen.



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)

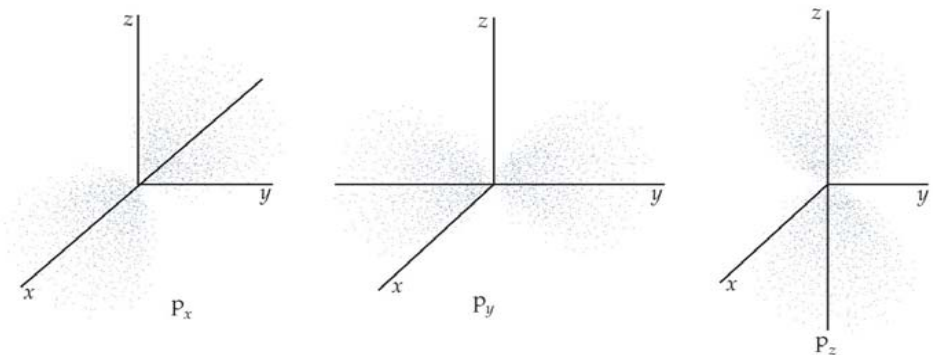
Für das Zustandekommen einer kovalenten Bindung ist entscheidend, daß die Wellenfunktion der Valenzelektronen der einzelnen Atome möglichst stark überlappen.

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
 $p_x \sim \sin\theta \cos\phi$, $p_y \sim \sin\theta \sin\phi$, $p_z \sim \cos\theta$

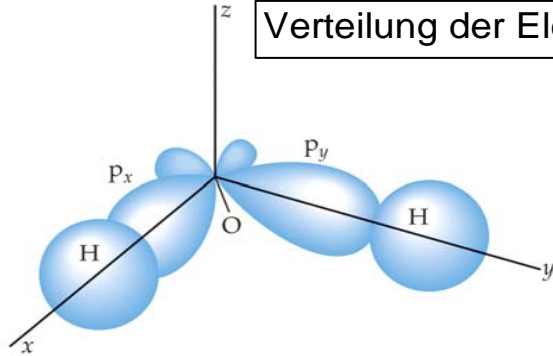
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/2p/index.html>

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 H_2O



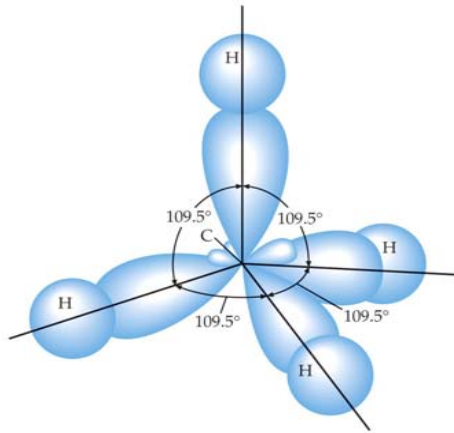
Jedes der ungepaarten Elektronen geht dann eine Bindung mit dem Elektron jeweils eines Wasserstoffatoms ein.

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: $[\text{He}] 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ die drei Elektronen befinden sich in p_x , p_y , und $p_z \Rightarrow$ wegen

Abstoßung der H \Rightarrow Winkel zwischen den Bindungen $> 90^\circ$



Kohlenstoff bildet sehr unterschiedlichen Bindungen auf \Rightarrow Vielfalt der organischen Substanzen.

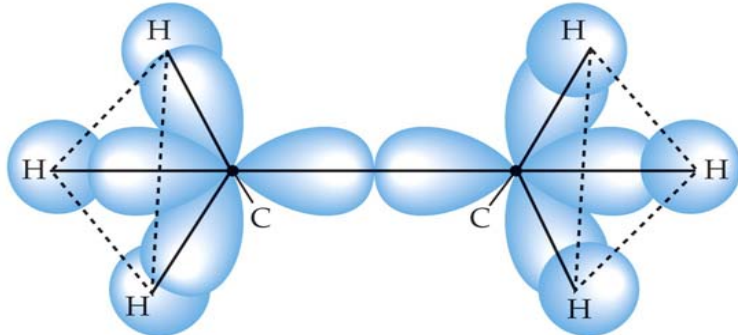
Elektronenkonfiguration von C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2 \Rightarrow$

