



Diese Veranstaltung wird aufgezeichnet und als Medien-Cast über KIT - ILIAS bereit gestellt

Nur zur KIT-internen vorlesungsbegleitenden Nutzung, Weitergabe & anderweitige Verwendung ist untersagt

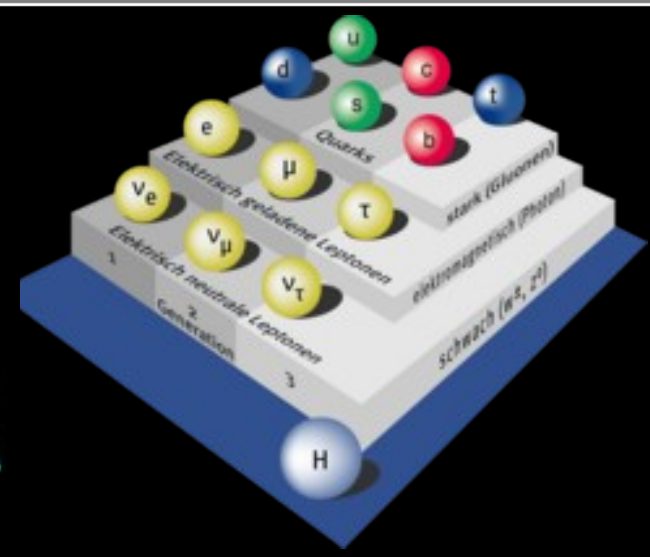
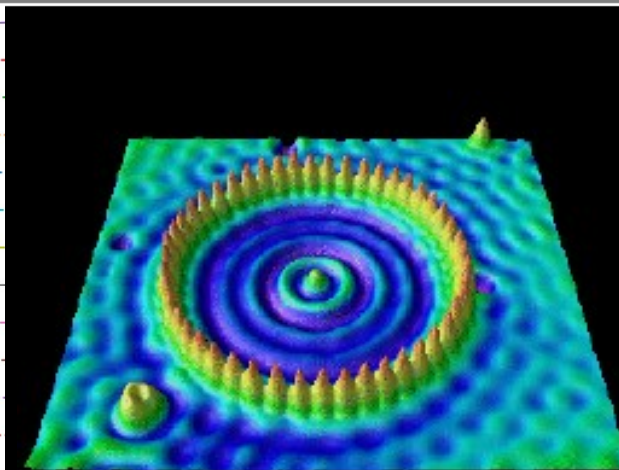
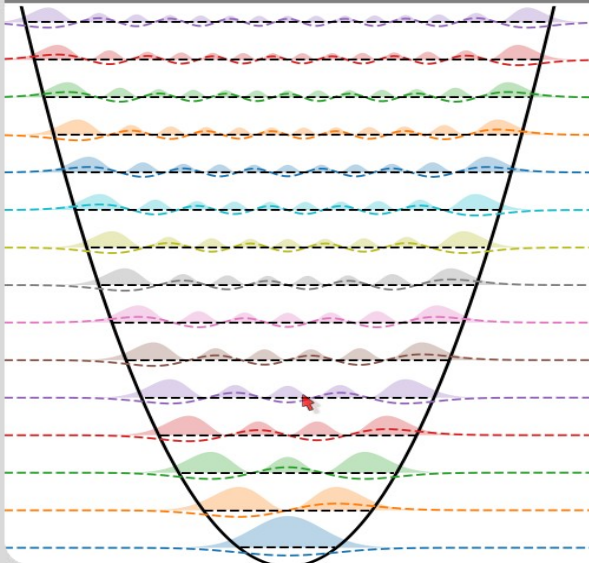
Vorlesung **Moderne Physik (L)**

Chemische Bindung

Günter Quast

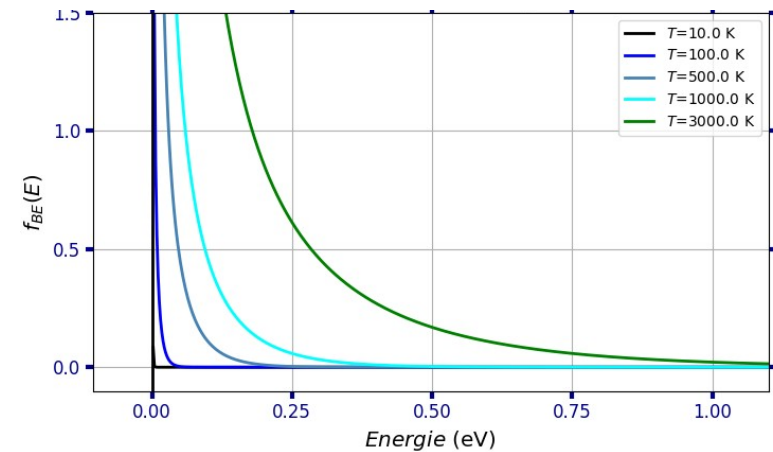
Fakultät für Physik
Institut für Experimentelle Teilchenphysik

