

Eigenschaften des Photons

Energie	$h\nu$ (h = Plancksche Konstante = $6,6 \times 10^{-34}$ Js)
Impuls	$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$
Geschwindigkeit	c
Ruhemasse	0
Relativistische Masse	$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{p}{c}$
Eigendrehimpuls (Spin)	$1 \hbar = \frac{1h}{2\pi}$

Das Photon ist das Energiequant der elektromagnetischen Wellen, d.h. Licht hat wie von Einstein postuliert nicht nur Wellencharakter, sondern auch Teilchencharakter mit den oben angegebenen Eigenschaften (Einstein bekam den Nobelpreis für den photoelektrischen Effekt und nicht wie gemeinhin angenommen für die Relativitätstheorie).

Teilchencharakter des Photons aus:

Photoeffekt

Comptonstreuung

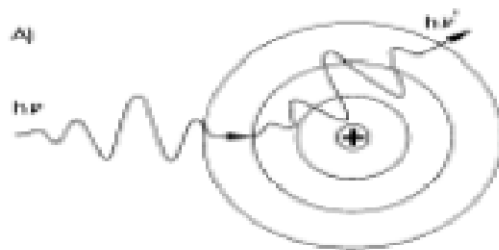
Gravitation

Plancksche Temperaturstrahlung

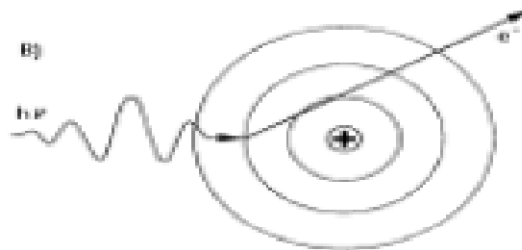
Wellencharakter des Elektrons aus:

**Interferenz bei Beugung an Kristallen
oder Doppelspalt**

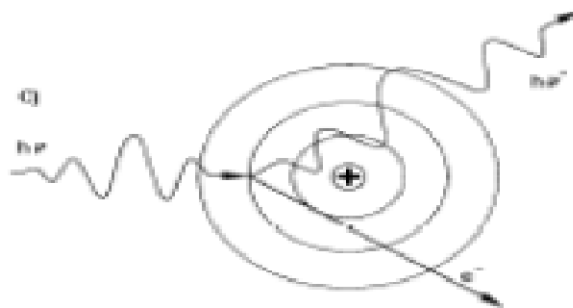
Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie



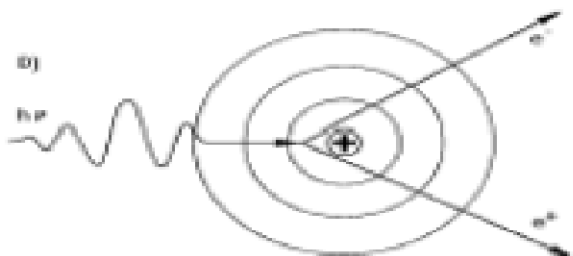
A) Kohärente Streuung



B) Photoeffekt

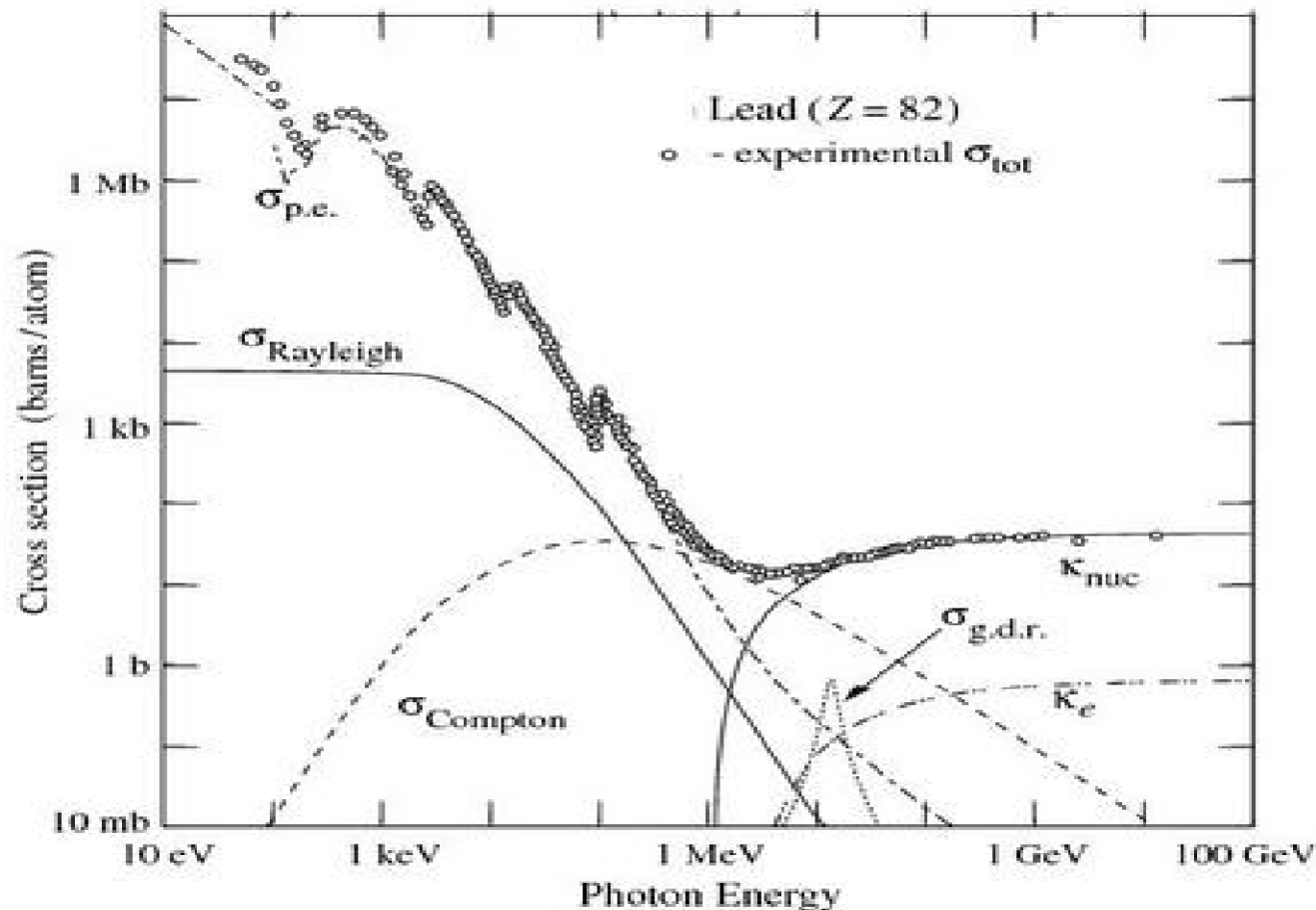


C) Compton-Effekt



D) Paarbildung

Wechselwirkungen zwischen Photonen und Materie



σ_{pe} Photoeffekt; σ_{Rayleigh} Rayleighstreuung; σ_{Compton} Comptonstreuung; κ_{nuc} Paarproduktion im Kernfeld;
 κ_e Paarproduktion im Elektronenfeld; σ_{gdr} Absorption des Photons vom Kern
(Quelle: <http://physics.nist.gov/PhysRefData>)

De-Broglie Beziehung

Photon: $E=h\nu=hc/\lambda$ und $E^2=p^2c^2+m^2c^4$

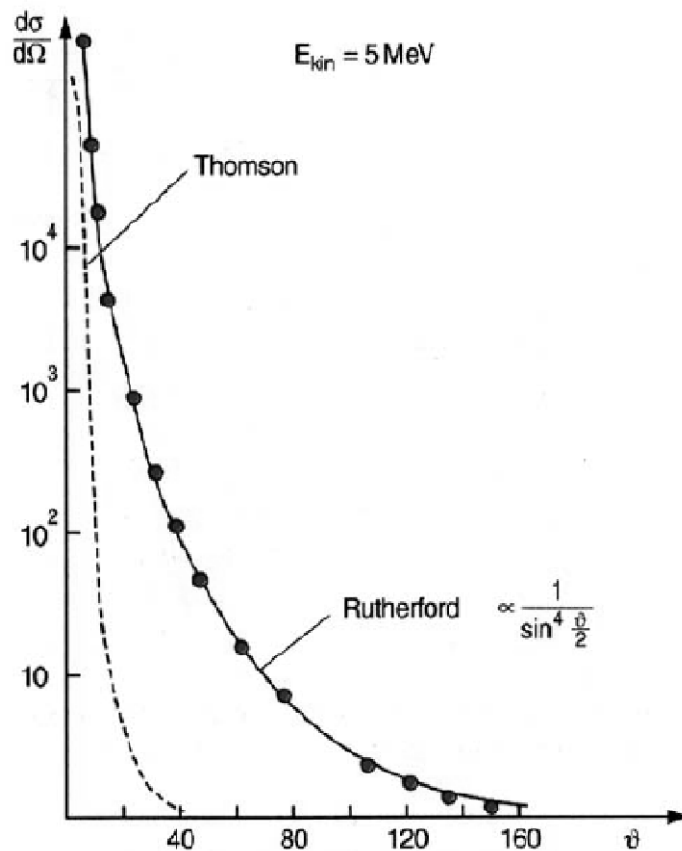
Daher: für $m=0$ gilt: $E=pc=hc/\lambda$ oder

$$p=h/\lambda \text{ (de Broglie)}$$

Um Interferenzen der Elektronen zu erklären
postulierte de Broglie das diese Beziehung
auch für Teilchen gilt!

Winkelabhängigkeit der Rutherford-Streuung

Interpretation: Masse von Goldatom *schwerer* als Masse von ^4He Atom und diese Masse ist konzentriert in einem Kern mit einem Radius R von ca. 10^{-12} cm mit Ladung Ze .



Rutherford konnte zeigen, dass die $1/\sin^4(\theta/2)$ Abhängigkeit der Winkelverteilung gerade die Coulomb Streuung an einer punktförmigen Ladung entspricht.

$$\text{Coulombkraft: } F_C = \frac{(Ze)(2e)}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Ze = Ladung des Kerns
 $2e$ = Ladung des He-Atoms