Vierbindigkeit von C durch Promotion eines 2s-Elektrons in einen 2p-Zustand und Hybridisierung (sp^3) \Rightarrow vier gleiche Hybrid-Orbitale

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

Verteilung der Elektronenladung im Methanmolekül CH_4

Verteilung der Elektronenladung in Ethan C_2H_6



sp^2 -Hybridisierung siehe

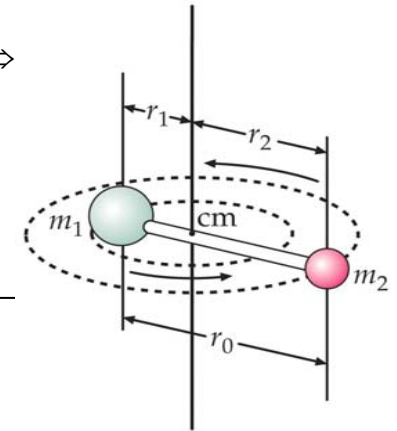
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AO-hybrids/sp2/index.html>

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

$$E_{\text{or}} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad 37-13$$

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

Beispiel 37.2: Die reduzierte Masse eines zweiatomigen Moleküls

mögliches Prüfungsbeispiel

Beispiel 37.3: Die Rotationskonstante eines zweiatomigen Moleküls

mögliches Prüfungsbeispiel

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

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

Die Energieniveaus der Rotation sind um einige Größenordnungen kleiner als die der Elektronenanregung \Rightarrow Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus $\hat{=}$ Emission bzw. Absorption eines Photons im Mikrowellenbereich.
Energiedifferenzen ΔE 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 μ reduzierte Masse, Gl. (37.15),

und k_F effektive Kraftkonstante des zweiatomigen Moleküls.

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

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.

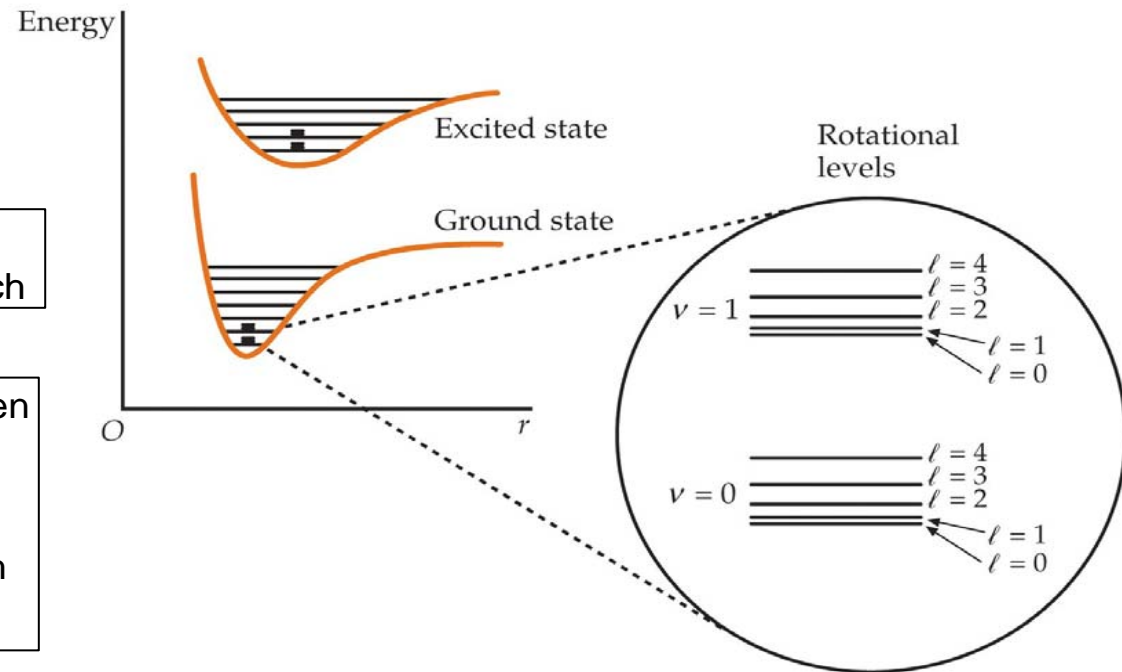
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/molecule/vibspe.html#c1>