SS '20



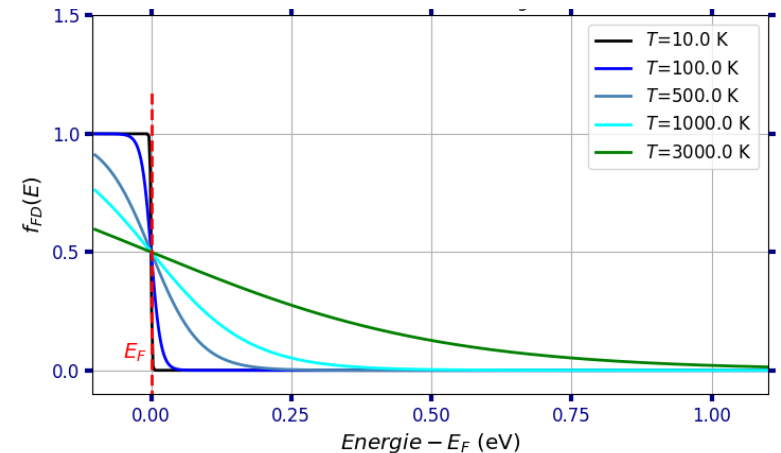
- Die Verteilung der von (ununterscheidbaren) **Bosonen** besetzten Energiezustände ist die **Bose-Einstein-Verteilung**

$$f_{\text{BE}}(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$



- Fermionen** besetzen Energiezustände gemäß der **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$f_{\text{FD}}(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$



- Die Verteilung der Teilchenzahldichte $n(E, T)$ ergibt sich
- durch Multiplikation mit der Zustandsdichte $D(E)$: $n(E, T) = D(E) \cdot f(E, T)$

■ Zustandsdichte $D(E)$

- Abzählen der k -Vektoren von stehenden Wellen im Volumen $V=L^3$:

$$\vec{k}_n^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- Zahl der Zustände $k' < k$ (Volumen eines Kugeloktanten im k -Raum):

$$Z(|\vec{k}|) = \frac{1}{6\pi^2} |\vec{k}|^3 \cdot V$$

- Energie-Impuls-Relation zur Umrechnung $Z(k) \rightarrow Z(E)$ und Berücksichtigung möglicher innerer Zustände (Polarisation, Spin, ...)

$$Z(E) = Z(|\vec{k}|(E))$$

→ **Zustandsdichte pro Energieintervall:** $D(E) = \frac{\partial Z(E)}{\partial E}$

- **für Photonen:**

$$D(E) = \frac{V \cdot 8\pi E^2}{h^3 c^3} \propto E^2$$

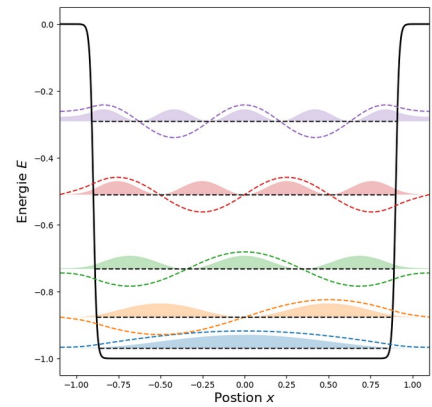
- **für Elektronen:**

$$D_e(E) = \frac{V \cdot 4\pi (2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \sqrt{E} \propto \sqrt{E}$$

Inhaltsübersicht VL Moderne Physik

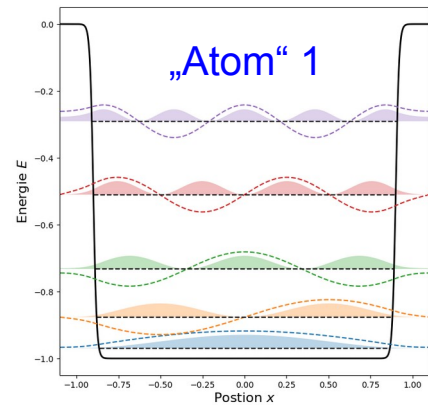
- 1) Einführung
- 2) Wiederholung wichtiger Konzepte der klassischen Physik
- 3) Spezielle Relativitätstheorie
- 4) Schlüsselexperimente und Grundlagen der Quantenphysik
- 5) Die Schrödingergleichung
- 6) Anwendungen der Schrödingergleichung
- 7) Das Wasserstoff-Atom
- 8) Atome mit mehreren Elektronen
- 9) Wechselwirkung von Licht und Materie
- 10) **Grundlagen der Festkörperphysik**
- 11) Kern- und Teilchenphysik
- 12) Ausblick

Frage: Was passiert, wenn man zwei Atome zusammen bringt ?



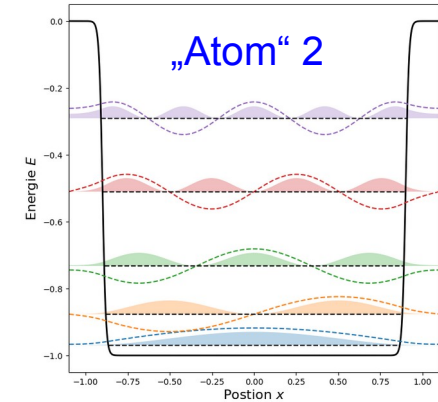
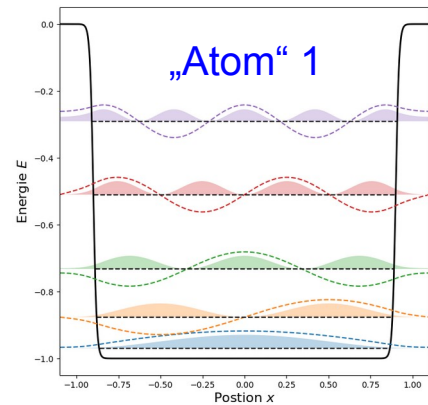
Frage: Was passiert, wenn man zwei Atome zusammen bringt ?