Vollständiges Termschema des H-Atoms

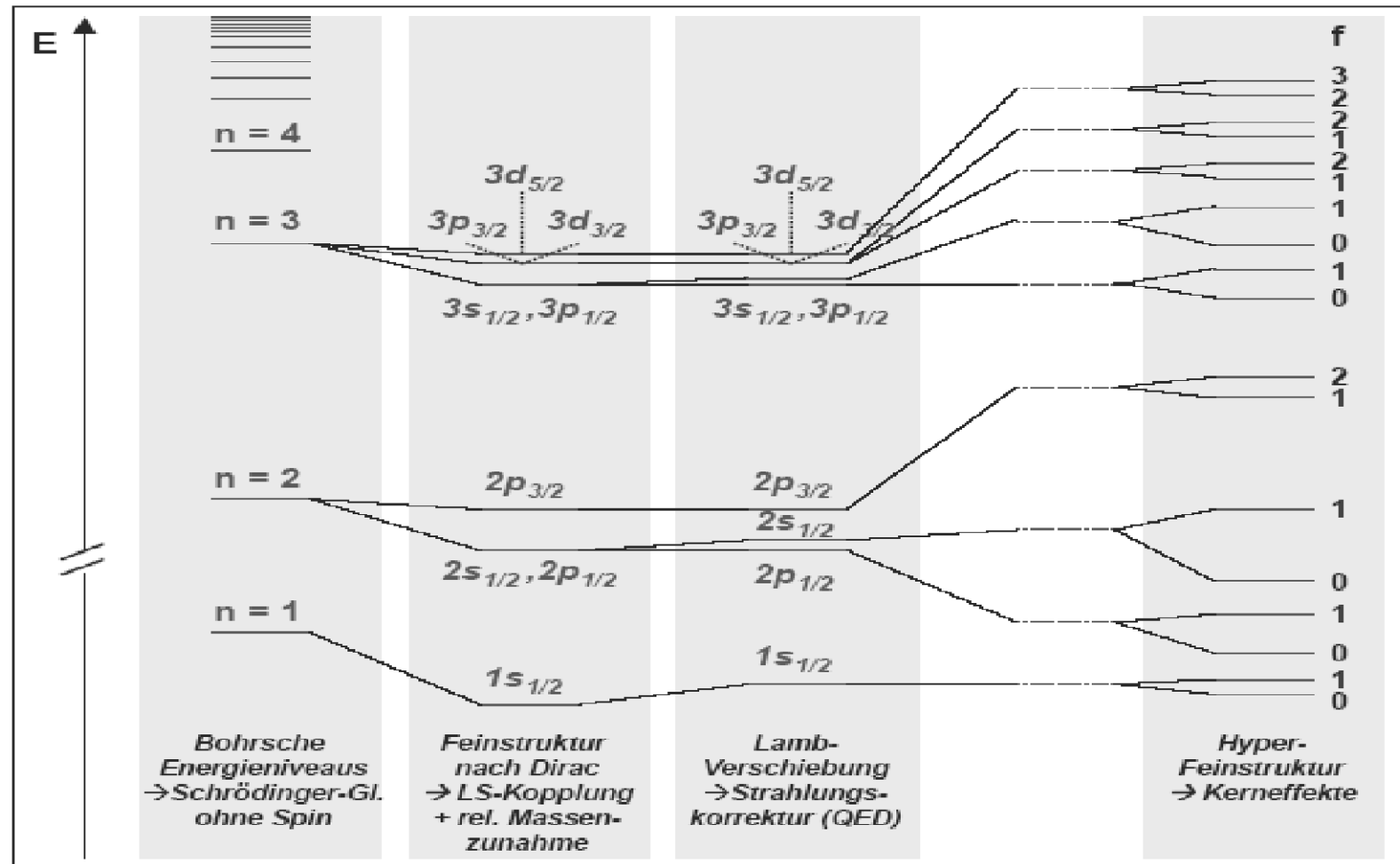
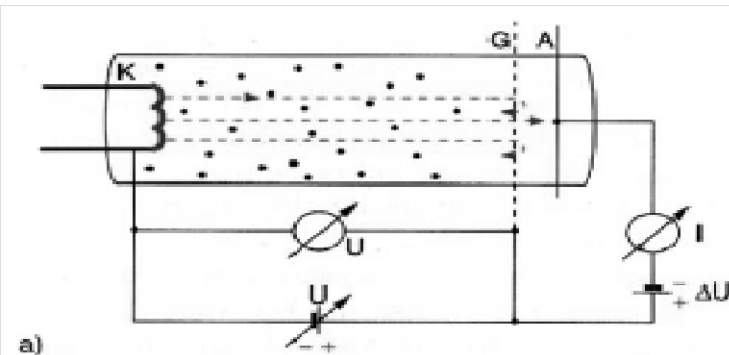
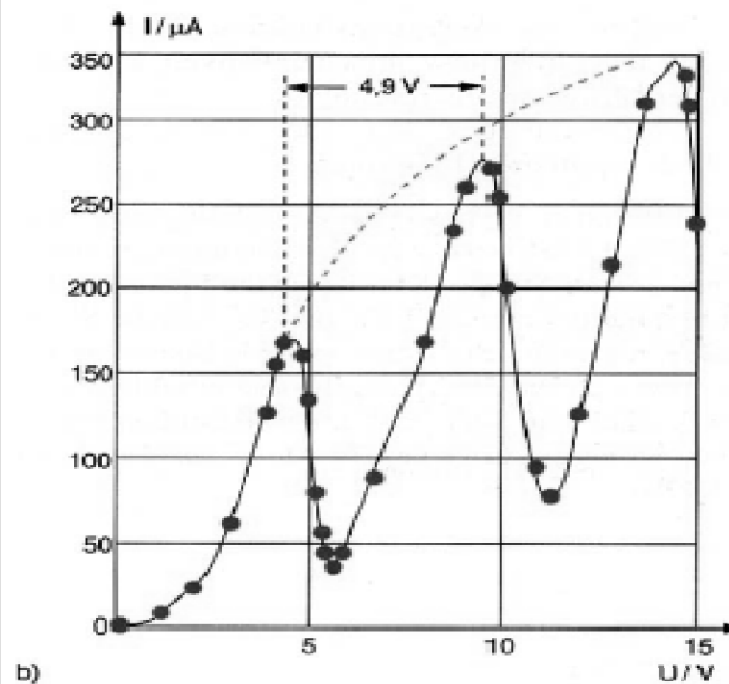


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus



Franck-Hertz-Versuch. (a) Experimentelle Anordnung. (b) Verlauf des Elektronenstroms $I_e(U)$ als Funktion der Beschleunigungsspannung in einer Röhre mit Quecksilberdampf.



Ursache: inelastische Stöße d. Elektronen mit Hg-Atomen - führen zu Anregung der Atome gemäß: $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^*(E_a) + e^- - \Delta E_{\text{kin}}$

mit $\Delta E_{\text{kin}} \approx E_a$ Elektronen geben $\Delta E_{\text{kin}} \approx E_a$ als E_a an Hg-Atom ab - Energieverlust des Elektrons - El. kann $-\Delta U$ nicht überwinden.

Elastische Stöße: Elektron kann max. $m_e/m_{\text{Hg}} \approx 10^{-5}$ abgeben.

Nur elastische Stöße $I(U)$ - gestrichelte Verlauf.

Bei höherer Beschleunigungsspannung - mehrere inelastische Stöße möglich.

Auswahlregeln für erlaubte Übergänge

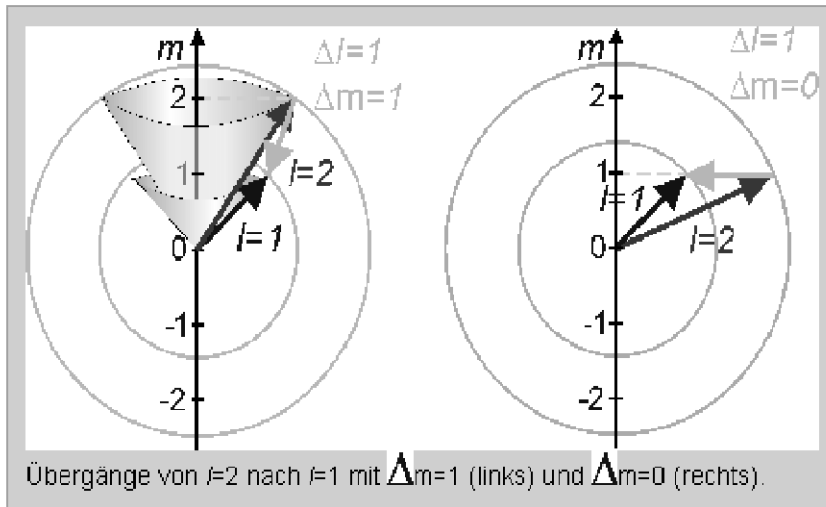
Spektroskopische Nomenklatur

l	0	1	2	3	4	5
Symbol	s	p	d	f	g	h
Entartung	1	3	5	7	9	11

Zu jedem Wert des Drehimpulses gibt es $2l+1$ Zustände gleicher Energie: Die Zustände sind $2l+1$ -fach entartet.

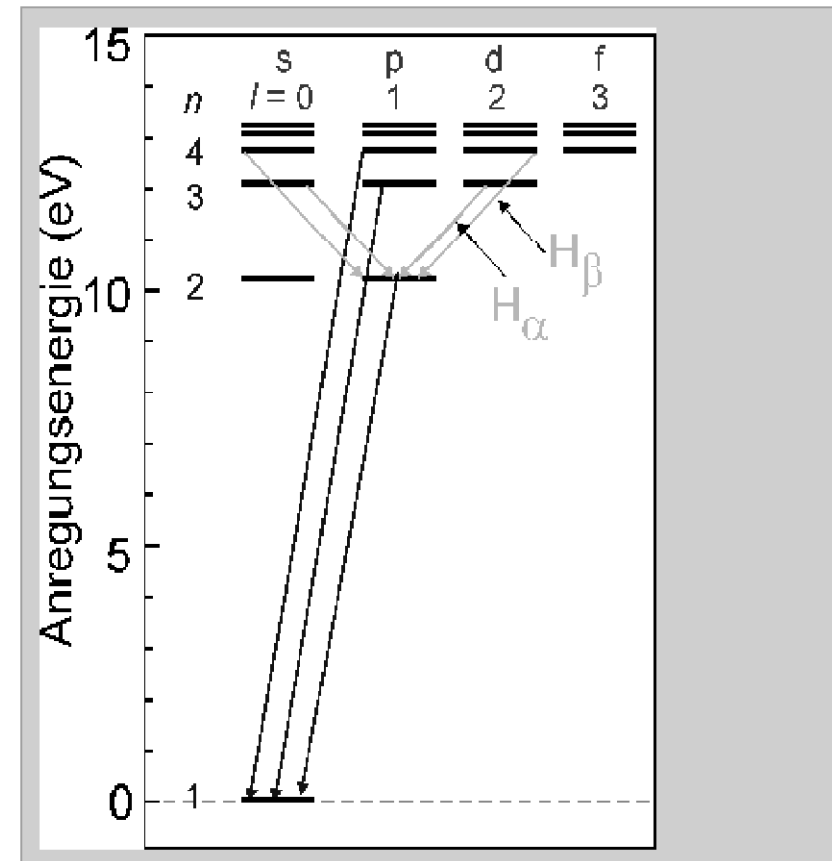
Übergänge unterliegen den Auswahlregeln

- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta m = 0, \pm 1$



Das Termschema des Wasserstoffatoms mit diskreten Energieeigenwerten:

$$E_n = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$



Räumliche Einstellung eines Drehimpulses: $2l+1$ Einstellungen

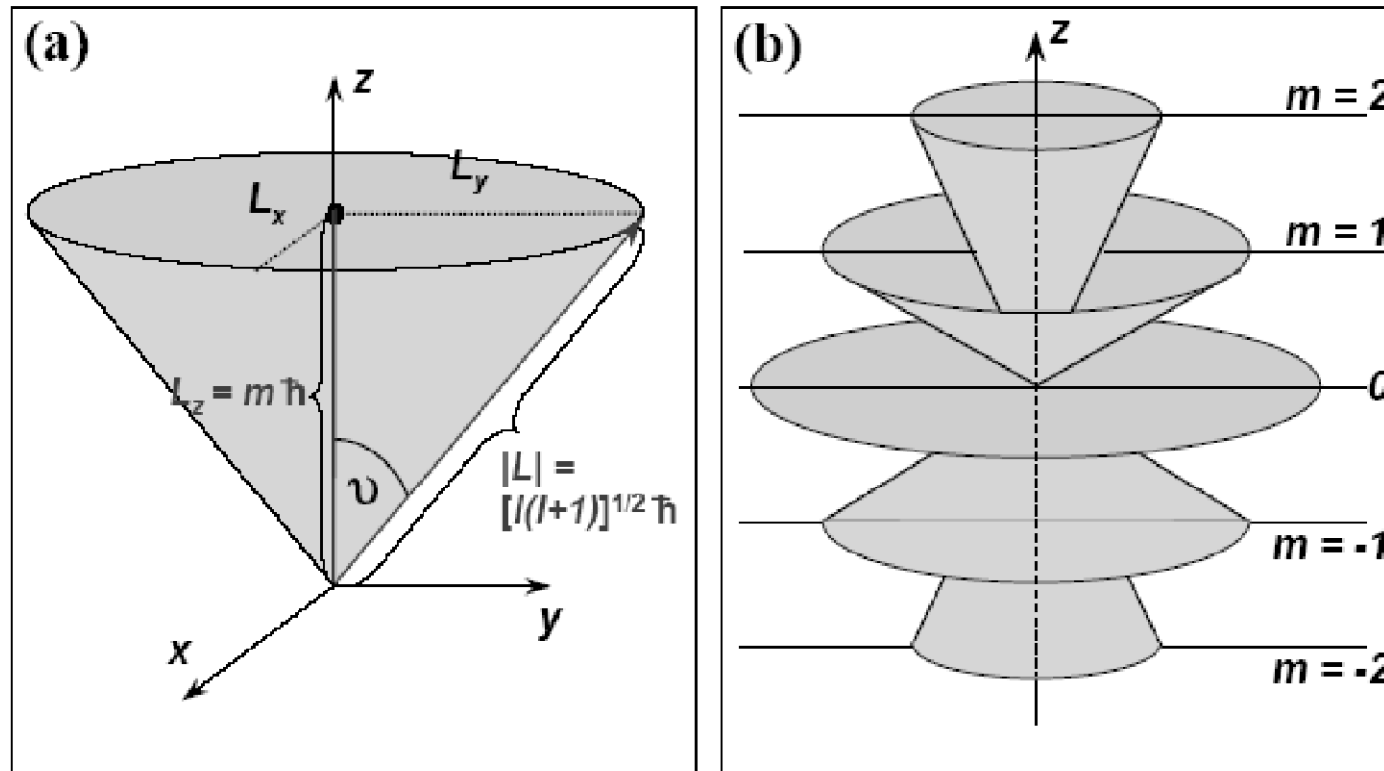


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses $\mathbf{L}$ mit der Quantenzahl $l = 2$. L_x und L_y sind unbestimmbar, nachdem $|\mathbf{L}|$ und L_z festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind die Kugelflächenfunktionen. Für jedes Paar Quantenzahlen l, m gibt es eine eigene Funktion $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

