

Vorlesung „Atom- und Molekülbau“ & Molekülspektroskopie, WS 06/07

Di 8-10h, HS A, Fr 8-10 HS C Beginn: 17.10

Übungen Mi 9-10h, HS B, Beginn 18.10.

Prof. Ingo Fischer

Raum 221/22, Tel: 888-6360

Email: ingo@phys-chemie.uni-wuerzburg.de

Ziele:

- Aufbau von Atomen und Molekülen im Rahmen der Quantenmechanik
- Wie beschreibe ich eine chemische Bindung?
- Wechselwirkung von Atome & Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung
- Prinzipien grundlegender spektroskopische Methoden

Literatur:

1. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 2002
2. H. Haken & H. C. Wolf, „Atom- und Molekülphysik, „Molekülphysik und Quantenchemie", Springer, 2003
3. D. A. McQuarrie & J. D. Simon "Physical Chemistry-A Molecular Approach", University Science Books, Sausalito, 1997
4. R. S. Berry, S. A. Rice & Ross "Physical Chemistry-Second Edition", Oxford University Press, New York, 2000
5. T. Engel & P. Reid, „Physical Chemistry“, Pearson, 2005
6. J. M. Hollas, "Modern Spectroscopy", J. Wiley & Sons Der "kleine" Hollas
7. C. N. Banwell & E. M. McCash, „Fundamentals of Molecular Spectroscopy“ McGraw Hill, Berkshire/UK 1994 **auch auf Deutsch**
8. W. Demtröder, "Molekülphysik", Oldenbourg, München 2003

Aufbau und Inhalt

1. Atome, Elektronen & Licht

- 1.1. Entwicklung der Atomtheorien
- 1.2. Das Elektron
- 1.3. Rutherfordscher Streuversuch: Das Kernmodell des Atoms
- 1.4. Klassische Theorie des Lichts

2. Wellen und Teilchen

- 2.1. Das Versagen der klassischen Physik
 - 2.1.1. Der schwarze Strahler
 - 2.1.2. Der Photoelektrische Effekt
 - 2.1.3. Die Linienspektren der Atome
 - 2.1.4. Der Franck-Hertz Versuch
- 2.2. Das Bohrsche Atommodell
- 2.3. Der Compton-Effekt
- 2.4. Der Wellencharakter von Teilchen
- 2.5. Heisenbergsche Unschärferelation

3. Die Schrödingergleichung und das Teilchen im Kasten

- 3.1. Klassische Wellengleichungen: Wie löse ich einfache Differentialgleichungen?
- 3.2. Die Schrödingergleichung: Wie finde ich die Wellenfunktion eines Teilchens?
- 3.3. Operatoren
- 3.4. Eigenwertgleichungen
- 3.5. Die statistische Interpretation der Wellenfunktion
- 3.6. Ein einfaches quantenmechanisches System: Das Teilchen im Kasten
 - 3.6.1. Normalisierung
 - 3.6.2. Orthogonalität
 - 3.6.3. Erwartungswerte
 - 3.6.4. Tunneleffekt
- 3.7. Zusammenfassung: Die Postulate und Prinzipien der Quantenmechanik

4. Harmonischer Oszillator und Schwingungsspektroskopie

4.1. Der Harmonischer Oszillator

4.1.1. Hermite Polynome

4.1.2. Eigenschaften der Lösung

4.2. Infrarotspektroskopie

4.2.1. Einfache experimentelle Methoden

4.2.2. IR-Spektroskopie zweiatomiger Moleküle

4.2.3. Der anharmonische Oszillator

4.2.4. IR-Spektroskopie mehratomiger Moleküle

4.2.5. FT-IR Spektroskopie

4.3. Ramanspektroskopie

5. Rotationsbewegung

5.1. Das Teilchen auf dem Ring

5.2. Der starre Rotor

5.3. Die „spherical Harmonics“: Drehimpulse

5.4. Rotationsspektroskopie

5.4.1. Mikrowellenspektren zweiatomiger Moleküle

5.4.2. Stark-Effekt

5.4.3. Rotationsspektren mehratomiger Moleküle

5.5. Rotations-Ramanspektroskopie

6. Rotations-Schwingungsspektroskopie

7. Das Wasserstoffatom

7.1. Separation der Variablen

7.2. Die Quantenzahlen

7.3. Die Atomorbitale

7.4. Der Elektronenspin

7.5. Das Aufbauprinzip: Größere Atome

7.5.1. Drehimpulskopplung und Termsymbole

8. Chemische Bindung

- 8.1. Born-Oppenheimer Näherung
- 8.2. Theorie der Molekülorbitale am Beispiel des H_2^+
- 8.3. MO-Theorie zweiatomiger Moleküle
- 8.4. Mehratomige Moleküle
- 8.5. Intermolekulare Wechselwirkungen

9. Elektronische Spektroskopie

- 9.1. Wechselwirkung von Strahlung & Materie
 - 9.1.1. Form & Breite von Spektrallinien
- 9.2. Elektronische Spektroskopie von Atomen
- 9.3. Elektronische Spektroskopie zweiatomiger Moleküle:
 - 9.3.1. Das Franck-Condon Prinzip
- 9.4. Grundlagen der Photochemie
- 9.5. Photoelektronenspektroskopie

10. Magnetische Resonanzmethoden

- 10.1. Materie im Magnetfeld
- 10.2. Kernmagnetische Resonanz: NMR-Spektroskopie
- 10.3. Elektronenspinresonanz: ESR-Spektroskopie

Zusammenfassung 1

Klassische Experimente an Atomen und Elektronen

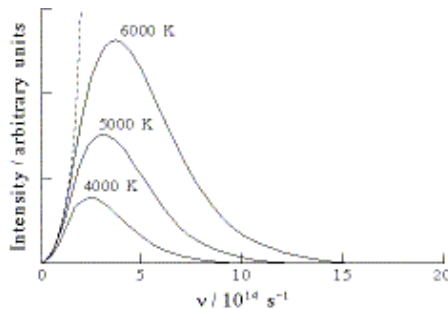
- J. J. Thompson untersuchte 1897 die Kathodenstrahlen und zeigte, dass sie aus negativ geladenen Teilchen (Elektronen) bestehen. Dabei gelang es ihm, das Verhältnis von Masse zu Ladung des Elektrons zu bestimmen. Seine Technik, geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern zu untersuchen ist die Grundlage der Massenspektrometrie.
- Die Ladung des Elektrons wurde von Millikan bestimmt. Geladene Öltröpfchen wurden in einem Kondensator in Schwebelage gehalten, und die Spannung des Kondensators so variiert, dass die Kraft des elektrischen Feldes die Schwerkraft ausgleicht. In einer genauen Analyse müssen auch Reibungskräfte und Auftrieb berücksichtigt werden.
- Das Kern-Elektron Modell des Atoms wurde von Rutherford durch die Interpretation von Streuexperimenten bestätigt. Alpha-Teilchen wurden auf eine Goldfolie geschossen und die Teilchenintensität als Funktion des Streuwinkels gemessen. Die Winkelverteilung war so, wie man es für Atome erwartet, in denen die Masse in einem schweren, positiv geladenen Kern konzentriert ist..
- Licht wird klassisch als eine elektromagnetische Welle betrachtet, mit zeitlichem und räumlichem Anteil: $E = E_0 \sin(\omega t - kx)$ Hierbei ist ω die Kreisfrequenz des Lichtes und k der Wellenvektor. Das elektrische Feld E und das Magnetfeld H der Lichtwelle stehen senkrecht aufeinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Als Amplitude ist das Maximum des E -Feldes definiert. Die Verbindung zwischen elektrischen und magnetischen Feldern wird durch die Maxwell-Gleichungen hergestellt.
- Wichtige Welleneigenschaften sind die Interferenz (Überlagerung harmonischer Wellen gleicher Frequenz aber unterschiedlicher Phase) und die Beugung am Spalt

Zusammenfassung 2

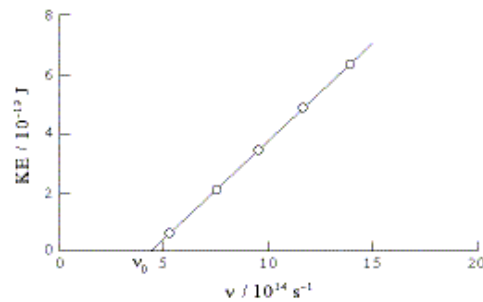
Welle und Teilchen

Eine Reihe von experimentellen Beobachtungen Ende des 19. bzw. Anfang des 20. Jh. ließen sich nicht mit den Gesetzen der klassischen Physik in Einklang bringen, und motivierten daher die Entwicklung neuer Theorien.