Prinzipielle Antwort mit einem einfachen Modell:
Elektronen im endlich tiefen Potentialkasten



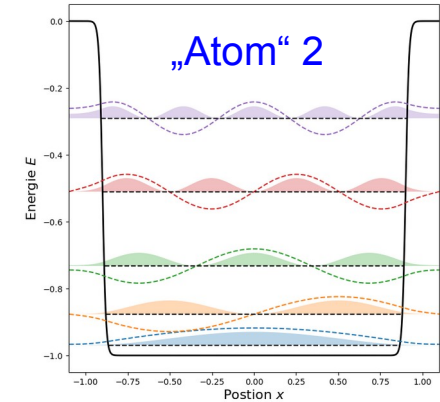
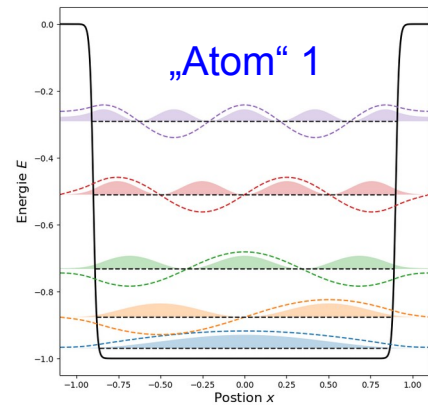
Frage: Was passiert, wenn man zwei Atome zusammen bringt ?

Prinzipielle Antwort mit einem einfachen Modell:
Elektronen im endlich tiefen Potentialkasten



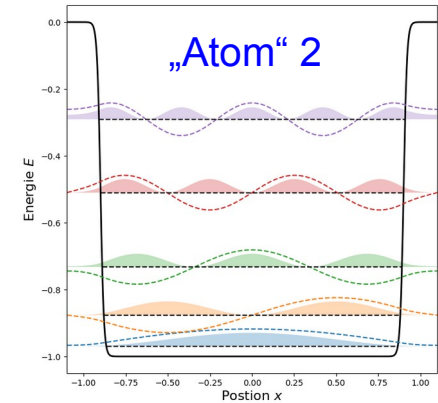
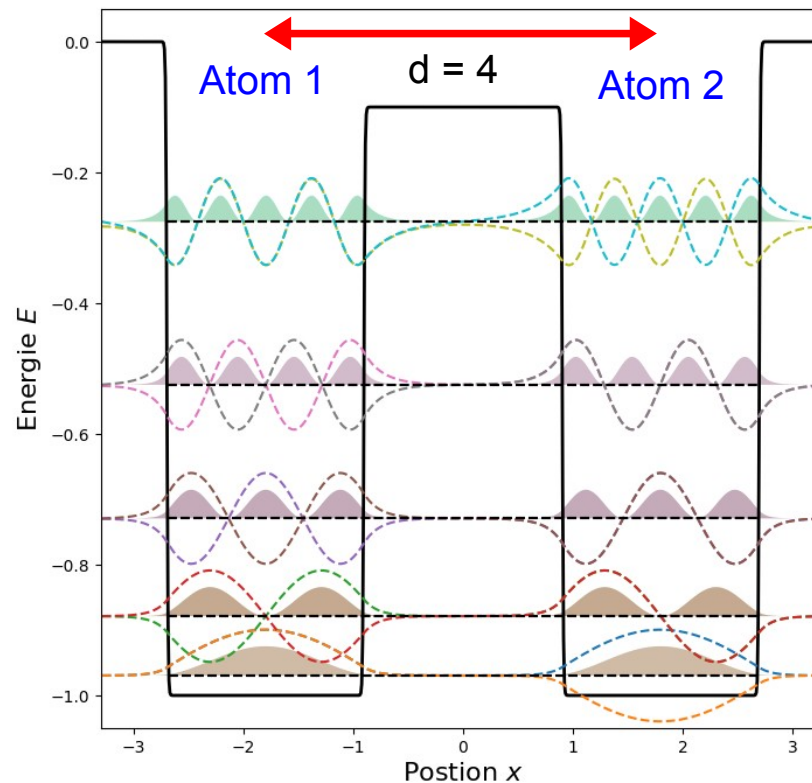
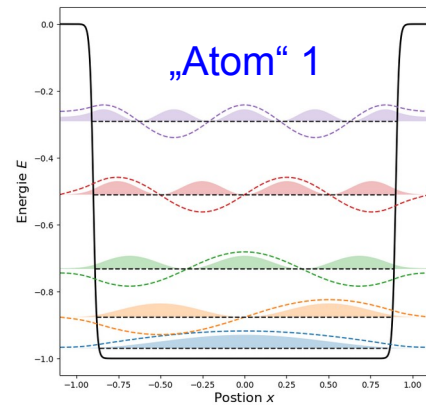
Frage: Was passiert, wenn man zwei Atome zusammen bringt ?