Zusammenfassung Spin des Elektrons

Eigenschaften des Elektrons:

- Spinquantenzahl $s=1/2$
- innerer Drehimpuls (Spin) $S = (s(s+1))^{1/2}$
- magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm 1/2$

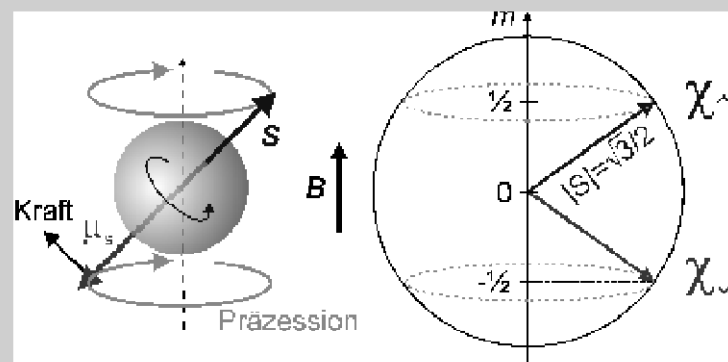
Magnetisches Moment des Elektrons

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \mu_B \vec{S} / \hbar$$

mit dem G-Faktor $g_s = 2.0024$

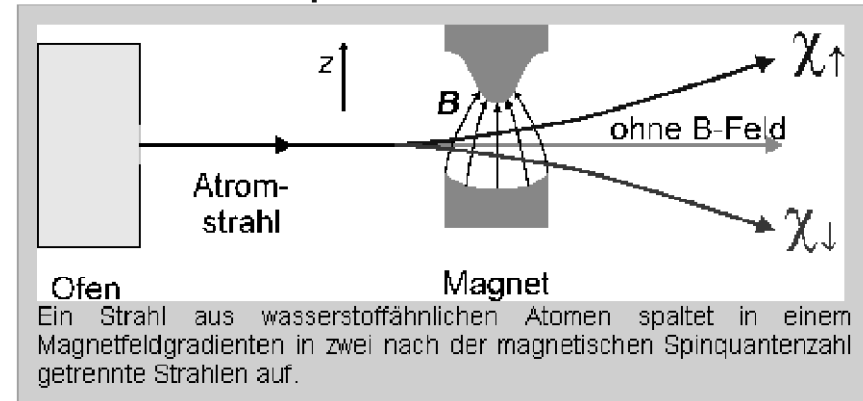
Die Wellenfunktion des Elektrons im H-Atom wird um den Spinanteil χ ergänzt, die nur 2 Werte annimmt

$$\psi_{nlm m_s} = R_{nl} Y_l^m \chi_{m_s}$$



Der Spin kann als Rotation des Elektrons um die eigene Achse aufgefasst werden (links), wobei das Elektron allerdings punktförmig ist! Im Magnetfeld kann sich der Spin in zwei Positionen ausrichten (rechts). Dann bewirkt das Drehmoment eine Präzessionsbewegung.

Stern-Gerlach-Experiment



Erklärung

auf magnetisches Moment wirkt die Kraft $\vec{F} = \nabla \vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$$F_z = -\mu_z \frac{dB}{dz} = g_s \frac{e m_s \hbar}{m_e} \frac{dB}{dz}$$

dies führt zur Ablenkung des Strahls in Abhängigkeit von der magnetischen Spinquantenzahl.

Im Magnetfeld erzeugt das magnetische Momente ein Drehmoment, das wie beim Kreisel zu einer Präzessionsbewegung mit der Larmor-Frequenz führt:

$$\omega_L = \frac{\vec{p}_m \times \vec{B}}{L_z} = \frac{p_m B}{L} = \frac{\mu_s B}{S} = \frac{2g_s}{\hbar} B$$

Zusammenfassung Spin-Bahn-Kopplung

Gesamtdrehimpuls des Elektrons setzt sich aus Spin- und Bahnanteil vektoriell zusammen:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Es gelten die quantenmechanischen Eigenschaften:

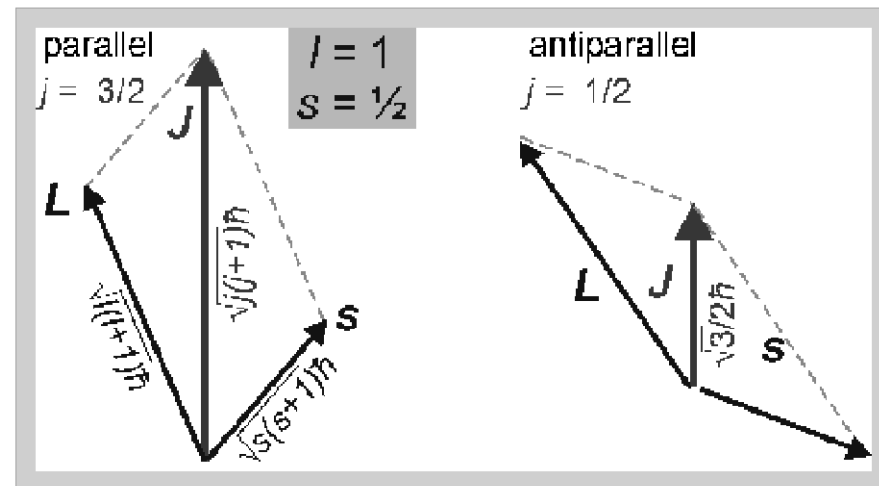
$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$J_z = m_j \hbar$$

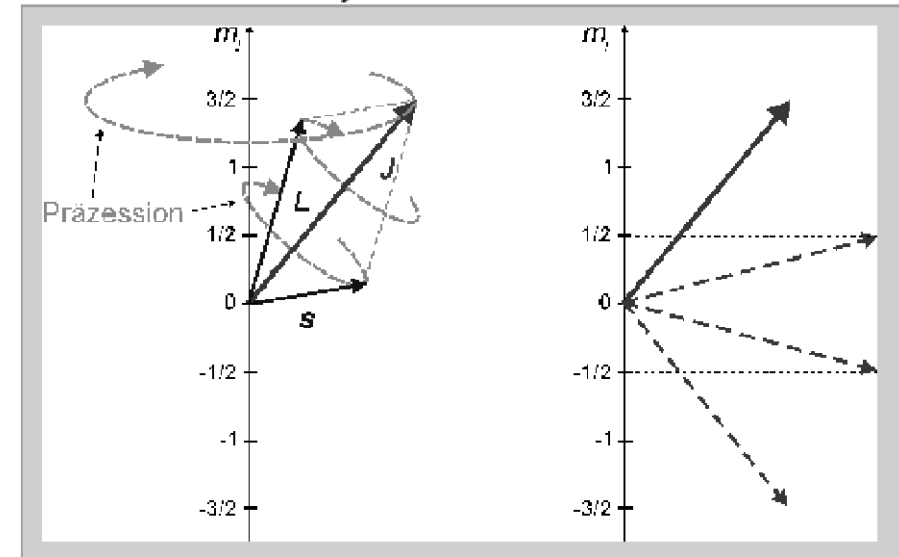
$$-j \leq m_j \leq j$$

Beim H-Atom kann die Gesamtspinquantenzahl je nach Kopplung zwei Werte annehmen:

- parallel: $j = l + 1/2$
- antiparallel: $j = l - 1/2$



Die Zustände sind $2j+1$ -fach entartet.



Gleichzeitig scharf gemessen können werden:

- Bahndrehimpuls $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- Gesamtdrehimpuls $J^2 = j(j+1)\hbar^2$
- Projektion des Gesamtdrehimpulses $J_z = m_j \hbar$

Nicht scharf messbar sind die

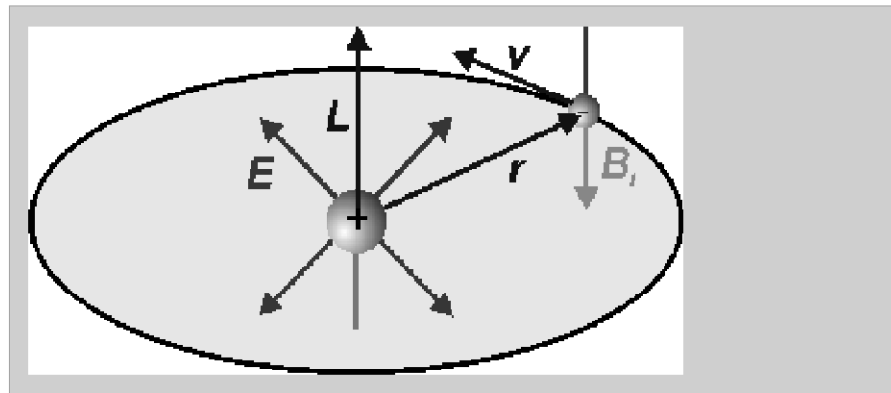
- Projektion des Bahndrehimpulses m_l
- Projektion des Spins m_s

Für Übergänge muss gelten: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$. $\Delta j = 0$ (Spin-flip) ist unwahrscheinlicher.

Energieverschiebung durch Spin-Bahn-Kopplung

Bohr-Atommodell: Im E -Feld des Kerns bewegtes Elektron sieht B -Feld:

$$B_l = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$$



Quantenmechanische Rechnung ergibt zusätzlichen Thomas-Faktor 1/2. Mit Coulomb-Feld:

$$B_l = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 e}{4\pi m_e r^3} \vec{L}$$

Es folgt die LS-Wechselwirkungsenergie

$$E_{ls} = -\mu_s B_l = \frac{\mu_0 e}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{S} \vec{L}$$

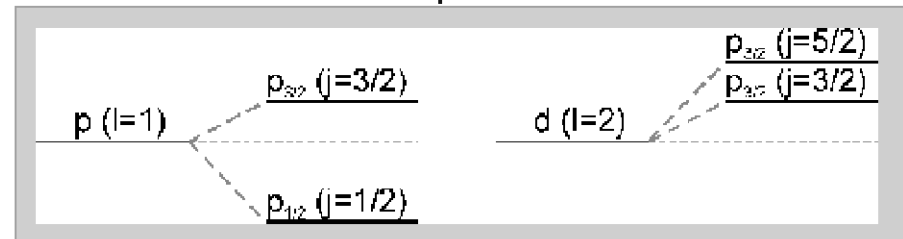
Mit $J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$ und

$$\langle r^{-3} \rangle = \int r^{-3} |\psi|^2 d^3r$$

folgt eine Niveaushiftung um

$$E_{ls} \sim \frac{Z^4 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

Alle Niveaus außer $l = 0$ spalten in Doubletten auf



Bei LS-Kopplung wird Zustand durch die Quantenzahlen $n l j m_j$ beschrieben. m_l und m_s sind unbestimmt.

Spektroskopische Nomenklatur: $n^{2s+1}l_j$

▸ $3^2d_{5/2}$ ($n=3, s=1/2, l=2, j=5/2$)

▸ $1^2s_{1/2}$ ($n=1, s=1/2, l=0, j=1/2$)

Der anomale Zeeman-Effekt (mit Spin) (= Normalfall!)