- Ein Körper im thermischen Gleichgewicht emittiert Strahlung mit einem temperaturabhängigen Frequenzmaximum. Das klassische Modell (Strahlung durch oszillierende Elektronen, jede Mode mit der Energie kT) war nicht in Einklang mit den Beobachtungen. Max Planck postulierte, dass die Energie in einer Mode quantisiert ist, $E=q h\nu$, mit der Photonenanzahl q . Es kommen nur ganzzahlige Vielfache des Energiequantums $h\nu$ vor



Schwarzkörperstrahlung



Photoelektrischer Effekt

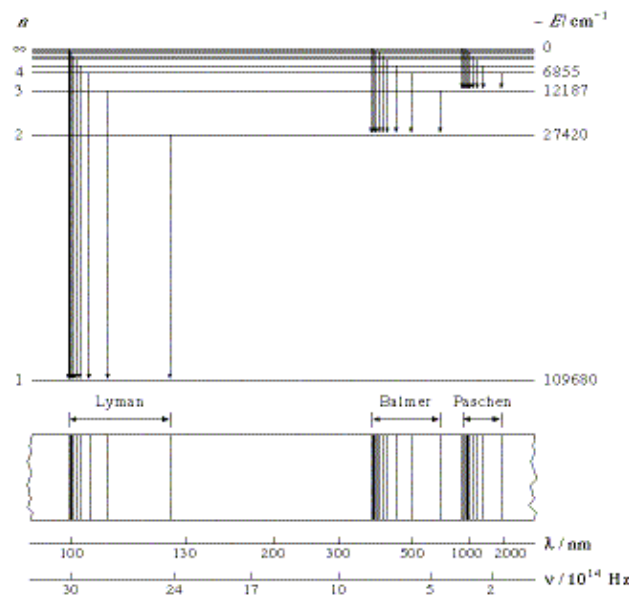
- H. Hertz bestrahlte Metalloberflächen mit Licht, und beobachtete Emission von Elektronen, deren E_{kin} er bestimmte. Im Gegensatz zur Wellentheorie des Lichtes beobachtete er (a) eine Schwellenfrequenz ν_0 , und (b) dass die kinetische Energie der Elektronen unabhängig von der Lichtintensität ist, aber proportional zur Frequenz. Einstein erklärte den photoelektrischen Effekt im Teilchenbild: Licht besteht aus Photonen, die Elektronen aus dem Metall herausschlagen. Der Photoelektrische Effekt ist die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie.

- Das Spektrum des H-Atoms besteht aus diskreten Linien, die mehrere Serien bilden. Die Position aller Linien lässt sich mit zwei Laufzahlen n_1 und n_2 beschreiben:

$$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ mit } R_H = 109680 \text{cm}^{-1} \text{ (Rydberg-Konst.)}$$

- Das Spektrum des H-Atoms wurde durch Bohr interpretiert: Er postulierte, dass für die Elektronen nur diskrete Kreisbahnen mit Radius r_n und Energie E_n zugelassen sind. Während die Bewegung auf den Bahnen strahlungslos erfolgt, führt Emission und Absorption zum Übergang auf andere Bahnen. Er führt eine Quantenzahl n in sein

Modell ein, die mit der Laufzahl der Rydberg-Formel identifiziert wurde. Das Modell basiert jedoch auf *ad hoc* Annahmen, kann die Spektren anderer Atome nicht beschreiben und lässt den Drehimpuls 0 nicht zu.



- Im Franck-Hertz-Experiment werden quantisierte Energieniveaus in Atomen durch Elektronenstoß nachgewiesen.
- Die Streuung von Röntgenstrahlen an Elektronen führt zu einer spektral rotverschobenen Komponente in der Streustrahlung (Compton-Effekt). Durch Impulsübertrag vom Photon auf das Elektron nimmt die Frequenz des Lichtes ab.

Zusammenfassung 3:

Wellengleichungen

- Der Welle-Teilchen Dualismus des Lichtes führte deBroglie zu der Hypothese, dass auch Materie nicht nur Wellen- sondern auch Teilcheneigenschaften hat. Licht und Materie gehorchen der Gleichung $\lambda = \frac{h}{p}$. Für makroskopische Objekte sind die Welleneigenschaften irrelevant, für mikroskopische Objekte (Elektronen, Atome) jedoch nachweisbar.
- Heisenberg zeigte, dass sich Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messen lassen, und leitete die Unschärferelation $\Delta p \cdot \Delta x > h$ her. Es handelt sich um ein grundlegendes Naturprinzip, das die Genauigkeit einschränkt, mit der wir Informationen über die mikroskopische Welt erhalten können. Eine weitere Formulierung der Unschärferelation lautet $\Delta E \cdot \tau > h$
- Als Rahmen für die neue Quantenmechanik entwickelten sich zwei Formalismen, die Matrixmechanik von Heisenberg und die Wellenmechanik von Schrödinger. In der Chemie wird die QM typischerweise im Schrödinger-Bild formuliert, das auf Wellengleichungen beruht, also partiellen Differentialgleichungen
- Die notwendige Mathematik und der physikalische Hintergrund lassen sich sehr gut an der klassischen Wellengleichung demonstrieren, mit der Form $\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$
- Der Schlüsselschritt der Lösung einer solchen linearen partiellen Differentialgleichung besteht in der Trennung der Variablen durch Verwendung eines Produktansatzes $u(x,t) = X(x) \cdot T(t)$
- Typischerweise erhält man eine komplexe Lösung der Form $X(x) = c_1 e^{ix} + c_2 e^{-ix}$, die sich mit Hilfe der Euler-Beziehung schreiben lässt $X(x) = c_3 \cdot \cos x + c_4 \sin x$

Zusammenfassung 4:

Wellengleichungen II

- Die Schrödinger-Gleichung beruht auf der Idee, dass Teilchen mit Welleneigenschaften auch einer Wellengleichung gehören müssen. Die Wellenlänge steht über die deBroglie Formel in Beziehung mit dem Impuls, bzw. der kinetischen Energie des

Teilchens. $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E \cdot \psi(x)$ (zeitunabhängige Schrödingergleichung).

Die ortsabhängige Amplitude $\Psi(x)$ der Materiewelle bezeichnet man Wellenfunktion.

- Die Größen der klassischen Mechanik werden in der QM durch Operatoren \hat{A} repräsentiert. Diese lassen sich als Rechenvorschriften betrachten, z.B. „differenziere nach“. Typisch für die Physikalische Chemie sind sog. Eigenwert-Gleichungen der Form, $\hat{A}\psi(x) = a \cdot \psi(x)$, d.h wir wenden einen Operator auf eine Wellenfunktion an, und erhalten diese Funktion zurück, multipliziert mit einer Konstanten. Wir bezeichnen die Wellenfunktion als Eigenfunktion des Operators \hat{A} und a als den Eigenwert. Unsere Aufgabe ist dann die Lösung des Eigenwert-Problems.
- Der wichtigste Operator ist der Hamilton-Operator, der eine Rechenvorschrift für die Berechnung der Energie darstellt $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$. Mit ihm lässt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung in der Form $\hat{H}\psi(x) = E \cdot \psi(x)$ darstellen. Andere wichtige Operatoren sind die der kinetischen Energie und des Impulses.
- Eine der einfachsten Anwendungen der Quantenmechanik ist das Teilchen (z.B. Elektron) in einem eindimensionalen Kasten mit unendlich hoher Barriere (Mauer). In einem solchen Kasten ist die potentielle Energie 0, steigt jedoch an der Barriere auf einen unendlich hohen Wert. Für das Teilchen im Kasten muss also lediglich die kinetische Energie berücksichtigt werden.
- Ein guter allgemeiner Ansatz ist $\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$. Die Parameter A , B und k lassen sich aus den Randbedingungen bestimmen. Da die Wellenfunktion an den Rändern des Kastens auf Null abfallen muss, folgt $B = 0$ und $k_n = \frac{n\pi}{L}$, sowie $\Psi(x) = A \sin(k_n x)$ mit der Quantenzahl n . Durch die Randbedingungen wird also eine Quantisierung erzwungen

Zusammenfassung 5:

Teilchen im Kasten

Eine der einfachsten Anwendungen der Quantenmechanik ist das Teilchen (z.B. Elektron) im eindimensionalen Kasten mit unendlich hoher Barriere (Mauer). In einem solchen Kasten ist die potentielle Energie 0, steigt jedoch an der Barriere auf einen unendlich hohen Wert. Für das Teilchen im Kasten muss also lediglich die kinetische Energie berücksichtigt werden.