Prinzipielle Antwort mit einem einfachen Modell:
Elektronen im endlich tiefen Potentialkasten



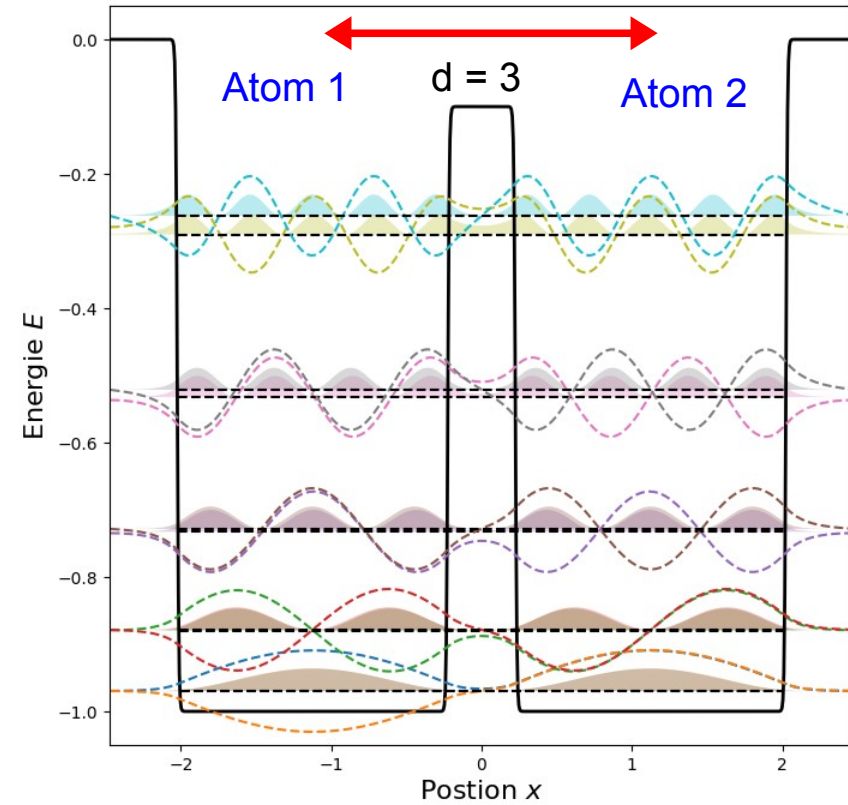
Frage: Was passiert, wenn man zwei Atome zusammen bringt ?

Prinzipielle Antwort mit einem einfachen Modell:
Elektronen im endlich tiefen Potentialkasten

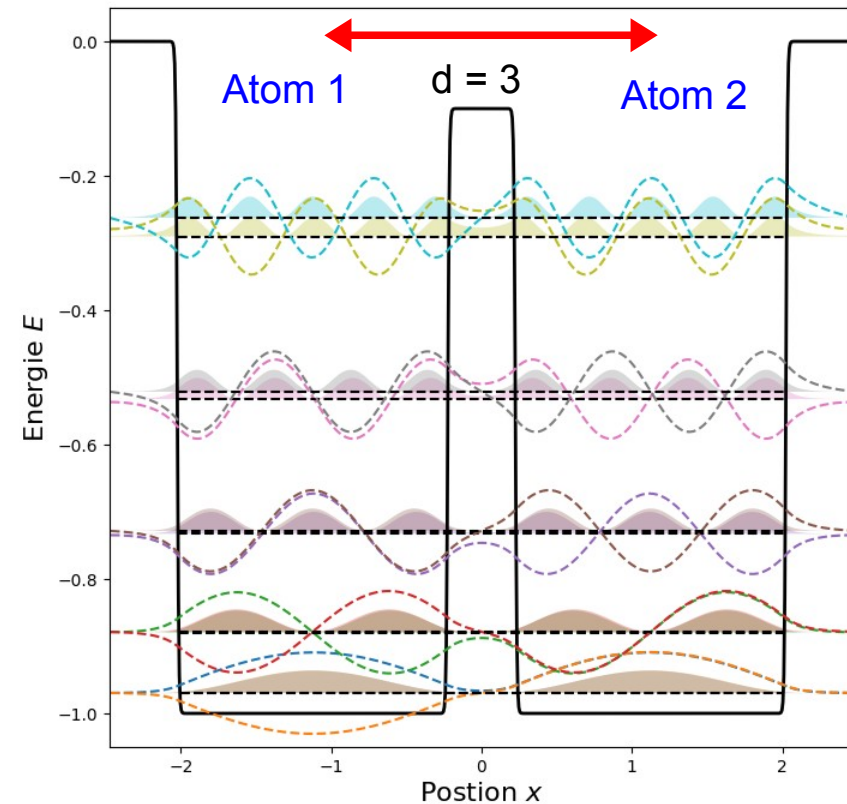


numerische Lösung
der S-Gl. für das
Doppelpotential

Nähern nun die beiden Atome weiter an:

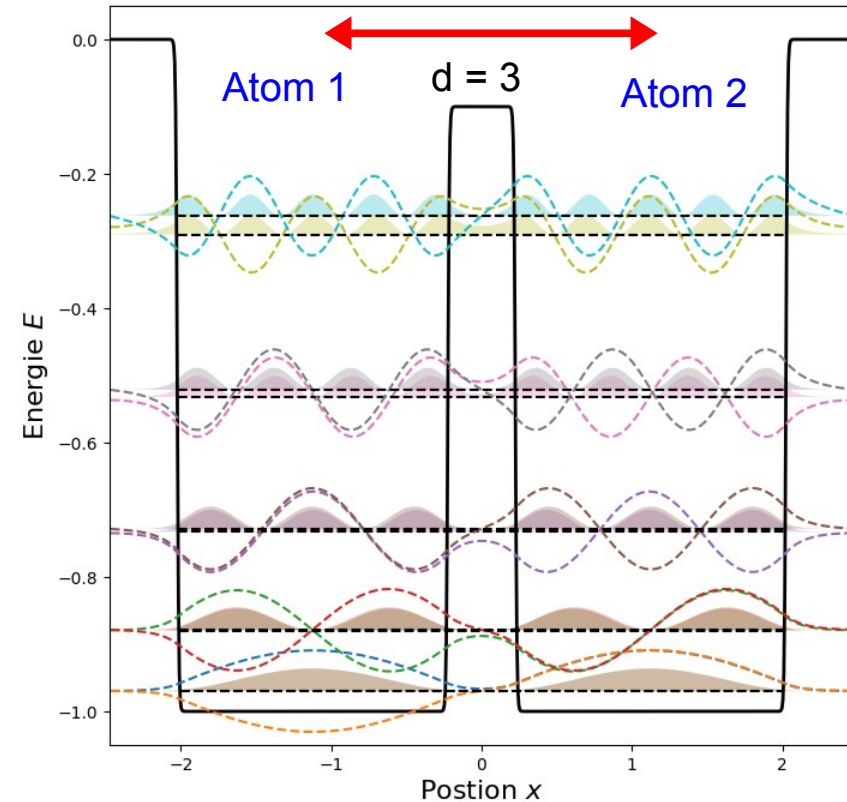


Nähern nun die beiden Atome weiter an:

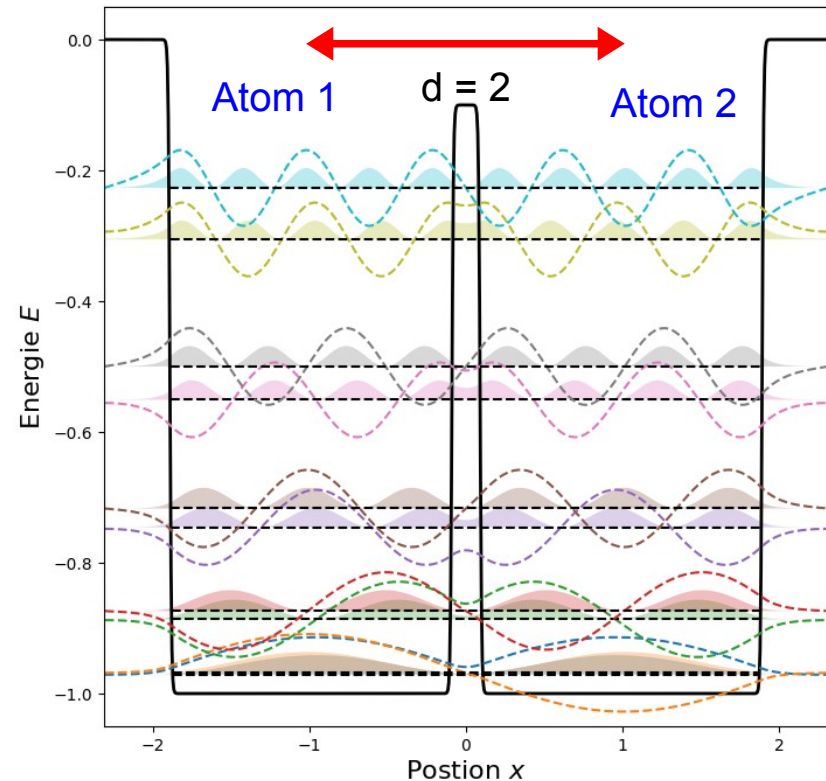


Beobachtung: Wellenfunktionen der angeregten Zustände beginnen zu überlappen; es zeigt sich außerdem eine Aufspaltung der Energieniveaus

Nähern nun die beiden Atome weiter an:

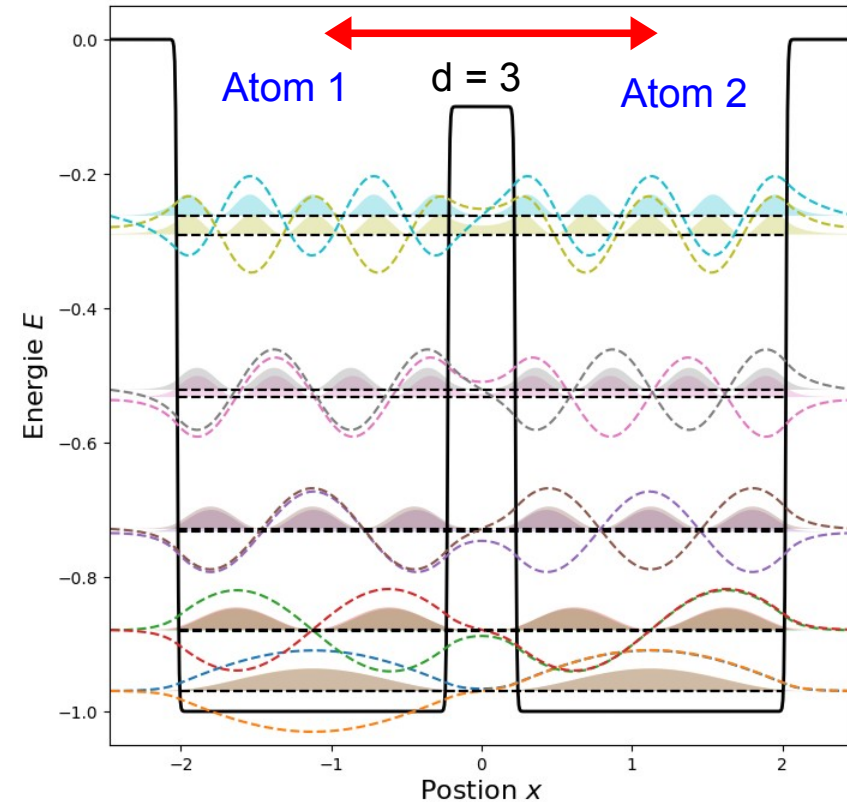


Bei weiterer Annäherung ...

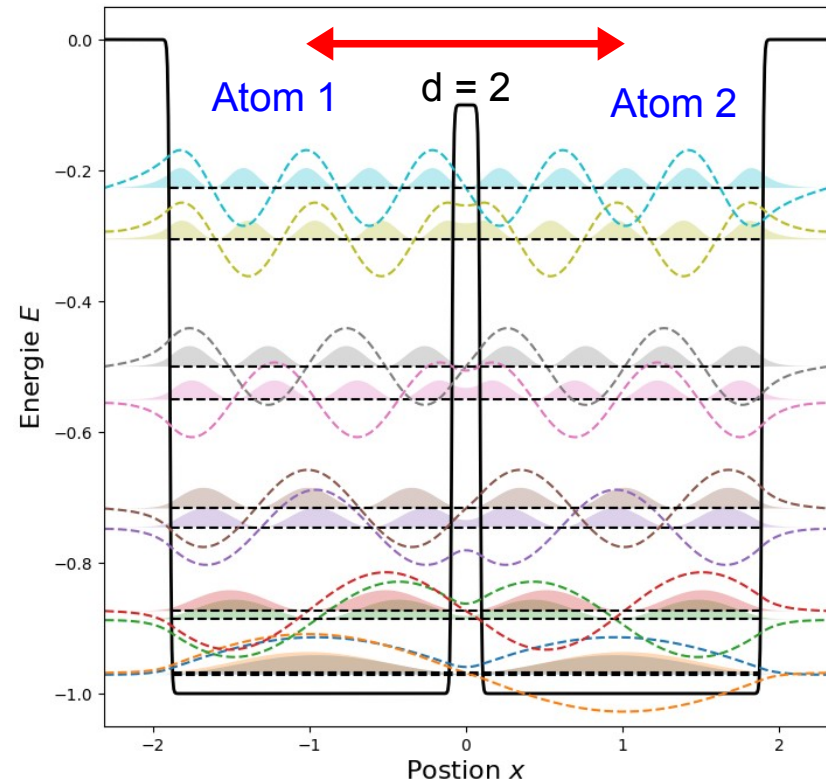


Beobachtung: Wellenfunktionen der angeregten Zustände beginnen zu überlappen; es zeigt sich außerdem eine Aufspaltung der Energieniveaus

Nähern nun die beiden Atome weiter an:



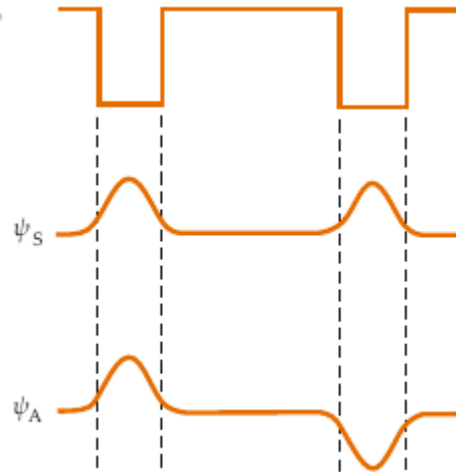
Bei weiterer Annäherung ...



Beobachtung: Wellenfunktionen der angeregten Zustände beginnen zu überlappen; es zeigt sich außerdem eine Aufspaltung der Energieniveaus

- Aufspaltung auch der niederen Energieniveaus
- es gibt bzgl. Ort x **symmetrische** und **antisymmetrische** Wellenfunktionen;
- **Energie der symmetrischen Wellenfunktionen ist niedriger !**

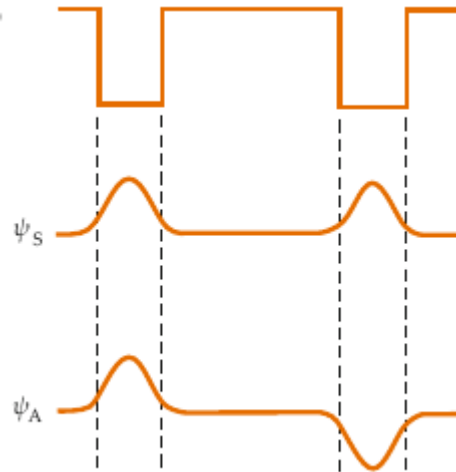
In diesem Computer-Experiment haben wir die sog. **kovalenten Bindung** entdeckt !