Gesamt magnetisches Moment aus Spin und Bahnanteil:

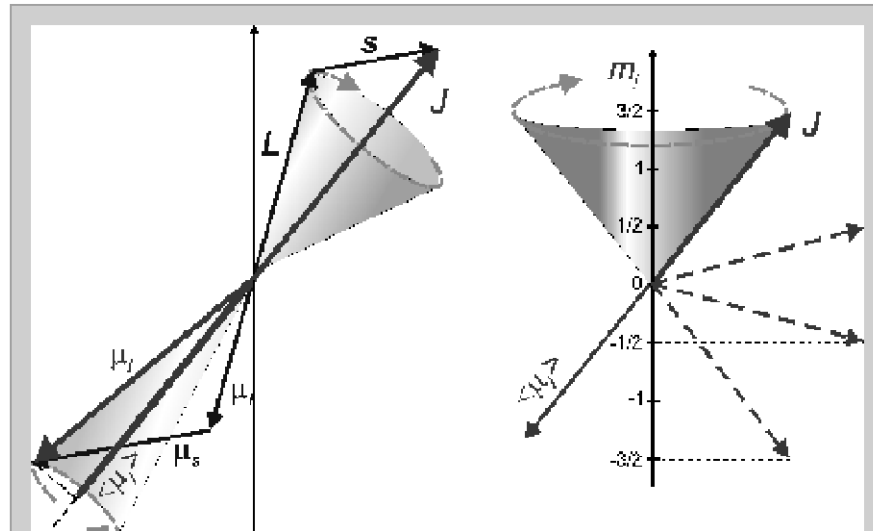
$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e}(\vec{L} + g_s\vec{S})$$

Wegen Präzession um $\vec{J}$ ist nur die Projektion relevant

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = \frac{\vec{\mu}_j \vec{J}}{J} = g_j \mu_B J / \hbar$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$



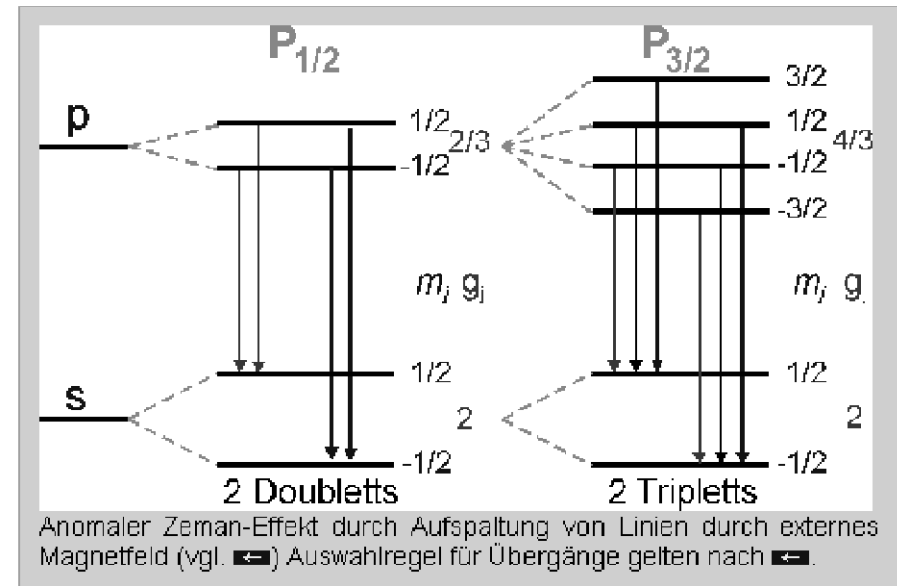
Linienaufspaltung im Magnetfeld analog zu $\leftarrow$

$$E_{m_j} = -\langle \vec{\mu}_j \rangle \vec{B} = \mu_B g_j m_j B$$

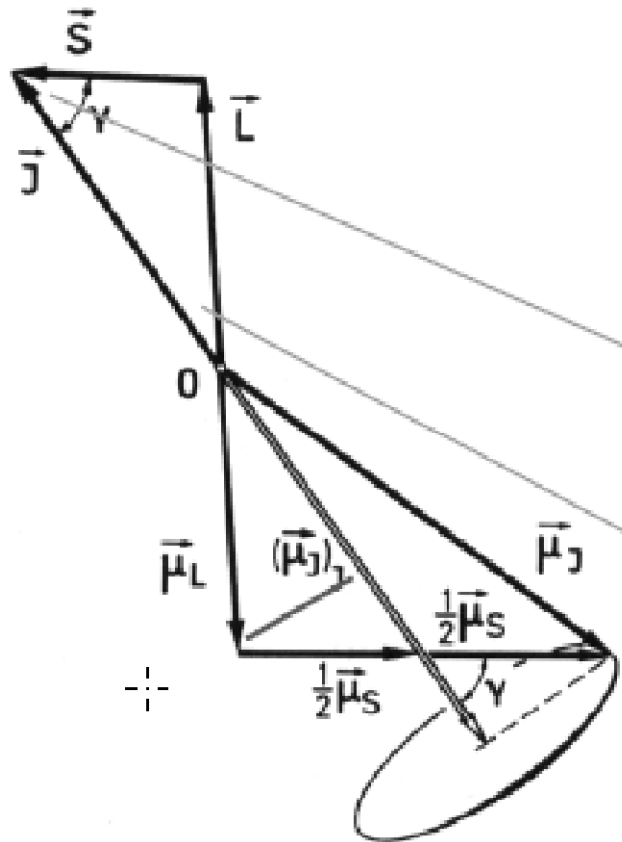
wegen g_j hängt die Aufspaltung von j ab.

Beispiele:

- ▶ $s=0, j=l \Rightarrow g_j=1$
- ▶ $l=0, j=s \Rightarrow g_j=2$
- ▶ $l=1, j=1/2 \Rightarrow g_j=2/3$
- ▶ $l=1, j=3/2 \Rightarrow g_j=4/3$



Berechnung des Landé-Faktors

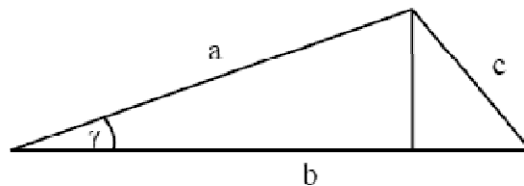


$(\vec{\mu}_J)_J$ setzt sich zusammen aus Beiträgen von $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_S$

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m_e}(\vec{L} + g_s \vec{S}) \quad \langle \vec{\mu}_J \rangle = \frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{J}$$

$$\cos(\angle \vec{S}, \vec{J}) = -\frac{L(L+1) - J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}$$

$$\cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) = -\frac{S(S+1) - J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}$$

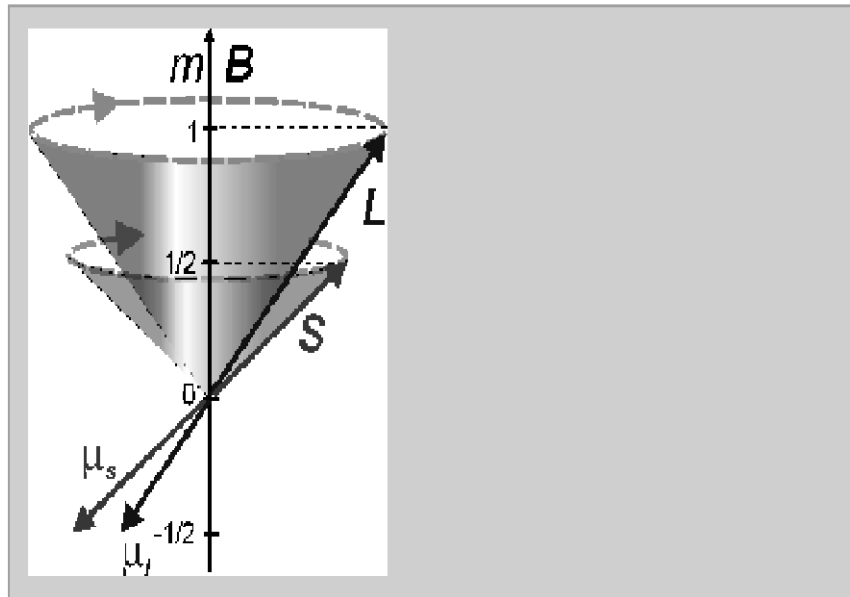


$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma$$

Paschen-Back-Effekt

Bei sehr starken Magnetfeldern wird die LS-Kopplung überwunden.

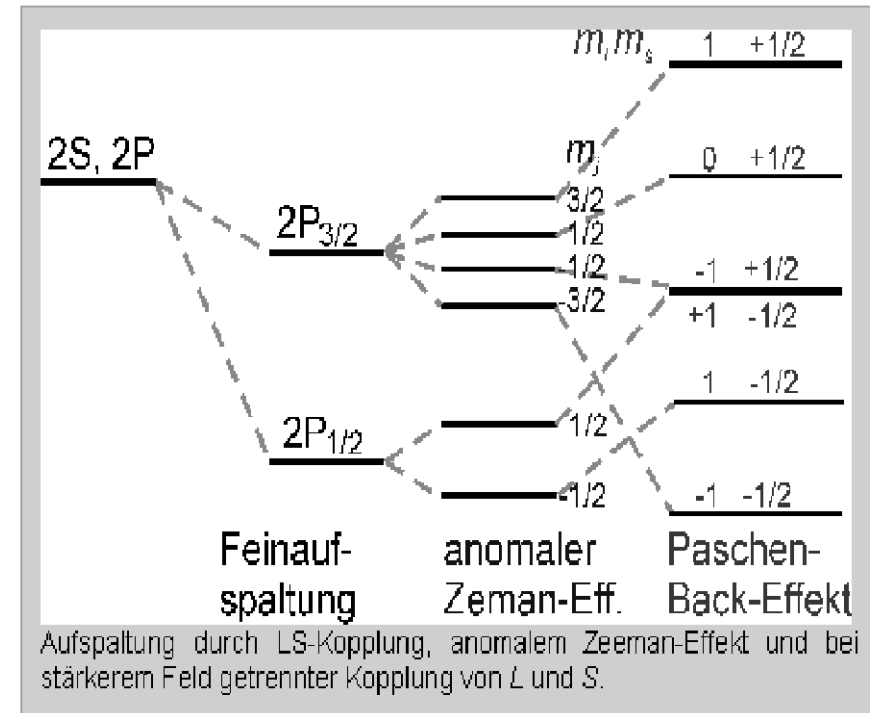
L und S koppeln dann unabhängig voneinander an das externe Magnetfeld.



Dies führt zu der Energieaufspaltung

$$\Delta E = (m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

Termschema



Vektormodell für $J=L+S$

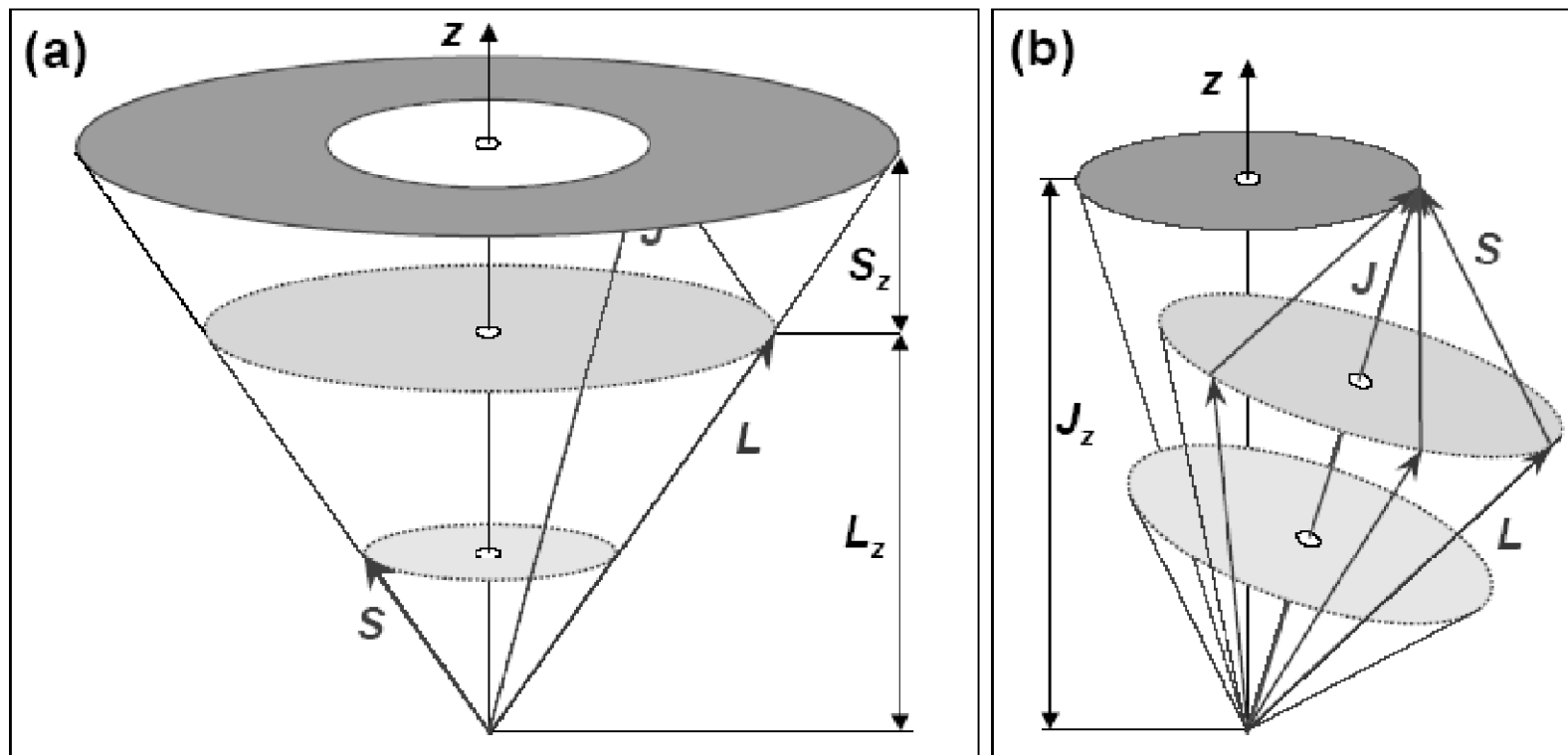
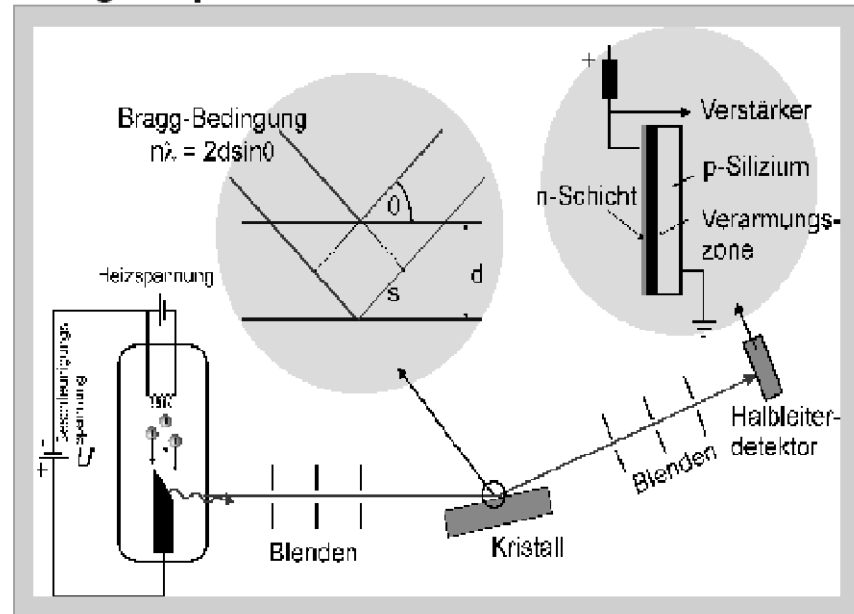