- Ein guter allgemeiner Ansatz ist $\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$. Die Parameter A , B und k lassen sich aus den Randbedingungen bestimmen. Da die Wellenfunktion an den Rändern des Kastens auf Null abfallen muss, folgt $B = 0$ und $k_n = \frac{n\pi}{L}$, sowie

$\Psi(x) = A \sin(k_n x)$ mit der Quantenzahl n . Durch die Randbedingungen wird also eine Quantisierung erzwungen

- Die Lösung der Schrödingergleichung $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \cdot \psi(x)$ liefert die Energieeigenwerte $E_n = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2 \cdot n^2}{2m \cdot L^2} = \frac{h^2 \cdot n^2}{8m \cdot L^2}$. $E \sim n^2, L^{-2}$ $n \geq 1$ (Nullpunktsenergie!)

- Die Absorptionsspektren von ungesättigten Elektronensystemen (z.B. Farbstoffen) lassen sich gut mit diesem Modell verstehen
- Während die Wellenfunktion selber nicht physikalisch interpretierbar ist, so gibt ihr Quadrat die Information über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens. Es

gilt die Bedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1$, die quantenmechanische Wellenfunktionen

erfüllen müssen. Für ein Teilchen im Kasten erhält man aus dieser Normalisierungs-

bedingung den Parameter A , und die Wellenfunktion wird $\Psi(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(k_n x)$

- Wird der Kasten sehr lang, so rücken die Energieniveaus immer näher zusammen, und es entsteht ein Kontinuum. Ebenso wird für große n die Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Abstandsintervall überall gleich, was dem klassisch erwarteten Wert entspricht. Beide Beobachtungen sind Manifestationen des Korrespondenzprinzips
- Unter dem Erwartungswert versteht man den Mittelwert einer Messung. Erwartungs-

werte lassen sich berechnen aus $\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi(x) dx$. Ist ein System nur in einem

Eigenzustand zu finden, so wird der Erwartungswert zum Eigenwert.

Zusammenfassung 6:

- Die Heisenbergschen Unschärferelation kann auf das Produkt der Standardabweichungen zweier Messwerte zurückgeführt werden, $\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{1}{2} \hbar$. Sie lässt sich auch im Rahmen der Operatorenmathematik formulieren: Gilt für zwei Operatoren $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x)$, so lassen sich die entsprechenden Observablen mit beliebiger Genauigkeit gleichzeitig messen, die Operatoren kommutieren. Andernfalls gilt $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$.
- Eine reale Barriere ist weder unendlich hoch noch unendlich dick. Daher nimmt die Wellenfunktion am Kastenrand nicht auf Null ab, sondern das Teilchen hat auch außerhalb des Kastens eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit, selbst wenn seine Energie niedriger ist als die Höhe der Potentialbarriere. Dieser Tunneleffekt spielt in der Chemie vor allem für Elektronen und Protonen eine Rolle.

Postulate der Quantenmechanik:

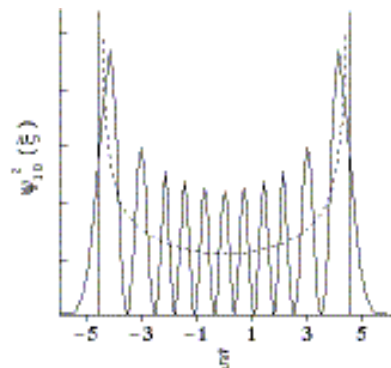
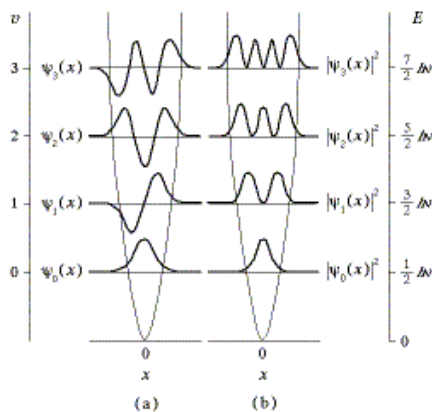
- Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch die Wellenfunktion $\Psi(x)$ komplett spezifiziert. Während die Wellenfunktion selber nicht physikalisch interpretierbar ist, gibt ihr Quadrat die Information über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens. Es gilt $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)dx = 1$ (Normalisierung).
- Zu jeder Observablen der klassischen Mechanik gehört ein linearer Operator in der QM
- Wenn eine physikalische Größe mit einem Operator \hat{A} verknüpft ist, so sind die einzig möglichen Messwerte die Eigenwerte a des Operators, entsprechend der Eigenwert-Gleichung $\hat{A}\psi(x) = a \cdot \psi(x)$
- Wird der Zustand eines Systems durch eine normalisierbare Wellenfunktion beschrieben, so wird der in einem Experiment zu beobachtende Erwartungswert durch $\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi(x) dx$ berechnet.
- Die vollständige Schrödingergleichung enthält auch die Zeit: $\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$ Sie kann nicht hergeleitet werden. Für zeitunabhängige \hat{H} erhalten wir für die vollständige Wellenfunktion $\Psi(x,t) = \Psi(x)e^{-iEt/\hbar}$ Die Wahrscheinlichkeitsdichte der zeitabhängigen SG ist aber unabhängig von der Zeit.

Zusammenfassung 7:

Harmonischer Oszillator

Als Modell zur Beschreibung von Molekülschwingungen dient der harmonische Oszillator (HO) mit dem Potential $V = \frac{1}{2}kx^2$ und der Kraftkonstante der Bindung k . Ein quantenmechanischer HO kann nur diskrete Energiewerte einnehmen, die wir aus einer Lösung der Schrödingergleichung erhalten. Die Lösung hat folgende Eigenschaften:

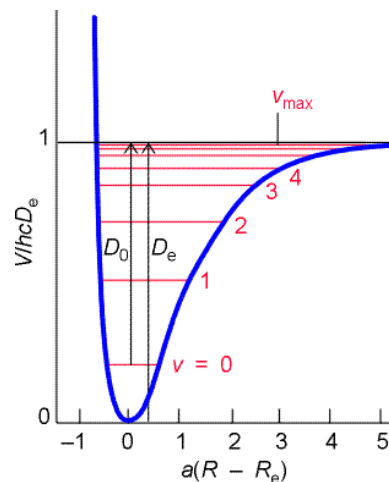
- Für ψ verwenden wir den Produktansatz $\psi(\nu) = N_\nu \cdot e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \cdot H_\nu(\alpha^{1/2}x)$ H_ν sind die Hermite'schen Polynome, N eine Normalisierungskonstante und ν die Quantenzahl der Schwingung. Für den Grundzustand resultiert $\psi(0) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \cdot e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ mit $\alpha = \sqrt{\frac{m_{red} \cdot k}{\hbar^2}}$
- Es ergeben sich quantisierte Energieniveaus mit $E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ und dem Abstand $(E_{\nu+1} - E_\nu) = \hbar\omega$ mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{red}}}$. Kleinere k und größere m_{red} führen zum Zusammenrücken der Energieniveaus.
- Ein q.m. HO weist eine Nullpunktsenergie $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ auf
- Im Grundzustand des q.m. HO ist die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte des Potentials, im Gegensatz zum klassischen Oszillator. Außerdem zeigt sich eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Potentialtopfes in einem klassisch verbotenen Bereich



- Bei großen Schwingungsquantenzahlen nähert sich das Verhalten des q.m. HO dem eines klassischen Oszillators an (Korrespondenzprinzip, rechts für $\nu=10$ gezeigt). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines klassischen Oszillators ist gestrichelt.

Zusammenfassung 8: Schwingungsspektroskopie zweiatomiger Moleküle

- Schwingungsübergänge werden im infraroten Spektralbereich beobachtet. Aus dem Modell des harmonischen Oszillators folgt die Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} = 2\pi\nu$, die für einen Schwingungsübergang aufgewendet werden muss.
- Bedingung für einen Schwingungsübergang ist ein sich zeitlich, d.h. während der Schwingung änderndes Dipolmoment. Homonukleare zweiatomige Moleküle haben daher kein IR Spektrum. Es gilt die Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$, allerdings tritt i.a. nur Absorption auf ($\Delta\nu = +1$).
- In der Nähe des Gleichgewichts beschreibt der HO ein Molekül gut. Um die Gültigkeit hin zu größeren Abständen zu erweitern, verwendet man den Morse-Oszillator mit dem Potential $V(R) = D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2$. Hier ist D_e die Dissoziationsenergie und β eine molekulspezifische Größe. Wir erhalten für die Schwingungsterme $G(\nu) = \frac{E(\nu)}{hc} = \bar{\nu}_e(\nu + \frac{1}{2}) - \bar{\nu}_e\bar{x}_e(\nu + \frac{1}{2})^2$ in $[\text{cm}^{-1}]$. Es tauchen die Schwingungsfrequenz eines hypothetischen HO, $\bar{\nu}_e$, und die Anharmonizität $\bar{\nu}_e\bar{x}_e$ auf. Die Schwingungsfrequenz (bzw. -wellenzahl) hängt nun von der Quantenzahl ν ab, die Schwingungszustände rücken mit zunehmender Quantenzahl zusammen.
- Die Auswahlregeln für Schwingungsübergänge werden im Morse-Oszillator modifiziert zu $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Es treten daher Obertöne mit geringer Intensität auf.