Zwei weit auseinander liegende Kästen:

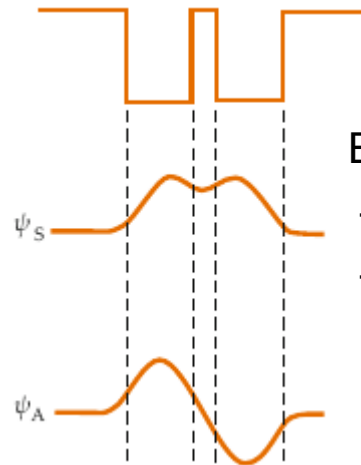
- Wellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein

In diesem Computer-Experiment haben wir die sog. **kovalenten Bindung** entdeckt !



Zwei weit auseinander liegende Kästen:

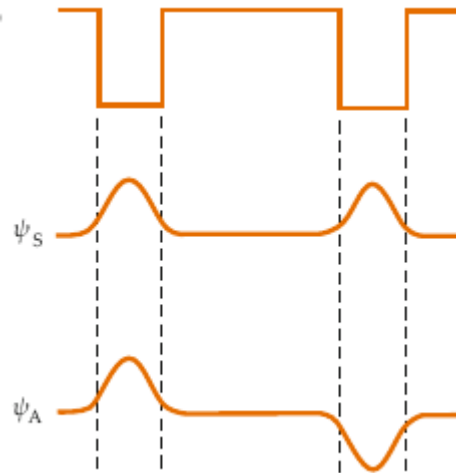
- Wellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein



Bei naheliegenden Kästen:

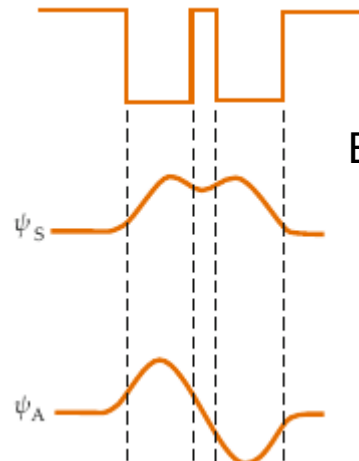
- Wellenfunktionen überlappen;
- die **symmetrische hat eine hohe, die antisymmetrische eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen**
- die mittlere Krümmung (= 2. Ableitung, entspricht dem Impuls) der antisymmetrischen Wellenfunktion ist größer.

In diesem Computer-Experiment haben wir die sog. **kovalenten Bindung** entdeckt !



Zwei weit auseinander liegende Kästen:

- Wellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein



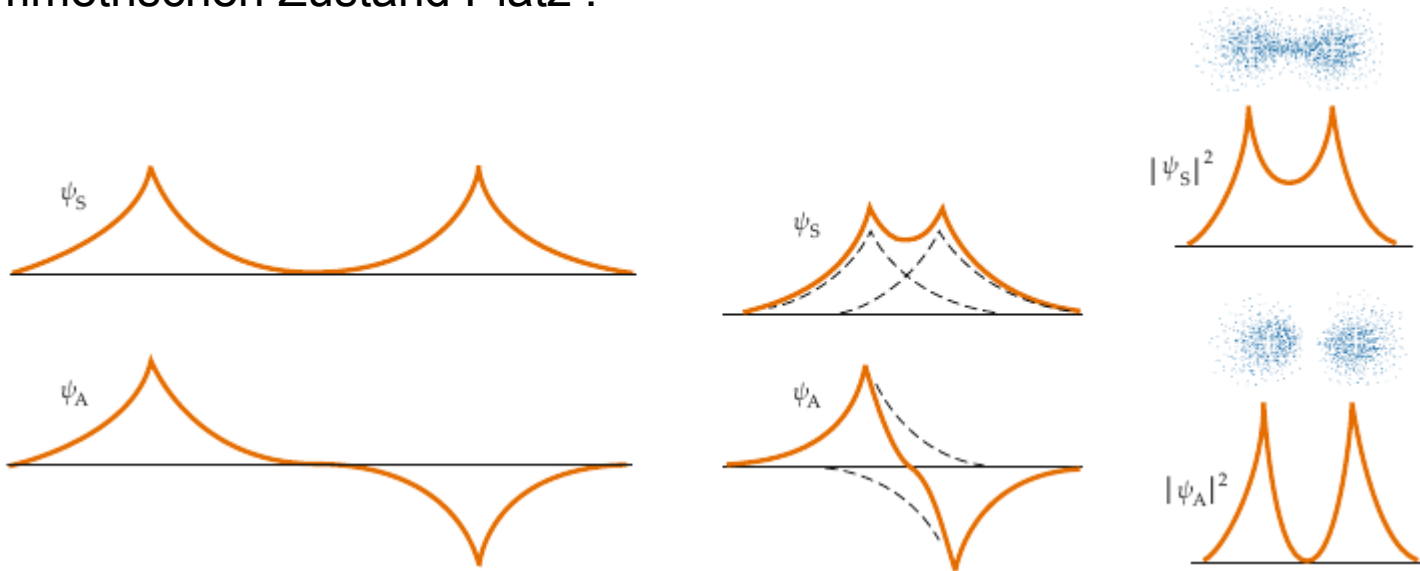
Bei naheliegenden Kästen:

- Wellenfunktionen überlappen;
- die **symmetrische hat eine hohe, die antisymmetrische eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen**
- die mittlere Krümmung (= 2. Ableitung, entspricht dem Impuls) der antisymmetrischen Wellenfunktion ist größer.