Abbildung 4.3: Vektormodell der Kopplung des Bahndrehimpulses $\mathbf{L}$ und des Spins $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$. In (a) ist der Zustand charakterisiert durch die Quantenzahlen (m, l, s, m_s) und ist damit Eigenzustand zu den Operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$. Im Vektormodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass sowohl $\mathbf{L}$ als auch $\mathbf{S}$ um die z -Achse präzedieren. $\mathbf{J}^2$ ist damit nicht definiert, wohl aber J_z , d.h. der Gesamtdrehimpuls besitzt eine feste Projektion auf die z -Achse. In (b) präzedieren sowohl $\mathbf{L}$ als auch $\mathbf{S}$ um die Richtung des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J}$. Damit ist weder die Projektion von $\mathbf{L}$ noch von $\mathbf{S}$ auf die z -Achse fest, d.h. m und m_s sind keine guten Quantenzahlen mehr. Hingegen ist die Projektion von $\mathbf{J}$ auf die z -Achse fest. Der Zustand kann also durch die Quantenzahlen (j, m_j, l, s) charakterisiert werden.

Röntgenstrahlung

Röntgen-Spektrometer



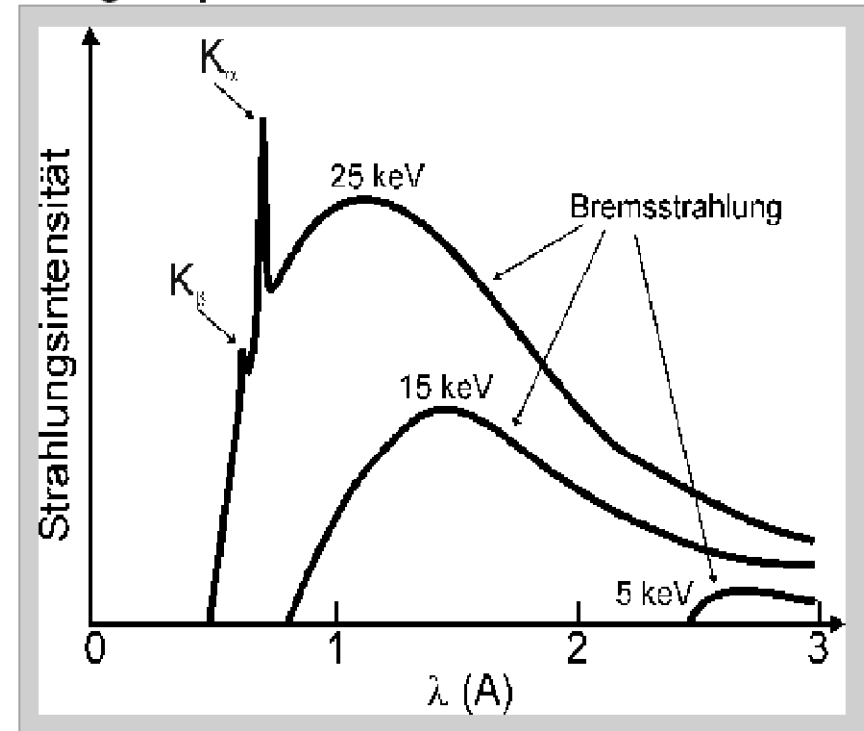
Spektroskopie der inneren Schalen.

- ▶ $E = 1-100 \text{ keV}$
- ▶ $\lambda = 0,1-10 \text{ \AA}$

Röntgen-Bremsspektrum

- ▶ Kontinuierlich
- ▶ Grenzfrequenz $\nu_{\max} = eU/h$
- ▶ $I(\nu) \sim Z(\nu_{\max} - \nu)$

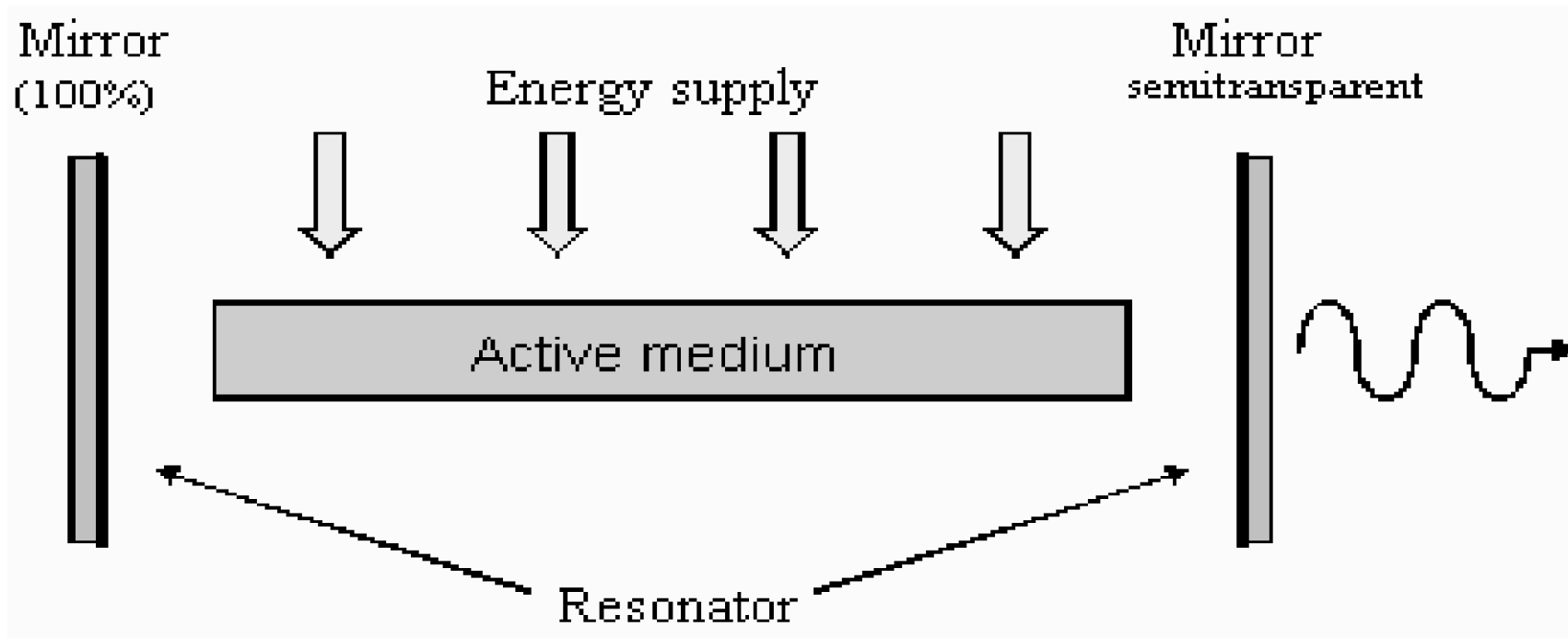
Röntgen-Spektrum



Charakteristisches Spektrum

- ▶ Wenige Linien
- ▶ Zusammengefasst in Serien
- ▶ Kurzwellige Grenzfrequenz (Serienkante)
- ▶ Serien verschieben sich mit Z zu höheren Energien

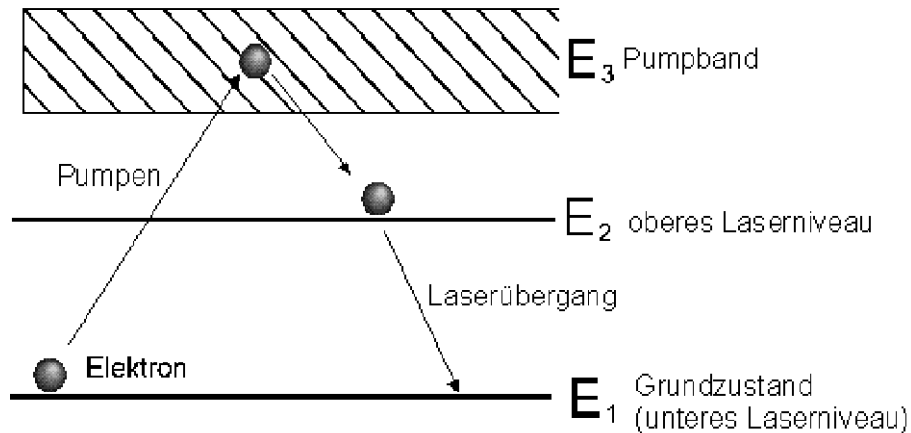
Aufbau eines Lasers



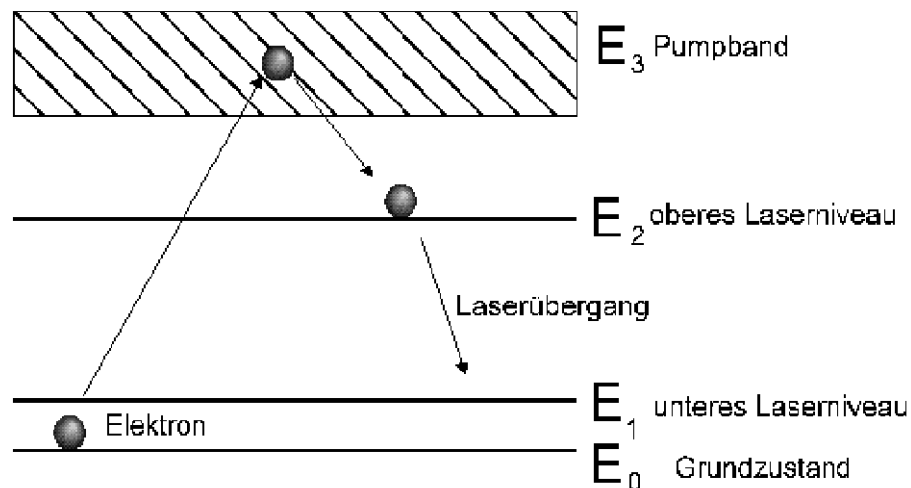
- 3 Komponenten: Medium mit metastabilen Energieniveaus**
- Resonator mit Spiegeln**
- Energiequelle zum Pumpen**

Pumpen eines Lasers

Pumpen eines 3-Niveau-Lasers



Pumpen eines 4-Niveau-Lasers



Um die Elektronen in einen angeregten Zustand zu bringen, muß der Laser "gepumpt" werden. Dies kann z.B. durch Gasentladung, Licht oder andere Laser geschehen. Bei einem 3-Niveau-Laser wird dabei ein Elektron in ein noch höheres Energieniveau gebracht und fällt dann wieder auf das Energieniveau E_2 zurück (siehe Skizze). Die dabei entstehende Energie wird als Wärme abgegeben.