Zusammenfassung 9: Schwingungsspektroskopie mehratomiger Moleküle

- In N-atomigen Molekülen haben wir $3N-5$ (linear) bzw. $3N-6$ (nichtlinear) Freiheitsgrade der Schwingung, welche die Position der Atome relativ zueinander beschreiben. Der Potentialterm wird zu einer komplizierten Matrix, da jede Auslenkung eines Atoms im Prinzip die Kraft auf alle anderen beeinflusst. Man kann jedoch einen Satz von Koordinaten Q finden, welche die Matrix der potentiellen Energie diagonalisieren. Diese Q heißen Normalkoordinaten (-schwingungen oder -moden), und stellen eine Überlagerung von Bewegungen aller Atome dar. Jede Normalschwingung kann als unabhängiger harmonischer Oszillator mit einer Eigenfrequenz ω_i verstanden werden. Die Schwingungsenergie des Moleküls ergibt sich als Summe der Energien der unabhängigen Oszillatoren.
- Die Anregung einer Normalschwingung ist erlaubt, wenn sich das Dipolmoment entlang der Normalkoordinate verändert. Wird die Anharmonizität einbezogen treten auch Obertöne und Kombinationsbanden auf.
- Die Normalschwingungen eines dreiatomigen Moleküls sind die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung, sowie die Biegeschwingung. Streckschwingungen haben typischerweise höhere Frequenzen als Biegeschwingungen, die asymmetrische eine höhere Frequenz als die symmetrische
- Oft sind bestimmte Kraftkonstanten zwischen zwei Atomen groß und auch in verschiedenen Molekülen sehr ähnlich. Dies führt zum Konzept der Gruppenschwingung und ermöglicht die Identifikation funktioneller Gruppen

Beispiele

Gruppe	Wellenzahl /cm ⁻¹	Gruppe	Wellenzahl /cm ⁻¹
O-H Streck	3600	C=C Streck	1650
N-H Streck	3350	C-C Streck	1200
C-H Streck	2900	C-H Biege	1400
C=O Streck	1700	C-O-C (Ether)	1100
OC-H Streck (Aldehyd)	2750/2850	C-Br	650

Zusammenfassung 10: FT-IR und Ramanspektroskopie

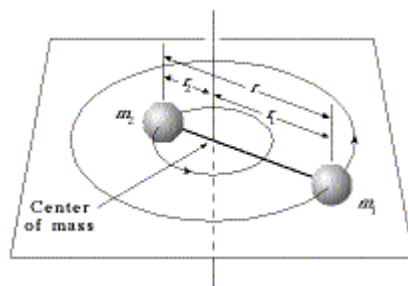
- Fourier-Transform Spektroskopie beruht darauf, dass Zeit- und Frequenzdomäne äquivalent sind. Das Spektrum wird in der Zeitdomäne beobachtet und die beteiligten Frequenzen durch Fourier-Transformation gewonnen. In Analogie zur Musik wird ein ganzer „Akkord“ aufgenommen und in seine einzelnen „Töne“ zerlegt.
- In der IR-Spektroskopie werden heute Fourier-IR Spektrometer (FT-IR) verwendet, deren zentrales Element ein Michelson-Interferometer ist. Seine Vorteile liegen in der schnelleren Aufnahme von Spektren, dem besseren Signal/Rausch Verhältnis und der Möglichkeit, niederfrequente Schwingungen ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten.
- Eine Alternative in der Schwingungsspektroskopie bietet der Raman-Effekt, die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Der Raman-Effekt beruht auf dem durch die Strahlung induzierten Dipolmoment. Dieses ist proportional zur molekularen Polarisierbarkeit, die ein Maß für die Verschiebbarkeit positiver und negativer Ladungen relativ zueinander darstellt. Zusätzlich zum elastisch gestreuten Primärlicht (Rayleigh-Linie) treten noch die Stokes- und Anti-Stokes-Linien auf, deren Frequenzverschiebung einem Schwingungsübergang entspricht.
- Bedingung für Raman-Aktivität ist eine sich während der Schwingung ändernde Polarisierbarkeit. Diese Bedingung ist für alle zweiatomigen Moleküle, auch homonukleare, erfüllt, sowie für viele IR-inaktive Banden in mehratomigen Molekülen. Infrarot- und Raman-Spektroskopie ergänzen sich daher hervorragend.
- Für die Intensität des Streulichts gilt $I_{\text{Streu}} \sim \frac{1}{\lambda^4}$, daher ist eine Anregung im Vis bzw. UV Bereich vorteilhaft.
- Die Vorteile der Raman-Spektroskopie bestehen a) in der Möglichkeit IR- verbotene Spektren aufzunehmen, b) der Vermeidung der Durchstimbarkeitsprobleme im langwelligen Bereich, c) der Detektion im Sichtbaren, d) der leichten Kombination mit Mikroskopie und e) der Tatsache, dass Wasser ein schwacher Raman-Streuer ist.
- Die Raman-Spektroskopie erfordert eine intensive, schmalbandige Lichtquelle (Laser) zur Anregung, sowie einer Unterdrückung Anregungsfrequenz und eventueller Probenfluoreszenz.

Zusammenfassung 11:

Rotationsbewegung

Im einfachsten Fall betrachten wir die Kreisbewegung eines Teilchens (z.B. Elektron) mit festem Abstand r um eine Achse z , das Teilchen auf dem Ring. Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Systems werden die Polarkoordinaten r und ϕ verwendet. Da r konstant gehalten wird, ist die Wellenfunktion nur von ϕ abhängig. Das System weist nur kinetische Energie auf.

- Es sind nur stehende Wellen erlaubt, die Wellenfunktion muss sich nach 2π reproduzieren. Damit folgt für die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$. Die Quantenzahl m_l kann die Werte $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ einnehmen. Für die Wellenfunktion $\Phi(\phi)$ ergibt sich $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{im_l \phi}$, für die Energie $E = \frac{m_l^2 \cdot \hbar^2}{2I}$. Die Rotationsenergie ist also quantisiert. Die $\pm m_l$ Entartung deutet an, dass die Energie unabhängig von der Richtung der Rotation ist (Richtungsentartung).
- Eine wichtige Erhaltungsgröße der Rotation ist der Drehimpuls, der beim Teilchen auf dem Ring in die z - oder $-z$ -Richtung zeigt: $L_z = m_l \cdot \hbar$.
- Der starre Rotor ist ein Modell für die Rotation zweiatomiger Moleküle. Wir behandeln ihn als effektives Einkörperproblem, indem wir die Masse durch die red. Masse ersetzen und schließlich zur Rotation eines Körpers mit dem Trägheitsmoment $I = m_{red} r^2$, dem Drehimpuls $L = I\omega$ und der kin. Energie $T = \frac{L^2}{2I}$ gelangen.



- Wir betrachten nunmehr eine Rotation in drei Dimensionen und brauchen die Winkel ϕ und θ zur Beschreibung. Für die Wellenfunktion machen wir einen Produktansatz $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,|m_l|}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$. Es ergeben sich die sogenannten *Spherical Harmonics* (Kugelflächenfunktionen), die sich mit zwei Quantenzahlen beschreiben lassen, l und

m_l . Hier stellt l die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses dar, und m_l die Quantenzahl der Drehimpuls-komponente entlang der z-Achse, L_z . Es gibt jedoch keinen Operator für den Gesamtdrehimpuls L , sondern nur für sein Quadrat, L^2 . Der Eigenwert von \hat{L}^2 lautet $\hbar^2 l(l+1)$, daraus ergibt sich $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. L_z stellt die Projektion von L auf die z-Achse dar.

- Da $l(l+1) > m_l^2$ ist, bleibt immer eine zusätzliche Komponente in eine andere Richtung. Allerdings gilt, dass wir nur den Gesamtdrehimpuls und die Komponente entlang einer Achse gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messen können. Dies ist eine weitere Manifestation der Unschärferelation.