Emissionsspektren

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

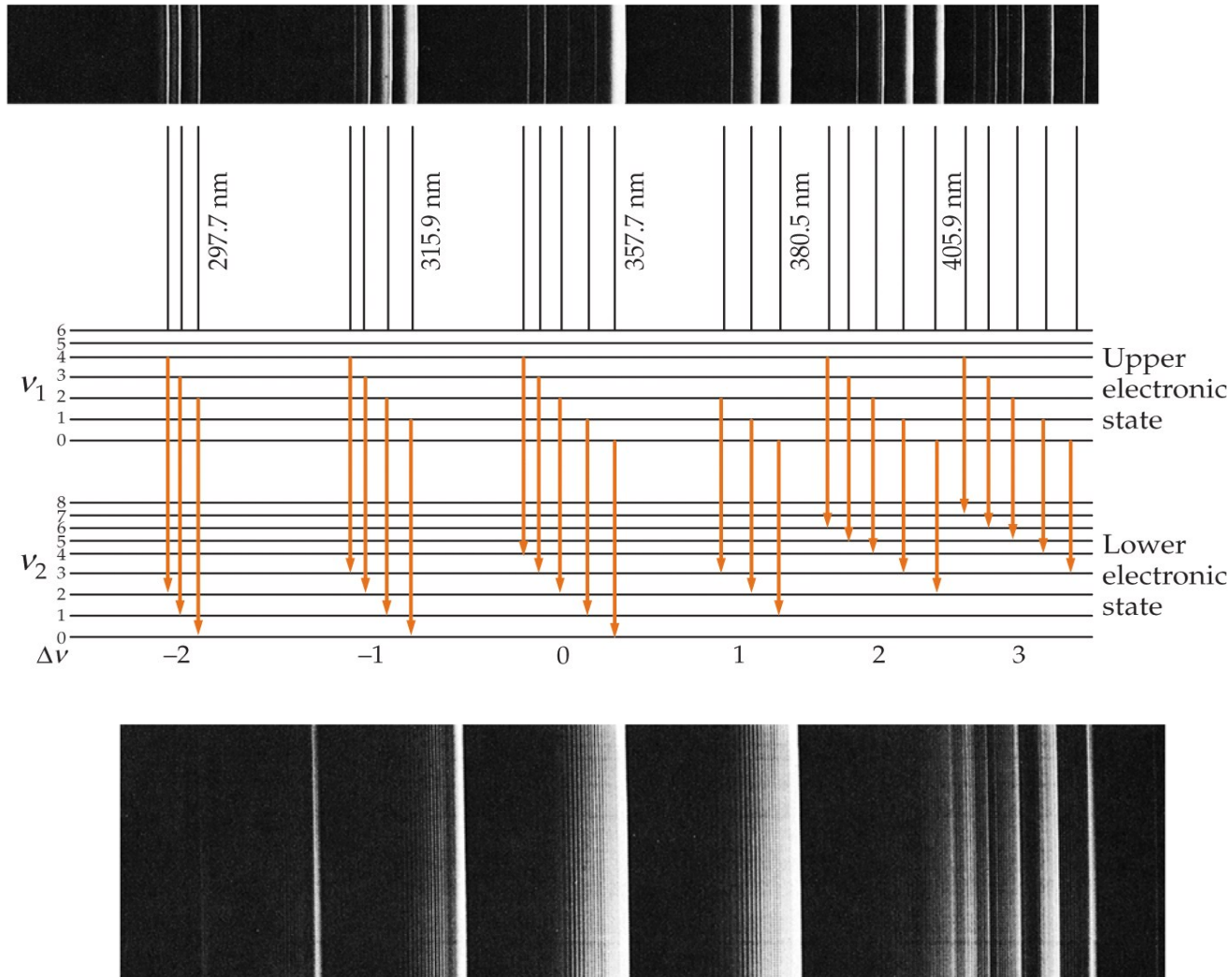
Die Grundfrequenzen der Schwingung sind in beiden elektronischen Zuständen unterschiedlich