Freq. des Lasers:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration

H¹ 1s He² 1s															
Li¹Be² 2s Na¹Mg² 3s K¹Ca² 4s Rb¹Sr² 5s Cs¹Ba² 6s Fr¹Ra² 7s															
Sc¹Ti²V³Cr⁴Mn⁵Fe⁶Co⁷Ni⁸Cu⁹Zn¹⁰ ← 3d →															
Y¹Zr²Nb³Mo⁴Tc⁵Ru⁶Rh⁷Pd⁸Ag⁹Cd¹⁰ ← 4d →															
La*¹Hf²Ta³W⁴Re⁵Os⁶Ir⁷Pt⁸Au⁹Hg¹⁰ ← 5d →															
+Ac¹Rf²Db³Sg⁴Bh⁵Hs⁶Mt⁷Ds⁸Rg⁹ ← 6d →															
B¹C²N³O⁴F⁵Ne⁶ ← 2p →															
Al¹Si²P³S⁴Cl⁵Ar⁶ ← 3p →															
Ga¹Ge²As³Se⁴Br⁵Kr⁶ ← 4p →															
In¹Sn²Sb³Te⁴I⁵Xe⁶ ← 5p →															
Tl¹Pb²Bi³Po⁴At⁵Rn⁶ ← 6p →															
← 7p →															
Ce¹Pr²Nd³Pm⁴Sm⁵Eu⁶Gd⁷Tb⁸Dy⁹Ho¹⁰Er¹¹Tm¹²Yb¹³Lu¹⁴ ← 4f →															
Th¹Pa²U³Np⁴Pu⁵Am⁶Cm⁷Bk⁸Cf⁹Es¹⁰Fm¹¹Md¹²No¹³Lr¹⁴ ← 5f →															

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
22	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2
33	As	Arsen	2	2	6	2	6	10	2
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2

Beispiel der QZ für die np^2 Konfiguration

Ψ_B	Ψ_S	L	S	m_{l1}	m_{l2}	m_{s1}	m_{s2}	M_S	M_J	Term
S	A	0	0	0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	1S_0
A	S	1	0	0	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	0	3P_0
A	S	1	1	+1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	3P_1
				+1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	
				+1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
A	S	1	1	+1	0	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+2	3P_2
				+1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	
				0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
				+1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
S	A	2	0	0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	1D_2
				0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	
				-1	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-2	
				-1	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-2	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration np^2 mit Quantenzahlen $L, S, m_{l1}, m_{l2}, m_{s1}, m_{s2}, M_S = m_{s1} + m_{s2}$ und $M_J = m_{l1} + m_{l2} + m_{s1} + m_{s2}$ für gleiche Hauptquantenzahlen $n_1 = n_2$ der beiden p -Elektronen.

Verbotene QZ

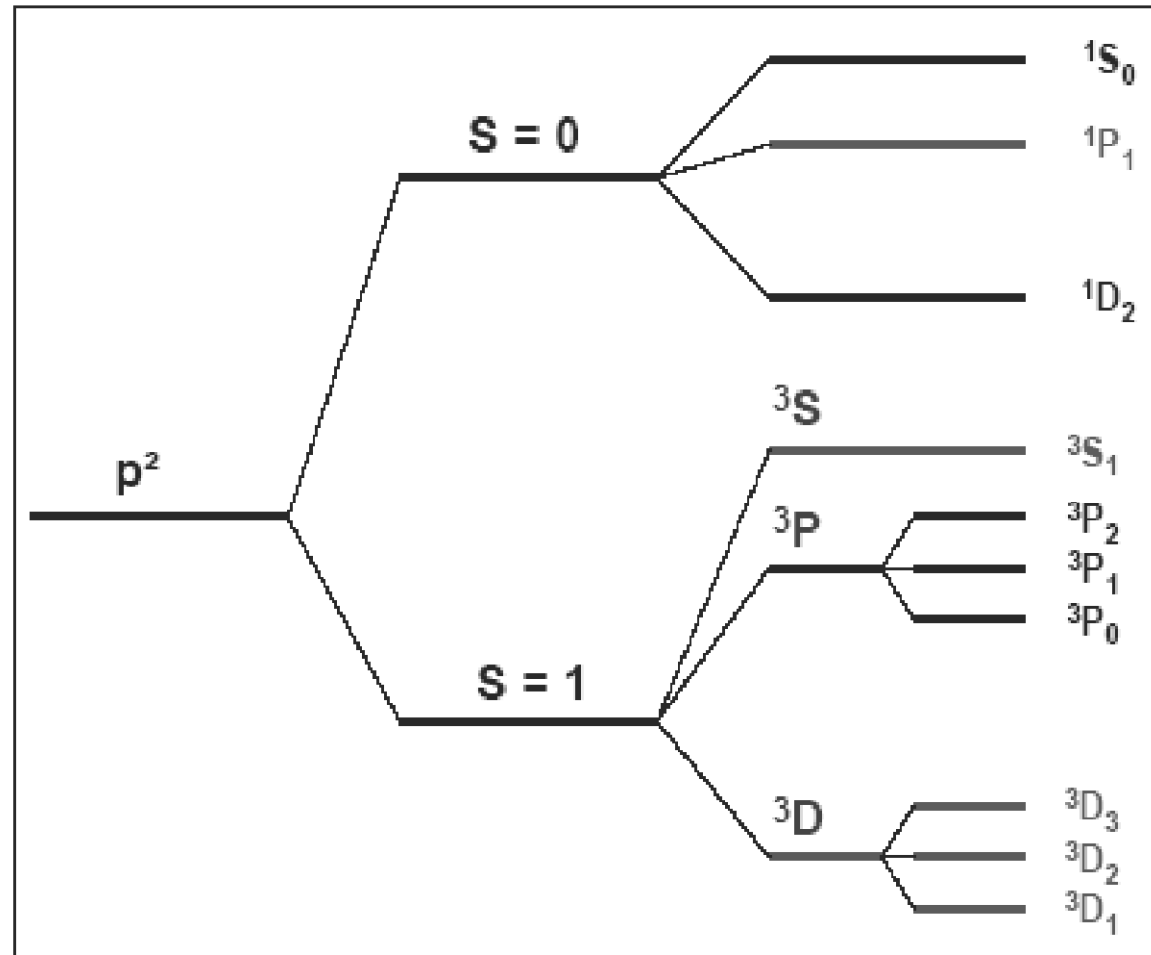
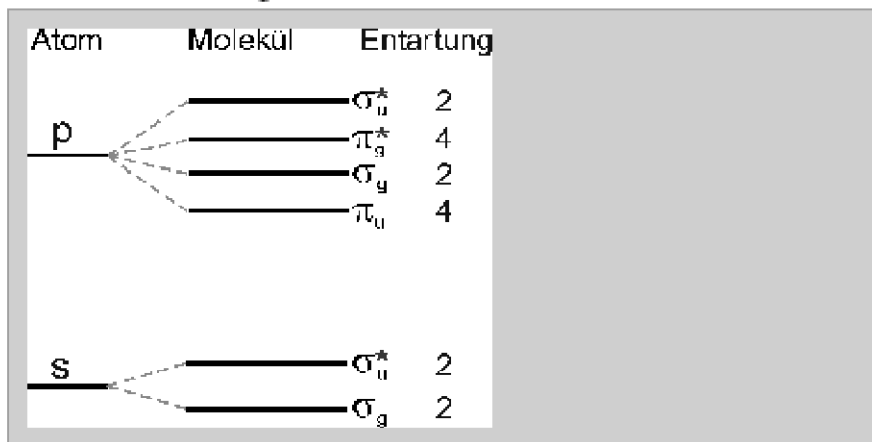


Abbildung 7.7: Mögliche Atomterme der p^2 -Konfiguration. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips verboten.

Homonukleare Moleküle

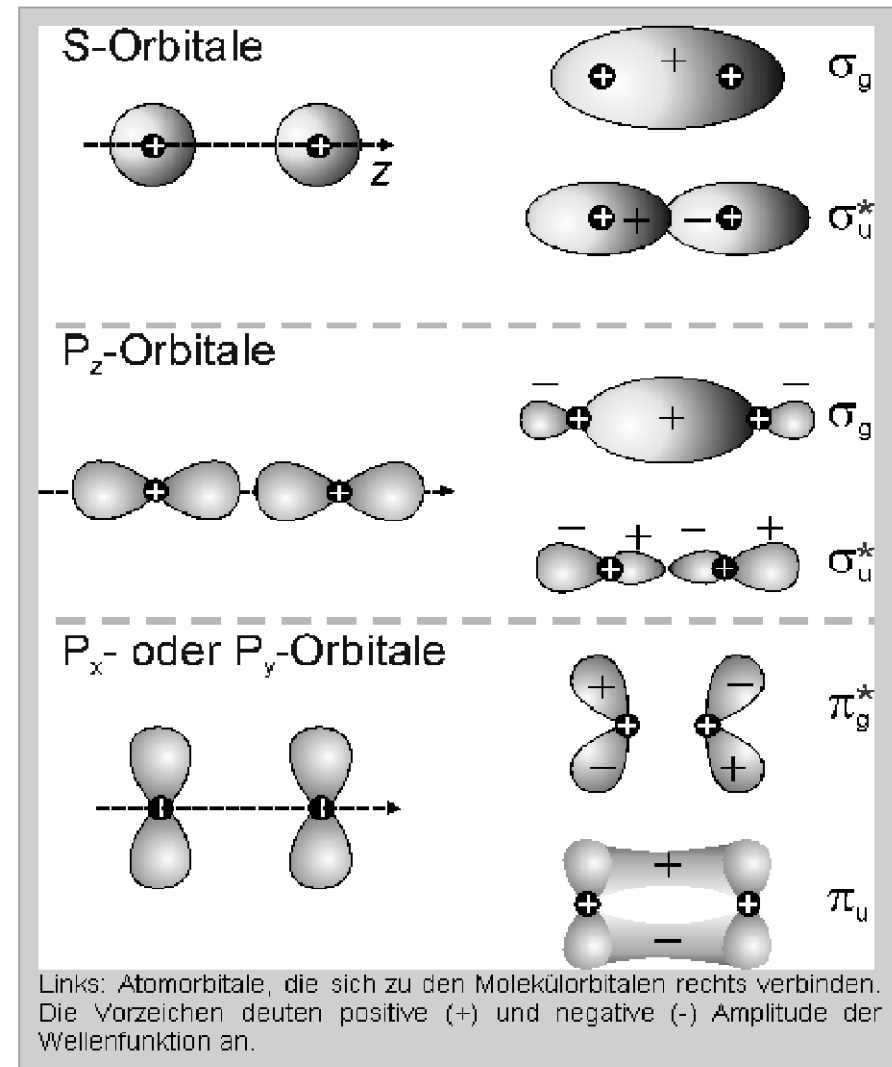
Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

- ▶ Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion L_z des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- ▶ Es gibt gerade und ungerade Orbitale. $\leftarrow$
- ▶ Notation: $\lambda = |m| = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ ($\sigma, \pi, \delta \dots$)
- ▶ Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- ▶ Die Bindung ist kovalent.



Beispiele für kovalente Bindungen (vgl. $\rightarrow$):

	D (eV)	r_K (Å)	p (mC)
H ₂	4,5	0,7	0,0
O ₂	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1



sp-Hybridisierung

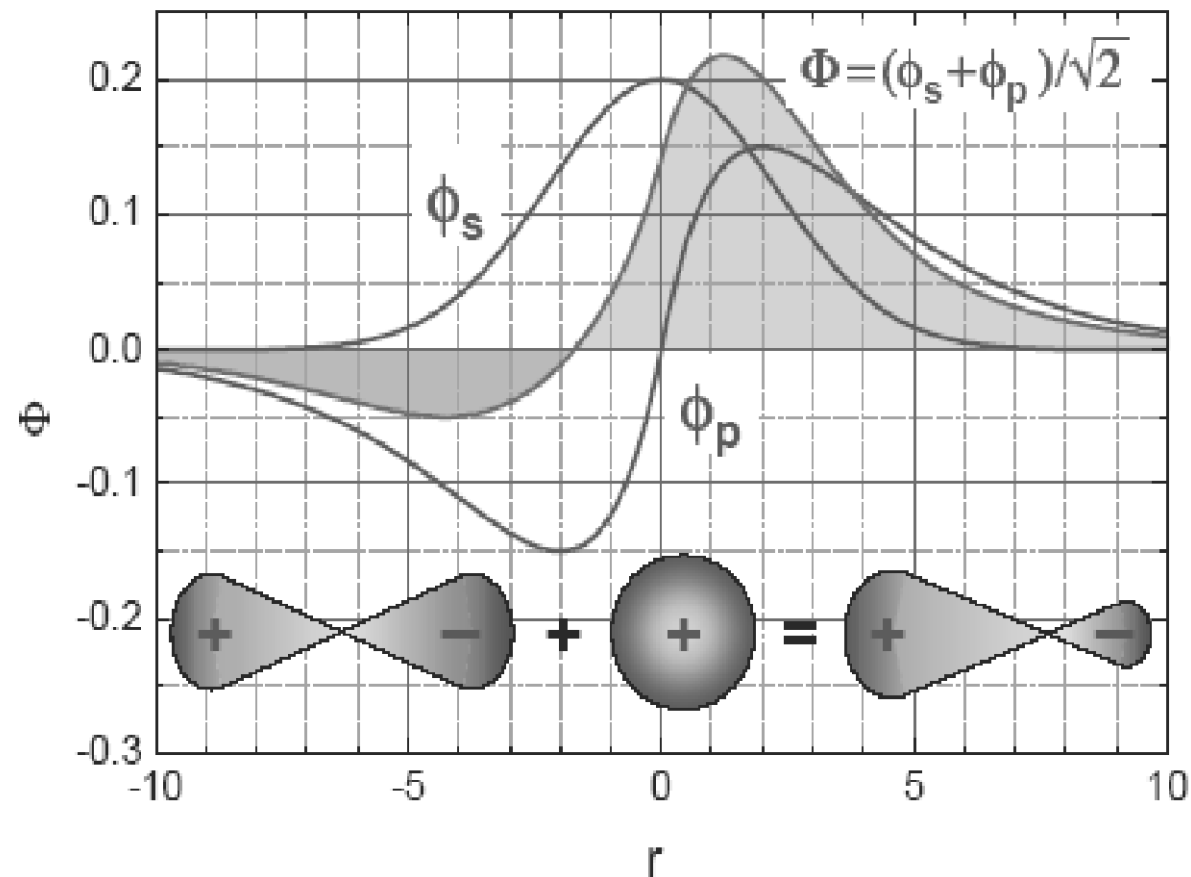


Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von s - und p -Orbitalen zur Bildung eines sp -Hybridorbitals.