Zusammenfassung 12: Rotationsspektroskopie zweiatomiger Moleküle

- Die Mikrowellen (MW)-Spektroskopie, in der Übergänge zwischen molekularen Rotationsniveaus beobachtet werden, ist die genaueste Methode zur Bestimmung von Molekülgeometrien. MW-Übergänge liegen typischerweise bei 1-100 GHz bzw. $3 - 0.03 \text{ cm}^{-1}$ und werden im Labor nur in Absorption beobachtet. Voraussetzung für einen beobachtbaren MW-Übergang ist ein permanentes Dipolmoment. Das typische MW-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls zeigt eine Reihe fast äquidistanter Linien mit einer temperaturabhängigen Intensitätsverteilung.

- Das einfachste Modell ist der starre Rotor mit den Energieeigenwerten

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1) \text{ und der Quantenzahl } J \text{ für den Rotationsdrehimpuls.}$$

- Die Absorption von MW-Strahlung bewirkt einen Übergang von J nach $J+1$ mit der Energiedifferenz $\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) = 2B(J+1)$, mit der

molekülspezifischen Rotationskonstante B in [Hz] bzw. \tilde{B} in $[\text{cm}^{-1}]$. Der Abstand zwischen zwei Linien im MW-Spektrum beträgt $2B$.

- Die Intensitätsverteilung im Spektrum hängt von der Besetzungszahl der Zustände ab. Diese wiederum ergibt sich als das Produkt aus dem Entartungsgrad und einer temperaturabhängigen Boltzmann-Verteilung.

- Mit zunehmendem J rücken die Linien auf Grund der Zentrifugaldehnung zusammen. Im Modell des nichtstarrten Rotors findet man für die Termwerte der Rotationszu-

$$\text{stände } F(J) = \frac{E_{Rot}}{hc} = \tilde{B} \cdot J(J+1) - \tilde{D} \cdot J^2(J+1)^2 \text{ mit der Zentrifugal-Dehnungskon-$$

stanten \tilde{D} . Meist ist die Zentrifugaldehnung für kleine J vernachlässigbar.

- Die Auswahlregel in der Rotations-Raman-Spektroskopie lautet $\Delta J = 0, \pm 2$, was sich sowohl durch die Drehimpulserhaltung. Alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle zeigen ein Rotations-Raman-Spektrum, nicht jedoch hochsymmetrische Moleküle.

- In elektrischen Feldern wird die Entartung der M_J Zustände aufgehoben (Stark-Effekt). Die Energieaufspaltung ist proportional zum Quadrat des Feldes, des Dipolmomentes und der Quantenzahl M_J . Der Stark-Effekt hilft bei der spektralen Zuordnung und ermöglicht die Messung von Dipolmomenten.

Zusammenfassung 13:

Rotation mehratomiger Moleküle & Rotations-Schwingungsspektroskopie

- Mehratomige Moleküle haben drei Achsen mit drei Trägheitsmomenten (nach korrekter Ausrichtung im Raum) und drei Rotationskonstanten, die als A, B und C bezeichnet werden. Es gilt $A \geq B \geq C$, wobei der Achse mit dem größten Trägheitsmoment die kleinste Rotationskonstante entspricht.
- Wir unterscheiden verschiedene Spezialfälle: Im sphärischen Rotor (z. B. CH₄, SF₆) gilt $A=B=C$. Die Termwerte sind $F(J) = \frac{E_{Rot}}{hc} = \tilde{B} \cdot J(J+1)$, wobei jedes J eine $(2J+1)^2$ fache Entartung aufweist. Allerdings haben sphärische Rotoren kein Dipolmoment. Im symmetrischen Rotor sind zwei Rotationskonstanten gleich, ist $A = B > C$ spricht man vom oblaten Rotor ("Pfannkuchen", z.B. Benzol), bei $A > B = C$ vom prolaten Rotor ("Zigarre", z. B. NH₃, CH₃Cl). Zur Beschreibung ist eine zusätzliche Quantenzahl K nötig, welche die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die ausgezeichnete Symmetrieachse kennzeichnet. Die Termwerte sind gegeben durch $F(J, K) = \tilde{B} \cdot J(J+1) + (\tilde{C} - \tilde{B})K^2$ für den oblaten Rotor und $F(J, K) = \tilde{B} \cdot J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2$ für den prolaten Rotor. Im asymmetrischen Rotor haben wir sogar zwei zusätzliche Quantenzahlen, K_a und K_c . Die Ausdrücke für die Energien werden sehr kompliziert.
- Jeder Schwingungsübergang ist durch Rotationsübergänge begleitet. Wir unterscheiden zwischen dem P-Zweig ($\Delta J = -1$) und dem R-Zweig ($\Delta J = +1$). Für die Linienabstände im P-Zweig gilt $\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} - 2\tilde{B}J'' = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} - 2\tilde{B}(J'+1)$, für die im R-Zweig gilt $\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2\tilde{B}J' = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2\tilde{B}(J''+1)$. Ein Q-Zweig ($\Delta J = 0$) tritt nur in Ausnahmefällen auf.
- Wiederum beobachtet man ein Zusammenrücken der Rotationslinien, dass jedoch nicht allein durch die Zentrifugaldehnung erklärt werden kann. Wir beobachten eine Abnahme der Rotationskonstante auf Grund der Schwingungsdehnung, denn im anharmonischen (Morse) Oszillator ändert sich der Gleichgewichtsabstand (und damit das Trägheitsmoment) mit der Anregung. Die Abhängigkeit der Rotationskonstante vom Schwingungszustand wird durch $\tilde{B}_v = \tilde{B}_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2})$ beschrieben.

Zusammenfassung 14:

Das Wasserstoffatom

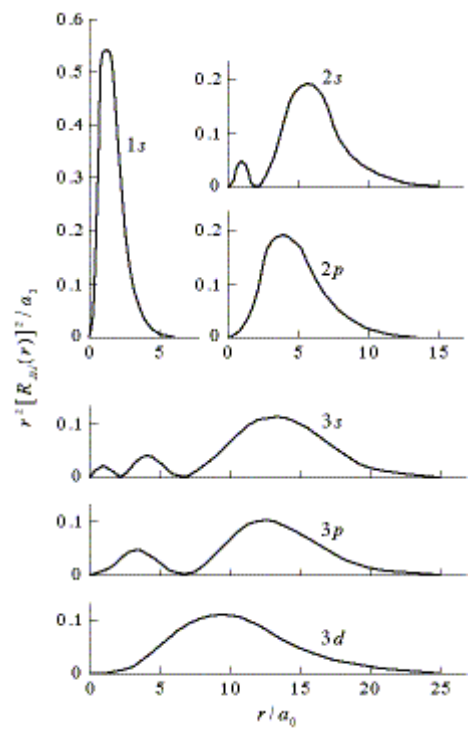
- Im Hamilton-Operator müssen wir neben der kinetischen Energie des Elektrons auch die Coulomb-Anziehung durch den Kern berücksichtigen, $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

- Für die Wellenfunktion setzen wir das Produkt $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$ an. Die Lösung von $Y(\theta, \phi)$ sind die *Spherical Harmonics*. Die Radialfunktionen sind ein Produkt aus einer Normalisierungskonstante, einem Polynom und einer mit r abfallenden Exponentialfunktion. Sie hängen von den Quantenzahlen n und l ab.

- Im H-Atom hängt die Energie nur von der Hauptquantenzahl n ab: $E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$.

Der Gesamtdrehimpuls L hängt von l ab, die z-Komponente L_z von m_l , wie beim starren Rotor. Eine Wellenfunktion des H-Atoms wird Orbital genannt. Traditionell werden die Zustände mit $l=0, 1, 2, 3\dots$ als *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale bezeichnet. Diese Ein-Elektronenwellenfunktionen sind auch für H-ähnliche Ionen gültige Lösungen.