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 H₂



Ausschnittvergrößerung mit aufgelösten Rotationsbanden

Absorptionsspektren

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

Bei Raumtemperatur ($k_B T = (8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1})(300 \text{ K}) = 0.0259 \text{ eV}$) befinden sich die meisten Moleküle

im Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ (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 $\nu = 0$ mit Rotationszustand J

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

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

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

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

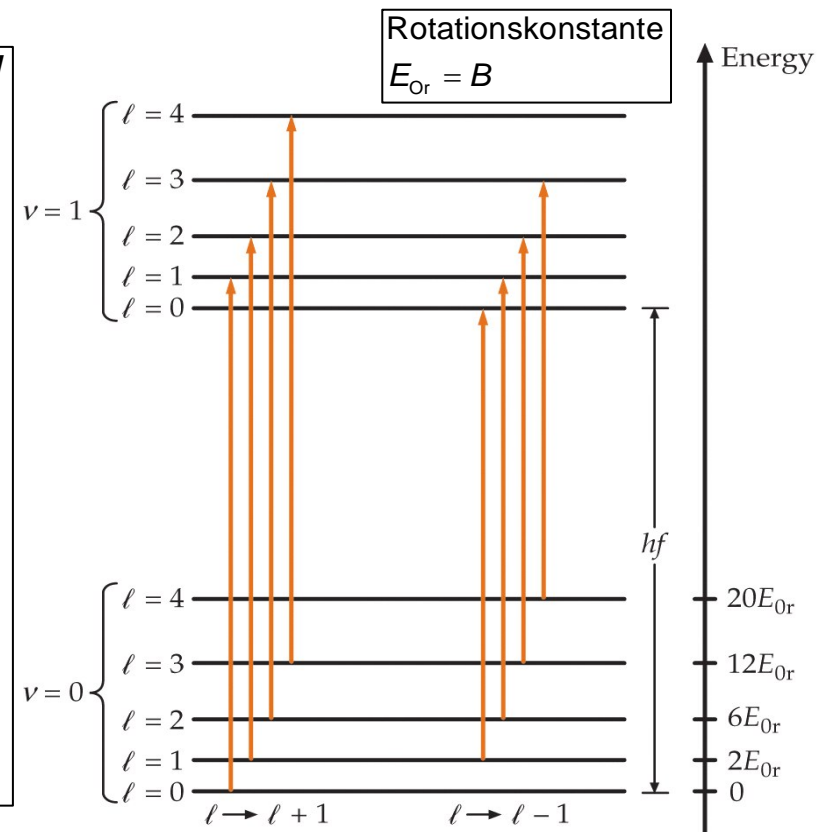
Energiedifferenzen $\Delta E_{J \rightarrow J+1} = E_{J+1} - E_J =$

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

bzw.

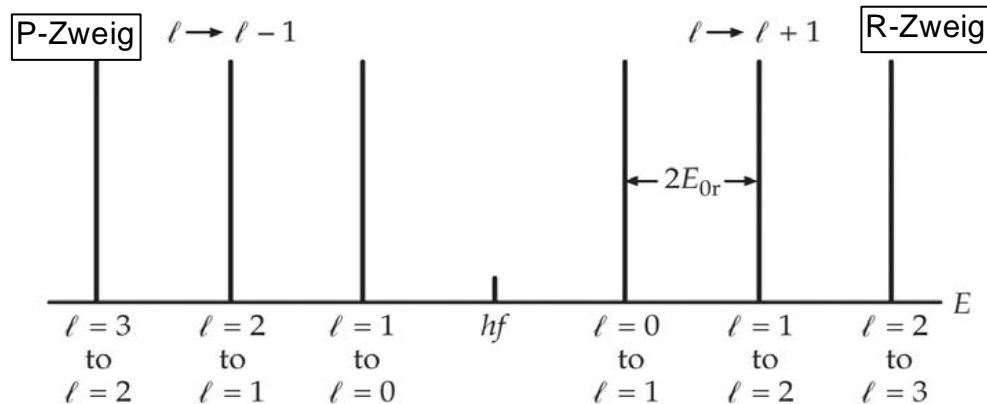
$$\Delta E_{J \rightarrow J-1} = E_{J-1} - E_J =$$