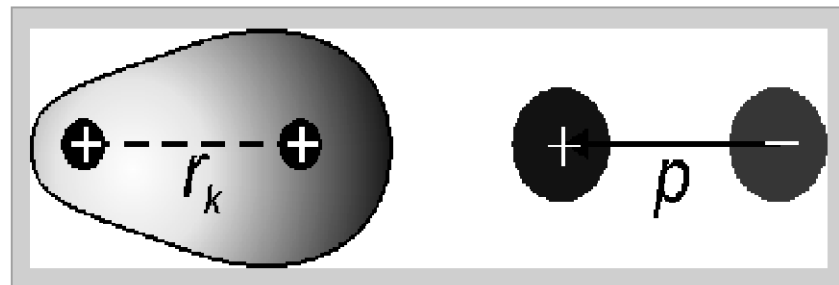
Heteronukleare Moleküle

Bestehen aus ungleichen Atomen

- Keine räumliche Symmetrie.
- Keine gerade und ungerade Wellenfunktionen.
- Auftreten von Ionenbindungen ist möglich.

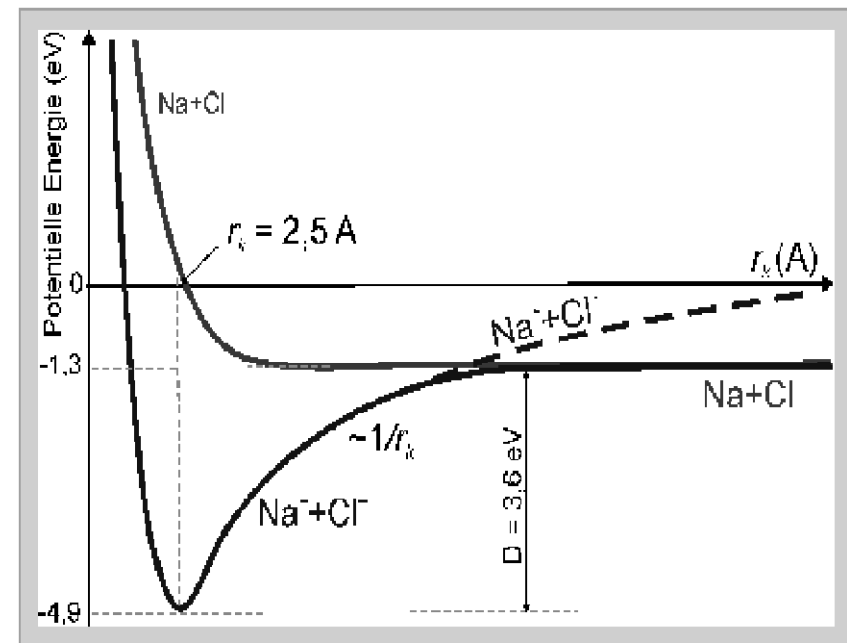
Ionenbindung

- Tritt auf, wenn Elektronenverteilung asymmetrisch zu einem Kern hin verlagert ist.
- Übergang zu zwei Ionen ist leicht möglich.
- Haben elektrisches Dipolmoment p .
- Sind meist Verbindungen zwischen Elementen aus 1. bzw. 2. und 2.- bzw. 3.-letzter Spalte des Periodensystems.



Beispiel: NaCl bestehend aus

- Na mit einem 3s-Elektron
- Cl mit einem 3s-Loch



Beispiele für Ionenbindungen (vgl. )

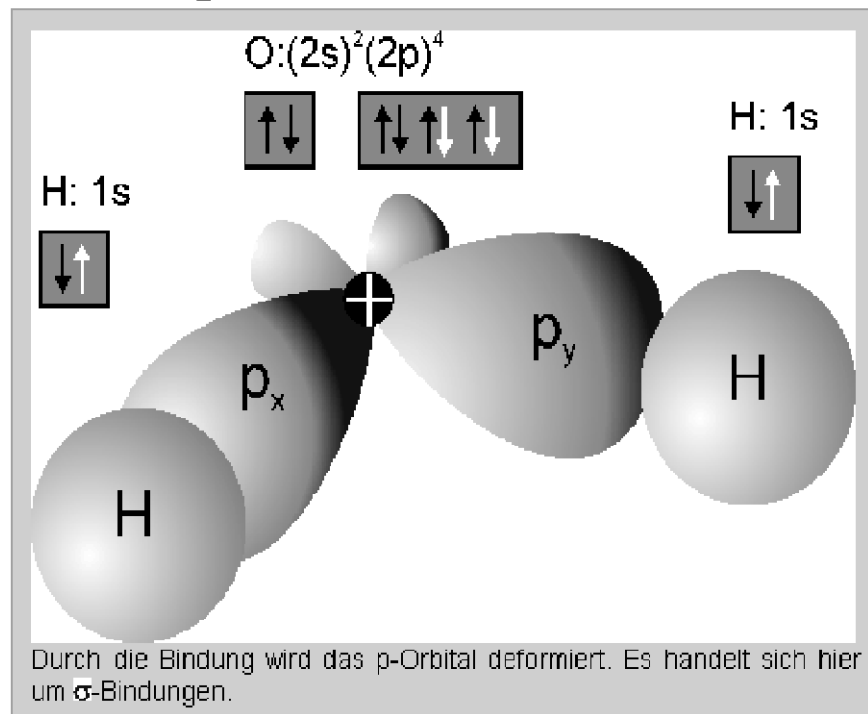
	$D(\text{eV})$	$r_K(\text{\AA})$	$p(\text{mC})$
NaCl	3,6	2,5	8,0
HCl	4,4	1,3	1,0

Vielatomige Moleküle

Wichtige Eigenschaften:

- Molekulare Symmetrie
- Geometrische Anordnung
- Bindung durch überlappende nicht voll besetzte Orbitale

Beispiel: H_2O (Wasser)



Eigenschaften:

- 2 σ -Bindungen
- Öffnungswinkel: $104,5^\circ$
- Dipolmoment: $p = 6 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

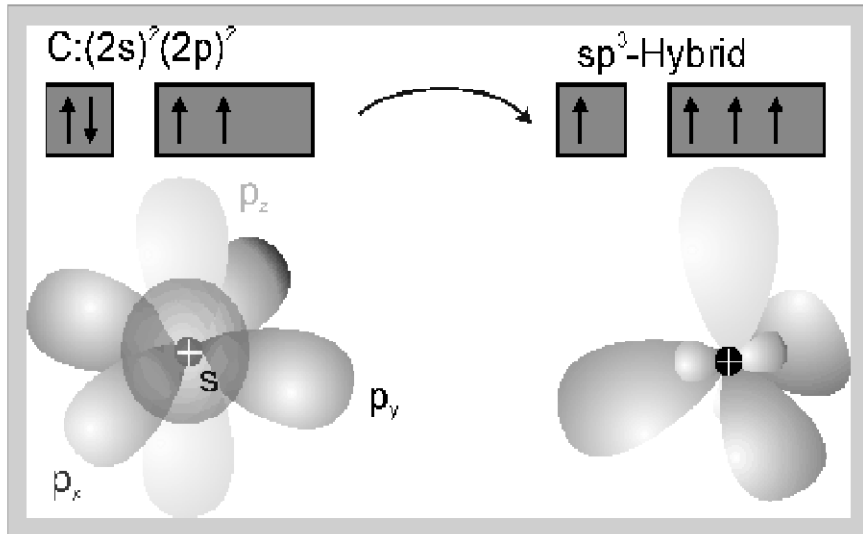
Beispiel: NH_3 (Ammoniak)

Eigenschaften:

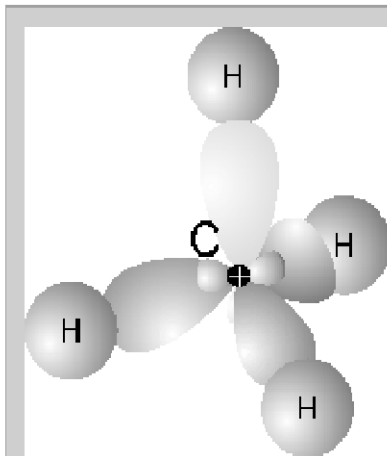
- 3 σ -Bindungen
- Pyramidenform mit Öffnungswinkel von 107°
- Dipolmoment: $p = 5 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

sp^3 -Hybridwellenfunktion

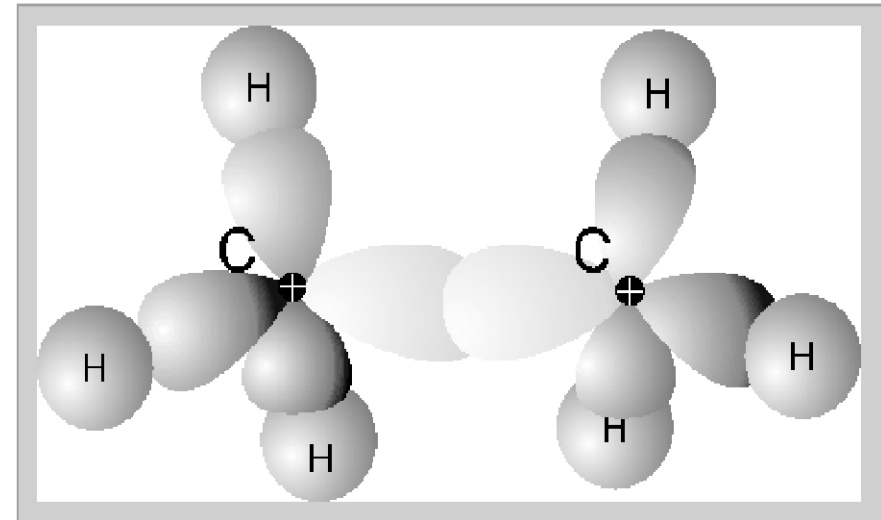
Hybridisierung von einem s- und drei p-Orbitalen bei Kontakt z.B. mit vier H-Atomen.



Beispiel: Methan (CH_4)



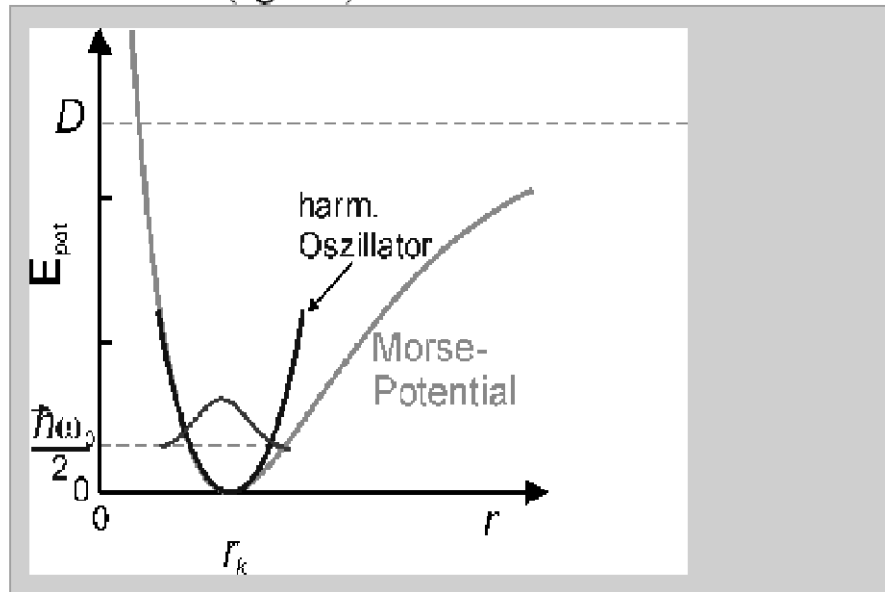
Beispiel: Äthan (C_2H_6)



In beiden Fällen liegen 4 σ -Bindungen vor.