- Radialteil und winkelabhängiger Teil werden getrennt voneinander grafisch dargestellt. Da alle Wellenfunktionen mit $m_l > 0$ komplex sind, verwendet man oft Linearkombinationen der *Spherical Harmonics*, aus denen die Bilder der Orbitale resultieren. Diese stellen also nur den winkelabhängigen Teil der Wellenfunktion dar.
- Das Polynom in der Radialfunktion sorgt für Vorzeichenwechsel, und damit für Nullstellen in der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Beachten sie, dass der wahrscheinlichste Abstand wegen der zusätzlichen Zentrifugalkomponente zur Energie mit zunehmendem l bei gleichem n zu kürzeren Abständen rückt.
- Zur vollständigen Beschreibung des Zustandes gehört außerdem noch der Spin des Elektrons. Er wird formal analog dem Bahndrehimpuls behandelt. Die Quantenzahl m_s beschreibt definitionsgemäß die Komponente entlang der z-Achse, $S_z = m_s \cdot \hbar$. Die Spinfunktionen α und β sind nicht näher spezifiziert. Sie liefern die Eigenwerte des S_z -Operators: $\hat{S}_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha$ und $\hat{S}_z \beta = +\frac{1}{2} \hbar \beta$



Grafik zur radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Zusammenfassung 15:

Atombau

- Für die elektronische Struktur aller Mehrelektronensysteme ist das Pauli-Prinzip als weiteres q.m. Postulat zu beachten: Zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Es beruht darauf, dass die Wellenfunktionen von Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin) antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung von Koordinaten sein müssen.
- Als zusätzlicher Term taucht im Hamiltonoperator die Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf. Dadurch ergeben sich zwei weitere Beiträge zur Gesamtenergie, die Coulomb- und die (klassisch nicht zu verstehende) Austauschwechselwirkung. Die Entartung hinsichtlich der Nebenquantenzahl l wird aufgehoben, die m_l Entartung bleibt dagegen in Abwesenheit äußerer Felder bestehen.
- Die Atomorbitale des Wasserstoffs dienen als Basis. Die Elektronen werden nach dem Aufbau-Prinzip in die Orbitale mit zunehmender Energie eingefüllt. Daraus ergeben sich die Konfigurationen, welche die quantenmechanische Grundlage des Periodensystems darstellen.
- Aus einer Elektronenkonfiguration können jedoch mehrere Zustände resultieren, sie beschreibt also die elektronische Struktur nicht vollständig. Elektronen stellen sich bewegende Ladungen dar, die ein magnetisches Moment verursachen. Für alle ungepaarten Elektronen müssen daher die Wechselwirkungen der Momente von Bahndrehimpuls und Spin beachtet werden. Für die meisten Atome gilt die Russell-Saunders-Kopplung, nach der zunächst alle Bahndrehimpulse l und Spins s getrennt aufaddiert werden zum Gesamt-Bahndrehimpuls L und Gesamtspin S . Diese koppeln anschließend nach $L + S = J$ zum Gesamtdrehimpuls J . Für jedes J existieren $2M_J + 1$ Orientierungen
- Daraus resultieren die Termsymbole der Zustände, mit der Symbolik $^{2S+1}L_J$. Zustände gleicher Konfiguration werden energetisch nach den Hund'schen Regeln sortiert:
1) Der Zustand mit maximalem Spin ist der günstigste. 2) Bei gleichem Spin ist der Zustand mit maximalem Bahndrehimpuls am günstigsten. 3) sind L und S gleich, so gilt für Grundzustände: a) bei weniger als halbgefüllter Schale ist der Zustand mit dem kleinsten J der günstigste, b) bei mehr als halbgefüllter Schale ist der Zustand mit dem größten J der günstigste.

Zusammenfassung 16: Chemische Bindung zweiatomiger Moleküle

- In der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen taucht neu das Kern-Kern Potential auf. Der physikalische Ansatz zur Vereinfachung ist die **Born-Oppenheimer Näherung**: Da die Elektronen viel leichter sind, werden sie der Kernbewegung unmittelbar folgen. Dieses Bild erlaubt die Trennung der Kern- von der Elektronenbewegung und die Verwendung eines Produktansatzes für die Wellenfunktion:
$$\Psi(r, R) = \psi_{el}(r, \bar{R}) \cdot \Phi_{Kern}(R)$$
 Wir erhalten daraus eine elektronische SG
$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(r, \bar{R}) = E_{el} \psi_{el}(r, \bar{R})$$
, die uns Energieeigenwerte liefert, welche parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen.
- Aufgabe der Quantenchemie ist es, die elektronische Schrödingergleichung als Funktion der Kerngeometrie zu berechnen. Als Ergebnis erhalten wir mehrere Potentialkurven der Moleküle, die verschiedenen elektronischen Zuständen entsprechen. Diese Potentiale werden dann in die Kerngleichung eingesetzt. Durch die Elektronenenergie wird eine direkte Wechselwirkungen zwischen den Kernen eingeführt, die zur chemischen Bindung führen kann (aber nicht muss).
- Die Wellenfunktion der Elektronen dehnt sich über das gesamte Molekül aus, (Molekülorbitale, MO). Einen Ansatz zum Finden der MO bietet das Variationsprinzip: Die "richtige" Wellenfunktion ψ_{el} ergibt die niedrigste Energie, mit angenäherten Wellenfunktionen wird lediglich eine obere Schranke berechnet. Man rät zunächst eine Versuchswellenfunktion, und verbessert diese so, dass die Energie minimiert wird
- Dieser Ansatz benötigt gute Startfunktionen, z.B. Linearkombinationen von Atomorbitalen. Im einfachsten Fall des H_2^+ mit zwei H-Atome A und B verwendet man z.B. $\psi_{MO} = c_1 \psi_{1s(A)} + c_2 \psi_{1s(B)}$ Die Koeffizienten $c_{1,2}$ werden anschließend variiert, bis die Energie minimal wird. Qualitativ wird die Energieabsenkung gegenüber den getrennten Atomen durch konstruktive Interferenz der Wellenfunktionen hervorgerufen.
- Verantwortlich für die chemische Bindung ist die Austauschwechselwirkung, dadurch hervorgerufen, dass sich das Elektronen an beiden Kernen gleichzeitig aufhält. Sie ist ein quantenmechanisches Phänomen und lässt sich klassisch nicht verstehen.
- Je mehr Basisfunktionen wir verwenden, umso mehr elektronische Zustände können wir berechnen und umso besser werden unsere Rechnungen.

Zusammenfassung 17:

Chemische Bindung zweiatomiger Moleküle, Teil II

- In unserem einfachen qualitativen Bild werden weitere Molekülorbitale aus den s-, p- und d-Atomorbitalen hergestellt. In Mehrelektronensystemen werden diese MOs mit den verfügbaren Elektronen der energetischen Reihenfolge nach aufgefüllt, unter Beachtung des Pauli-Prinzips und der Hundschen Regeln. Die Wellenfunktion stellt nunmehr ein Produkt von Molekülorbitalen dar, die sich ihrerseits aus Atomorbitalen zusammensetzen.
- Zieht man die Summe der Elektronen in antibindenden MO von der Summe in bindenden MO ab, und teilt das Ergebnis durch zwei, so erhält man die Bindungsordnung. Eine hohe Bindungsordnung bedeutet meist eine starke Bindung mit kurzen Abständen.
- Bei heteronuklearen zweiatomigen Molekülen AB unterscheidet man zwei Fälle: Wenn beide Atome „ähnlich“ sind, d.h. im Periodensystem benachbart (z.B. CN), so liegen die Bindungsverhältnisse in AB zwischen denen von AA und BB (kovalente Bindung). CO hat daher viel Ähnlichkeit mit N₂. Sind die beiden Atome sehr verschieden (z.B. HF oder LiH), so sind die Molekülorbitale tendenziell an einem Atom lokalisiert. Man spricht dann von einer Ionenbindung, die sich dann ausbildet, wenn die Elektronegativität (die Fähigkeit eines Atoms Elektronen im Molekül zu sich hinzuziehen) der beiden Atome sich stark unterscheidet.
- In Molekülen wird die Kugelsymmetrie des Coulomb-Potentials aufgehoben, und in zweiatomigen durch eine Zylindersymmetrie ersetzt (innerer Stark-Effekt). Dadurch ist l keine gute Quantenzahl mehr, wohl aber seine Projektion auf die Kernverbindungsachse, λ . Während sich die Drehimpulse in abgeschlossenen Schalen zu Null kompensieren, koppeln sie in teilweise besetzten Schalen zu $\Lambda = \sum_i \lambda_i$. Durch Vektoraddition mit der Projektion des Spins auf die Kernverbindungsachse, Σ , ergibt sich die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses auf die Achse, $\Sigma + \Lambda = \Omega$
- Die Terme werden nach $^{2S+1}\Lambda_{|\Omega}$ klassifiziert, dabei gilt $\Lambda=0 \rightarrow \Sigma$; $\Lambda=1 \rightarrow \Pi$; $\Lambda=2 \rightarrow \Delta$; $\Lambda=0 \rightarrow \Phi$. Für homonukleare Moleküle kommt noch die Parität (g bzw. u) dazu, für Σ -Zustände auch die Spiegelsymmetrie (+/-). Die energetische Reihenfolge verschiedener Zustände gleicher Konfiguration folgt den Hundschen Regeln.