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

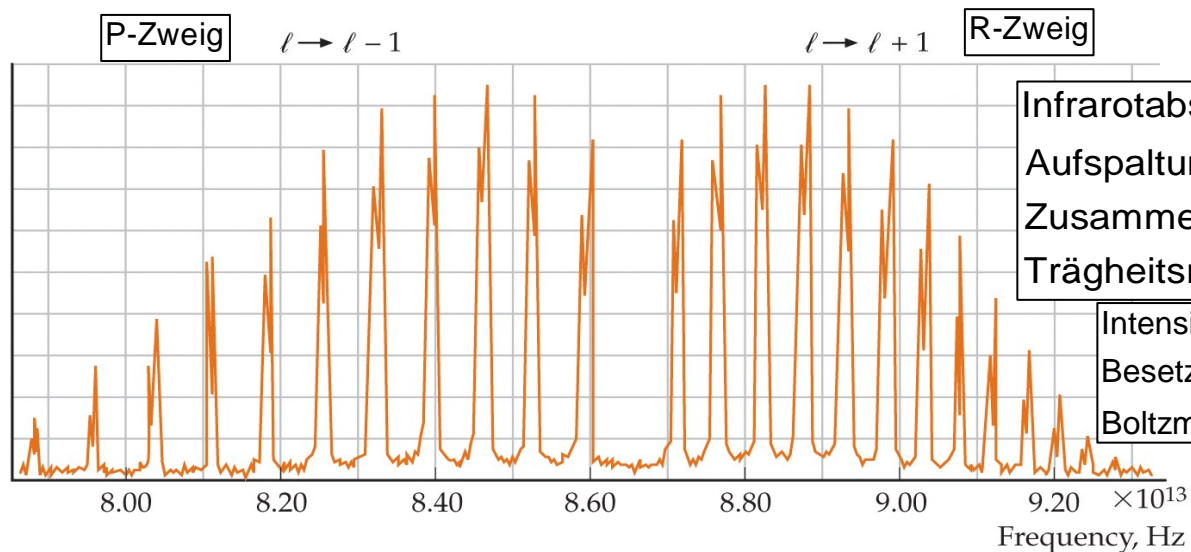


Im Absorptionsspektrum sind daher äquidistante Frequenzen mit Abstand $2B/h$ zu erwarten, mit einer Lücke von $4B/h$ bei der Eigenfrequenz $\nu \Leftrightarrow$ Lücke beruht darauf, daß der reine Schwingungsübergang $\Delta v = \pm 1$ und $\Delta J = 0$ nicht erlaubt ist.

Aus Abstand der Absorptionsmaxima \Rightarrow Rotationskonstante B bestimmbar \Rightarrow Trägheitsmoment des Moleküls bestimmbar



Struktur des Absorptionsspektrum eines zweiatomigen Moleküls



Infrarotabsorptionsspektrum von HCl, Aufspaltung durch die zwei Chlor-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl , Zusammenrücken der Frequenzen durch Zunahme des Trägheitsmomentes bei höheren J .

Intensität hängt mit der Besetzung der Niveaus zusammen: Besetzung proportional zur Entartung $2J+1$ und zum Boltzmann-Faktor $e^{-E/kBT}$

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

Jobin Yvon Grundlagen und Anwendungen http://www.jobinyvon.de/dedivisions/Raman/raman_resource.htm

Ramanspektroskopie (Musso)
Vorlesung + Übung ab SS2008