Zusammenfassung Schwingungen

Atome können um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Nähere Morse-Potential  durch harmonischen Oszillator an (vgl. ).



Der quantenmechanische Oszillator  bestimmt die Schwingungsniveaus:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

Die Dissoziationsenergie muss um die Nullpunktsenergie korrigiert werden:

$$D_e = D - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Für Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ gilt

$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Beispiele sind

	$\hbar\omega_0$ (eV)
H ₂	0,543
O ₂	0,194
CO	0,268

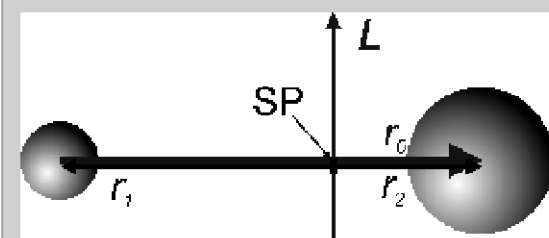
Für Vibrationsspektren gilt:

- Übergänge liegen im Infraroten.
- Auswahlregel für elektrische Übergänge: $\Delta n = \pm 1$
- Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein Dipolmoment vorhanden ist
- Also keine reinen Vibrationsspektren bei homonuklearen Molekülen.

denn dann symmetrische Ladungsverteilung

Zusammenfassung: Molekulare Rotation

Starre Rotation eines Moleküls mit 2 Atomen



Das Trägheitsmoment ist

$$I = \sum_{\text{Ionen}} M_i r_i^2 = \mu r_0^2$$

und die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} L^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) = B h c l(l+1)$$

Das Trägheitsmoment wird angegeben als

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

Für Übergänge mit $\Delta l = 1$ gilt:

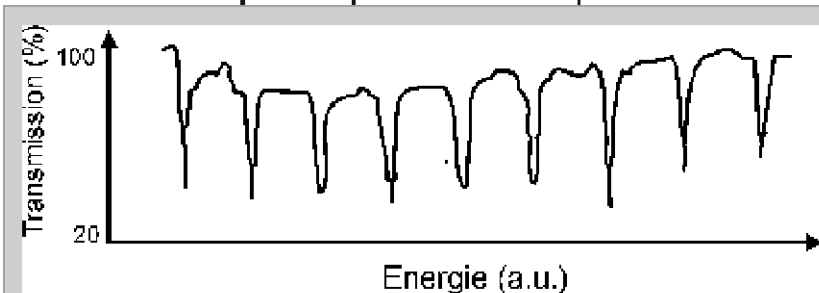
$$\Delta E_{\text{rot}} = 2B h c (l+1)$$

Rotationsniveaus und charakteristische Werte

l		$\hbar^2/2I$ (eV)	B (1/cm)
4			
3	$\Delta l = 1$	H_2 $8.0 \cdot 10^{-3}$	60,8
2		O_2 $1.8 \cdot 10^{-4}$	1,4
1		CO $2.4 \cdot 10^{-4}$	1,9
0			

- Rotationszustände sind bei Zimmertemperatur (1/40 eV) angeregt.
- Übergänge im Infraroten bis Mikrowellenbereich
- Auswahlregel für elektrische Übergänge: $\Delta l = \pm 1$
- Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein Dipolmoment vorhanden ist
- Also keine reinen Rotationsspektren bei homonuklearen Molekülen.

Rotationsabsorptionsspektrum mit äquidistante Linien:

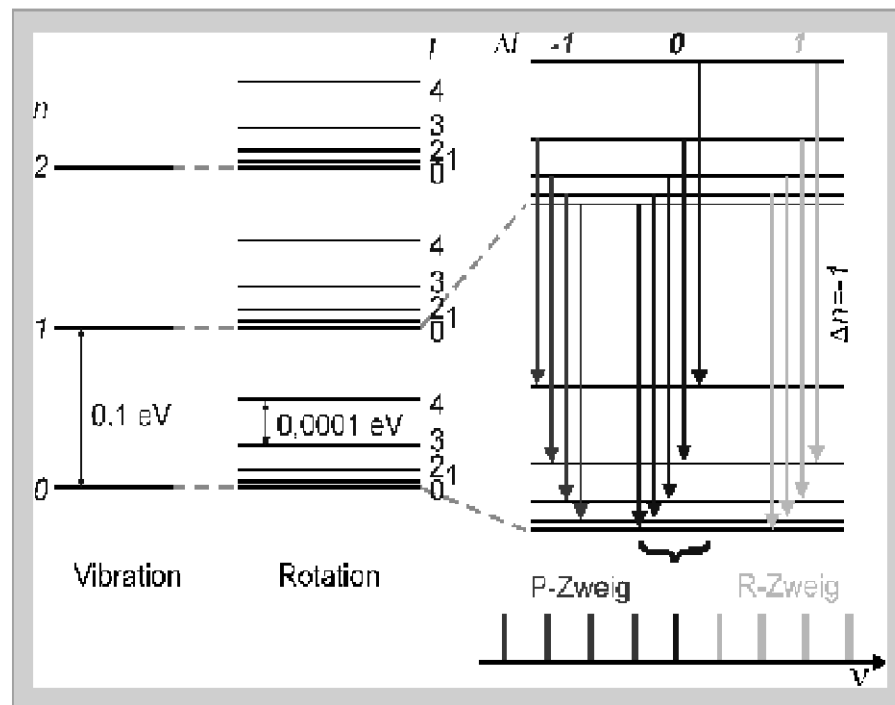


Rotation-und Vibrationsspektren

Rotations- und Vibrations-Spektren treten gemeinsam auf:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Sie sind aber wegen $E_n/E_{rot} \approx 1000$ spektral getrennt.



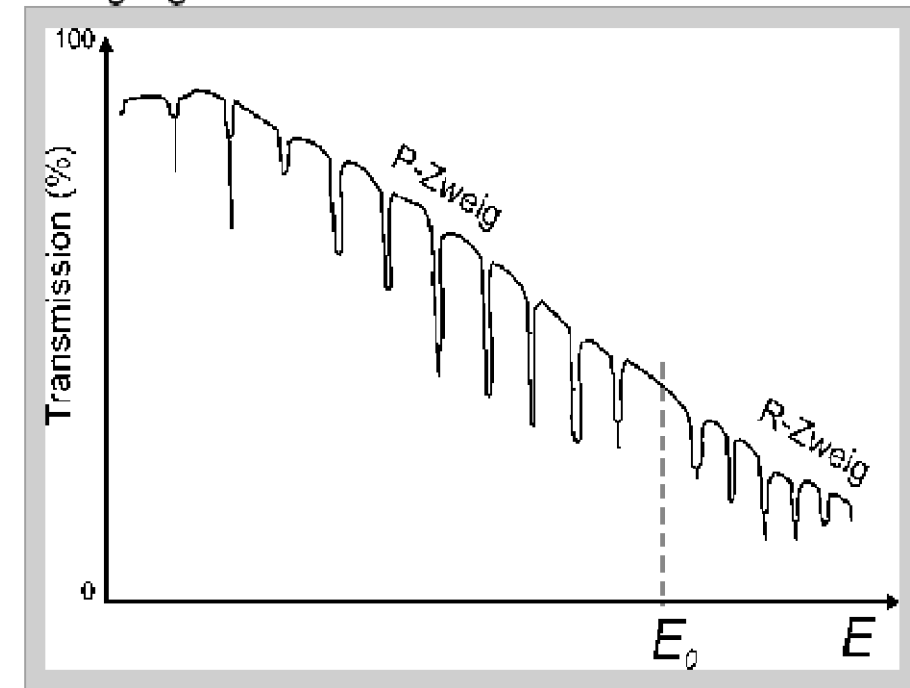
Zu jedem Vibrationsübergang gehört eine Rotationsbande

$$E = \hbar\omega_0 + 2Bc(l+1)$$

mit

- R-Zweig für $\Delta l = +1$
- P-Zweig für $\Delta l = -1$

Transmissionsspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCL.

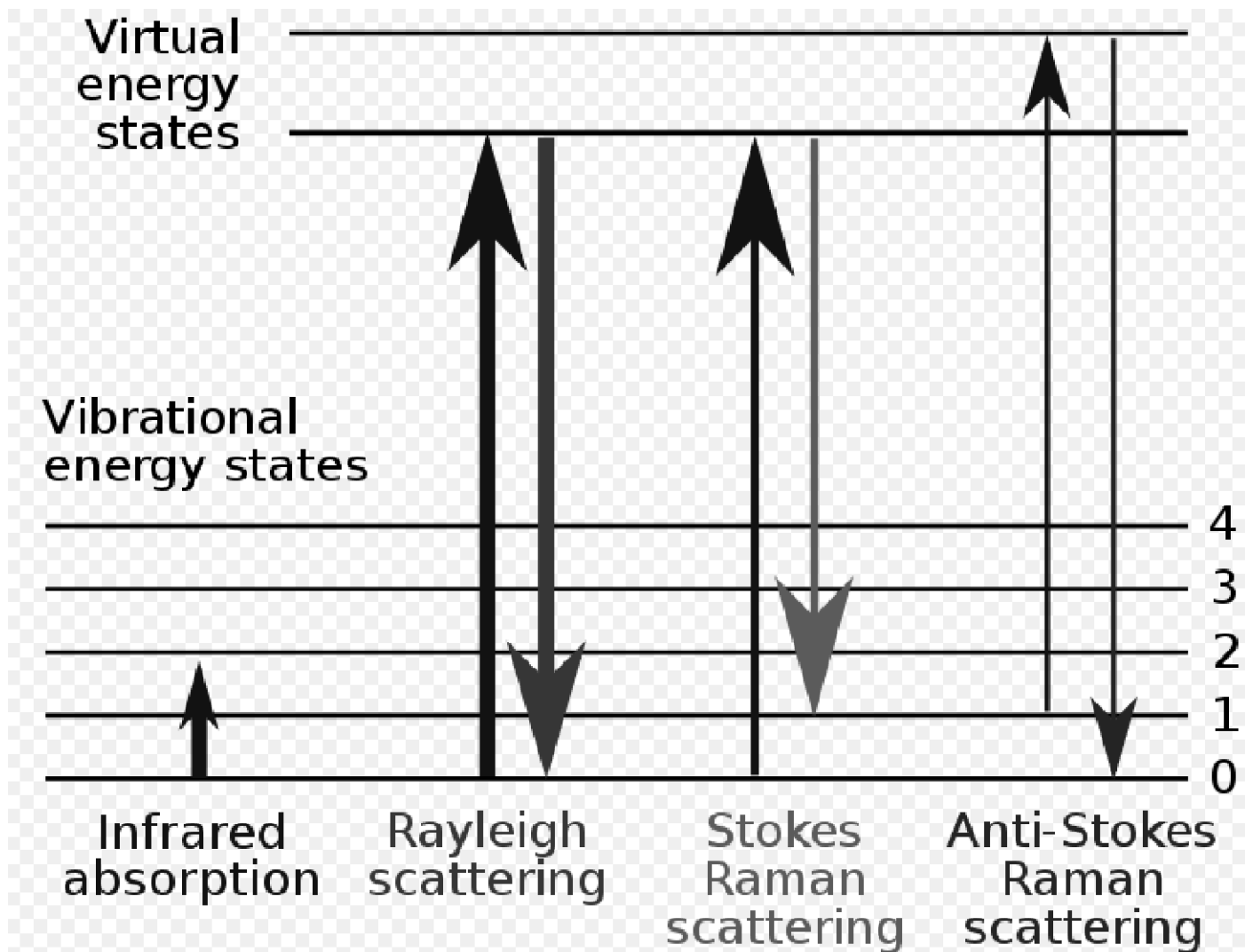


Rotations-Schwingungspektroskopie

Wichtigste Auswahlregeln bei der Rotations-Schwingungspektroskopie:

$\Delta n = \pm 1$ für Schwingungen
 $\Delta l = \pm 1, 0$ für Rotationen

IR und Raman Spektroskopie



Energieniveaus bei Raman Streuung. Die Liniendicke ist proportional zur Intensität.