Zusammenfassung 18: Intermolekulare Wechselwirkungen

- Eine Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen ist wichtig für ein Verständnis der kondensierten Phase, Zwischenstufen chemischer Reaktionen, der Struktur biologischer Makromoleküle u. a.. Schwach gebundene Komplexe sind typischerweise bei Raumtemperatur nicht stabil. Da einerseits alle Substanzen kondensieren, andererseits Flüssigkeiten und Festkörper schwer zu komprimieren sind, muss es Wechselwirkungen zwischen Molekülen geben, die bei großen Abständen anziehend, bei kleinen dagegen abstoßend sind.
- Alle Atome und Moleküle können als Ansammlung räumlich verteilter Ladungen (Kerne und Elektronen) beschrieben werden. Bei großen Entfernungen (keine Überlappung der Elektronenverteilung) ist eine Behandlung durch klassische Elektrostatik möglich. Die Ladungsverteilung wird durch eine Multipolentwicklung beschrieben (Monopol, Dipol, Quadrupol, Oktupol etc.). Elektrische Felder erzeugen eine Deformation der Ladungsverteilung, die zu einem induzierten Dipolmoment führt. Dieses ist proportional zur Polarisierbarkeit α , die ein Maß für die Verschiebbarkeit von Ladungen darstellt.
- Eine weitere wichtige attraktive Ww. ist die Dispersion, ein quantenmechanischer Effekt. Fluktuierende Ladungsverteilungen führen zu fluktuierenden Dipolmomenten, die sich in benachbarten Atomen und Molekülen wechselseitig aufrecht erhalten
- Die Wechselwirkungen der Ladungsverteilungen bzw. der Multipole miteinander führt zu einer Ausrichtung und damit zu einer schwachen Bindung zwischen den Molekülen. In neutralen Molekülen sind v.a. die Ww. zwischen zwei Dipolen, zwischen Dipol und induziertem Dipol, sowie die Dispersion wichtig. Die Abstandsabhängigkeit hängt von der Ordnung n der Multipolmomente ab.

$$V(R) \sim \frac{M_1(n_1) \cdot M_2(n_2)}{R^{n_1+n_2+1}}$$

Die Ww. werden als van der Waals-Kräfte bezeichnet.

- Ein Spezialfall ist die Wasserstoffbrücke vom Typ A-H---B, eine besonders starke intermolekulare Wechselwirkung mit Bindungsstärken zwischen 0.1 und 1 eV. Sie bildet sich vor allem, wenn A und B Atome mit hoher Elektronegativität sind, und B ein freies Elektronenpaar aufweist.

Zusammenfassung 19:

Atomspektroskopie

- Die Beschreibung von Absorptions- und Emissionsprozessen in einem thermischen Strahlungsfeld erfolgt mit Hilfe der Einstein-Gleichungen. Es sind drei Prozesse möglich: a) Induzierte Absorption, b) induzierte Emission und c) spontane Emission (Fluoreszenz).
- Die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission skaliert mit der dritten Potenz der Frequenz, $A_{2,1} \sim \nu^3$. Sie definiert für den oberen Zustand eine Lebensdauer τ , nach der die Besetzungszahl auf einen Faktor $1/e$ zurückgegangen ist. Da es nach der Heisenbergschen Unschärferelation, $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$, einen Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Breite einer Spektrallinie gibt, erhalten wir eine endliche spektrale Linienbreite
$$\delta\bar{\nu} = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\tau / \text{ps}}$$
- Der dominierende Mechanismus der Linienverbreiterung bei Gasen unter niedrigem Druck ist die Dopplerverbreiterung. Sie ist proportional zu ν_0 , $T^{1/2}$ und $m^{-1/2}$.
- Für die Spektroskopie des Wasserstoffatoms gilt die spektroskopische Auswahlregel $\Delta n=0 \dots \infty$ sowie $\Delta l = \pm 1$ (was zunächst ohne Bedeutung ist).
- In Mehrelektronen-Atomen wird die l Entartung auf Grund der Elektron-Elektron Wechselwirkung aufgehoben, die m_l Entartung bleibt dagegen in Abwesenheit äußerer Felder bestehen. Aus einer Elektronenkonfiguration können auf Grund der Drehimpulskopplung jedoch mehrere Zustände resultieren, da für alle ungepaarten Elektronen die Wechselwirkungen der Momente von Bahndrehimpuls und Spin beachtet werden müssen. Die Zustände werden durch die Termsymbole $^{2S+1}L_J$ gekennzeichnet.
- Die spektroskopischen Auswahlregeln lauten $\Delta L=0, \pm 1$ (außer $L=0 \leftrightarrow L=0$), $\Delta S=0$ und $\Delta J=0, \pm 1$ (außer $J=0 \leftrightarrow J=0$).
- Bei schweren Atomen wird die Russell-Saunders Kopplung durch die j_j -Kopplung ersetzt. Für jedes Elektron wird ein Drehimpuls j_i ermittelt und anschließend zu \mathbf{J} addiert. Da der Spin keine gute Quantenzahl mehr ist, wird die $\Delta S=0$ Regel aufgehoben. Die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung skaliert mit Z^4 .

- In elektrischen Feldern und Magnetfelder werden zahlreiche Entartungen aufgehoben. Bei atomaren Singulettzuständen im Magnetfeld spalten die M_L Niveaus auf (normaler Zeemann-Effekt). Bei einem 2T Magneten erhält man Aufspaltungen in der Größenordnung von 1 cm^{-1} . Informativer ist der anormale Zeemann-Effekt für Atome mit $S \neq 0$, der eine Aufspaltung der M_J -Niveaus verursacht.

Zusammenfassung 20: Elektronische Spektroskopie von Molekülen

- Die molekularen Zustände werden nach $^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega}$ klassifiziert, für homonukleare Moleküle kommt noch die Parität (g bzw. u) dazu, für Σ -Zustände auch die Spiegelsymmetrie (+/-). Der Grundzustand wird mit einem X gekennzeichnet, angeregte Zustände mit Groß- (A, B, C... gleiche Multiplizität wie Grundzustand) bzw. Kleinbuchstaben (a, b, c, ... andere Multiplizität)
- Für die Spektroskopie zweiatomiger Moleküle gelten folgende Auswahlregeln: $\Delta S=0$, $\Delta \Lambda=0, \pm 1$, das Paritätsgesetz $g \leftrightarrow u$, $\Delta \Omega=0, \pm 1$ sowie für $\Sigma \rightarrow \Sigma$ Übergänge $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ und $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$.
- Die hier aufgeführte Einteilung beruht auf der Russell-Saunders Kopplung von Drehimpulsen, die für schwere Atome nur eingeschränkt gilt. Hier sind Λ und Σ keine guten Quantenzahlen mehr, sondern nur noch $\Omega \Rightarrow j_j$ -Kopplung. Bei optischen Übergängen entfällt die Forderung nach Spinerhaltung, $\Delta S=0$.
- Durch Lichtanregung von Elektronen in höhere MO werden elektronisch angeregte Zustände erzeugt, die sich durch UV/Vis-Spektroskopie beobachten lassen. In mehratomigen Molekülen ist die Elektronenanregung oft an eine bestimmte funktionelle Gruppe gebunden. Diese bezeichnet man als Chromophor. Wichtig sind vor allem $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge.
- Elektronische Übergänge sind immer mit Rotations- und Schwingungsübergängen assoziiert, die sich in der Gasphase auflösen lassen. Typischerweise beobachten wir eine Schwingungsprogression, die sich im Rahmen des Franck-Condon-Prinzips verstehen lässt. Die Kerne sind während des Elektronenübergangs stationär und bewegen sich nicht. Das Molekül wird sich also im elektronisch angeregten Zustand befinden, aber die Geometrie des Grundzustandes einnehmen (vertikaler Übergang). Klassisch wird der Übergang bevorzugt an den Umkehrpunkt des oberen Zustandes erfolgen, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal ist. Quantenmechanisch ist der Übergang umso wahrscheinlicher, je größer das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen des Grundzustandes mit der des angeregten Zustandes ist. Das Quadrat dieses Integrals, $\left[\int \Psi_{vib}^{*'} \Psi_{vib}'' dr \right]^2$ bezeichnet man als Franck-Condon Faktor. Es bestimmt die Intensität eines Übergangs

Zusammenfassung 21:

Photochemie

- In großen Molekülen ohne Symmetrie werden die elektronischen Zustände nach der Spin-Multiplizität sortiert. Ein Singulett-Grundzustand wird als S_0 bezeichnet, angeregte Zustände als S_1 , S_2 , T_1 usw.
- Mit zunehmender Molekülgröße wird die Deaktivierung über nichtstrahlende Prozesse statt durch Lichtemission immer wichtiger. Nichtstrahlende Prozesse spielen eine wichtige Rolle in der Photochemie und Photobiologie, z. B. im Sehprozess, der Photosynthese oder bei DNA-Schäden.
- Schwingungsenergie kann durch Stöße an die Umgebung abgegeben werden (Stoßrelaxation). Das Molekül liegt dann im $v'=0$ des elektronisch angeregten Zustandes vor, und emittiert von dort. Man beobachtet daher eine stark rotverschobene Fluoreszenz (Stokes-Shift). Dieser Prozess ist insbesondere in Flüssigkeiten wichtig.
- Das Molekül kann auf die Potentialfläche eines anderen elektronischen Zustandes gleicher Multiplizität überwechseln (Interne Konversion, IC). Die IC läuft besonders bei höheren angeregten Zuständen sehr schnell ab, und ist die Grundlage für *Kashas Regel*, die besagt, dass Fluoreszenz nur aus dem untersten angeregten Zustand eines Moleküls beobachtet wird. Wechselt das Molekül auf die Potentialfläche eines nichtgebundenen Zustandes über, spricht man von Prädissociation.
- Wechselt das Molekül auf die Potentialfläche eines anderen elektronischen Zustandes verschiedener Multiplizität, so spricht man von *Intersystem Crossing*, ISC. Es beruht auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung und wird vor allem für Moleküle wichtig, die schwere Atome enthalten. In diesen Molekülen ist der Spin keine gute Quantenzahl.
- Der erste angeregte Triplettzustand, T_1 , ist oft langlebig. Er kann strahlend wieder zum Grundzustand S_0 zerfallen (Phosphoreszenz) oder *via* ISC, oder chemisch reagieren
- Energie kann auch auf einen "passenden" Akzeptor übertragen werden, der dann seinerseits elektronisch angeregt ist und fluoreszieren kann. Man spricht von Energietransfer nach dem Förster- oder Dexter-Mechanismus. Eine wichtige Anwendung ist die photodynamische Therapie.
- Alle photochemischen und photophysikalischen Prozesse, die in einem Molekül von Bedeutung sind, werden im sogenannten Jablonski-Diagramm zusammengefasst.

Zusammenfassung 22: Photoelektronenspektroskopie und NMR I

- Durch Einstrahlung von Licht genügend hoher Frequenz werden Moleküle ionisiert. Durch Analyse der kinetischen Energie der Elektronen erhält man Informationen über die Struktur von Kationen (Photoelektronenspektroskopie, PES))
- *Koopmans Theorem* besagt, dass die Energie, die benötigt wird, ein Elektron aus einem Orbital zu entfernen (die Ionisierungsenergie), ungefähr dem negativen der Energie dieses Orbitals entspricht, $IE \approx -\varepsilon_{MO}$. Daher können Molekülorbitale mit einer experimentellen Observablen, den Peaks im Photoelektronenspektrum, korreliert werden. Aus dieser Möglichkeit resultierte der Durchbruch der MO-Theorie
- Die zur Entfernung von Innerschalenelektronen notwendigen Energien variieren stark von einem Element zum nächsten. Leichte Verschiebungen der Peaks in Molekülen relativ zum Atom spiegeln die chemische Umgebung wieder. Die Innerschalen-PES kann daher zur chemischen Analyse genutzt werden (ESCA).
- Charakteristische Merkmale der NMR: Es handelt sich um magnetische Dipolübergänge, die Energiequanten sind klein und die Wellenlänge ist groß gegen die Probenabmessungen
- Wie Elektronen haben auch Kernteilchen einen Spin und ein magnetisches Moment. Im Magnetfeld hängt die Energie der Kernspinzustände von der Orientierung relativ zum Feld ab. Analog zum Zeeman-Effekt gilt $\mu_z = \gamma \cdot \hbar \cdot m_I$ mit dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma = g_N \cdot \mu_N$, dem Kernmagneton $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ und der von der Kernsorte abhängigen Konstante g_N . Je größer γ , umso größer ist μ_z , und umso leichter ist der NMR Übergang zu beobachten.
- Für die potentielle Energie im Magnetfeld gilt $E(m_I) = -\mu_z \cdot B_z$. Daraus folgt eine Resonanzfrequenz für Kernspinübergänge von $\nu_L = \frac{\gamma \cdot B_z}{2\pi}$. Höhere B-Felder erhöhen die spektrale Auflösung und die Empfindlichkeit (Unterschied der Besetzungszahlen).

Zusammenfassung 23: Magnetische Resonanzmethoden: NMR II

- Im Molekül sind die Kerne von Elektronen umgeben, die ein zusätzliches Magnetfeld erzeugen. Ein Proton spürt daher ein vom angelegten Magnetfeld B_0 verschiedenes Feld $B_z = (1 - \sigma)B_0$ (σ = Abschirmkonstante). Protonen in unterschiedlicher chemischer Umgebung absorbieren daher bei unterschiedlichen Frequenzen. Typischerweise wird eine hohe Elektronendichte zu größerer Abschirmung führen.
- Um Spektren besser zu vergleichen werden "chemische Verschiebungen" angegeben, bei denen die Absorptionsfrequenz relativ zu einem Frequenzstandard (TMS) durch die Spektrometerfrequenz geteilt wird
- Das Proton spürt auch die Orientierung benachbarter Kernspins durch eine indirekte Ww., die durch die Elektronen vermittelt wird (Fermi-Kontakt Ww.). Sie führt zu einer Linienaufspaltung, aus der die Anzahl äquivalenter benachbarter Kernspins erhalten wird.
- Messungen werden fast ausschließlich mit gepulster Anregung durchgeführt. Dabei werden sämtliche Kernspins einer Probe phasenkohärent angeregt. Dies erzeugt eine Magnetisierung senkrecht zur Magnetfeldachse, deren Abklingen bei der Rückkehr ins Gleichgewicht gemessen wird (Free Induction Decay, FID). Die Resonanzfrequenzen werden durch Fourier-Transformation der Abklingkurven erhalten.
- Zum Abfall der Magnetisierung tragen zwei Relaxationsprozesse bei, die Spin-Gitter Relaxation mit der Zeitkonstante T_1 (Rückkehr der Spins ins Gleichgewicht) und die Spin-Spin Relaxation mit der Zeitkonstanten T_2 (Verlust der Phasenkohärenz).
- Aus der Halbwertsbreite der Linien lassen sich Informationen über die Moleküldynamik entnehmen
- In der Festkörper-NMR hängen sowohl die chemische Verschiebung als auch die direkte Spin-Spin-Kopplung benachbarter Kerne von der Orientierung ab. Dies führt zu schlechter Auflösung. Daher wird die Probe in einem Winkel von $54,74^\circ$ zum Magnetfeld aufgehängt und schnell rotiert (Magic angle spinning). Bei diesem Winkel werden Anisotropie der chem. Verschiebung und Dipol-Dipol Ww. gleich Null

Zusammenfassung 24:

NMR III & ESR

- In der bildgebenden NMR misst man die Ortsabhängigkeit eines Kernspinsignals durch ein ortsabhängiges Magnetfeld (konstantes Gradientenfeld). Der gleiche Kern wird daher an unterschiedlichen Orten bei unterschiedlicher Frequenz angeregt.
- Kerne mit $I > 1/2$ haben ein Quadrupolmoment. Die Wechselwirkung mit den Kernspins ist stark, führt zu schneller Relaxation und breiten Linien. Die Relaxationszeit gibt jedoch Information über die chemische Umgebung.

ESR-Spektroskopie

- Auch für die Elektronenspins existieren zwei energetisch unterschiedliche Einstellungen im Magnetfeld. Die Elektronenspinresonanz, ESR, lässt sich nur auf Moleküle mit ungepaarten Elektronen anwenden. Typischerweise wird Mikrowellenstrahlung fester Frequenz eingestrahlt, und das Magnetfeld durchgestimmt. Die Resonanzbedingung lautet $\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0$, mit dem

Bohrschen Magneton $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_e}$ und $g=2.0023$

- Die chemische Verschiebung ist in der ESR bereits im g-Faktor enthalten. Der Unterschied zum g-Faktor des freien Elektrons ist jedoch meist gering, und gibt i.a. nur geringe Information.

- Wichtig ist die Hyperfeinstruktur, die Ww. mit benachbarten Kernspins m_I , die zu einer Aufspaltung der Linien führt. Das Elektron spürt das Magnetfeld

$$B_{\text{lokal}} = B_0 + a \cdot m_I$$

Die Resonanzbedingung ändert sich zu

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot \left(B_0 \pm \frac{a}{2} \right)$$

Die Hyperfein-Kopplungskonstante a informiert

zum einen über die Anzahl äquivalenter Kernspins, zum anderen über die Spindichte, die man mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an dem jeweiligen Atom assoziieren kann.

- Sind in einem Molekül mehrere ungepaarte Elektronen vorhanden, so führt die Ww. ihrer magnetischen Momente zu einer Feinstruktur der Linien