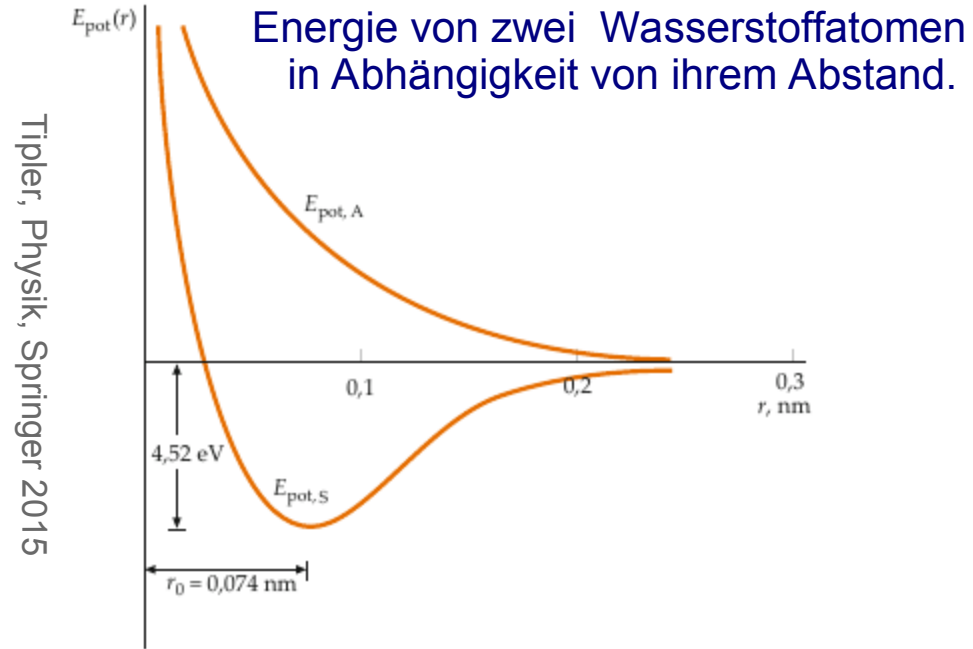
→ Potentielle und kinetische Energie und damit auch die Gesamtenergie der Lösungen unterscheiden sich !

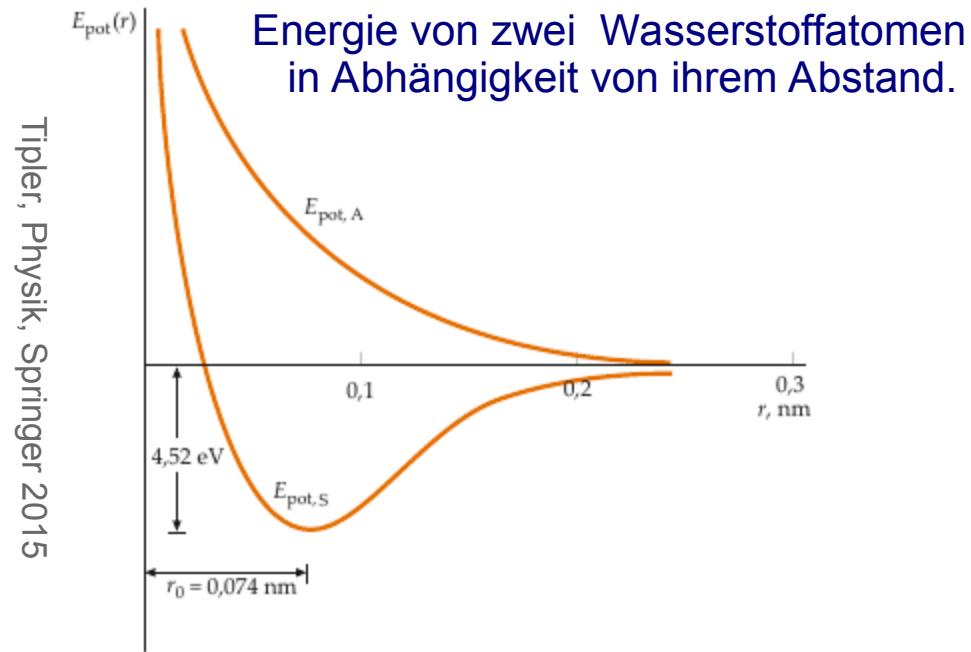
Prinzip angewandt auf Wasserstoff:

- jedes Wasserstoff-Atom trägt ein Elektron bei
- in antisymmetrischer Spin-Konfiguration finden beide Elektronen im symmetrischen Zustand Platz !

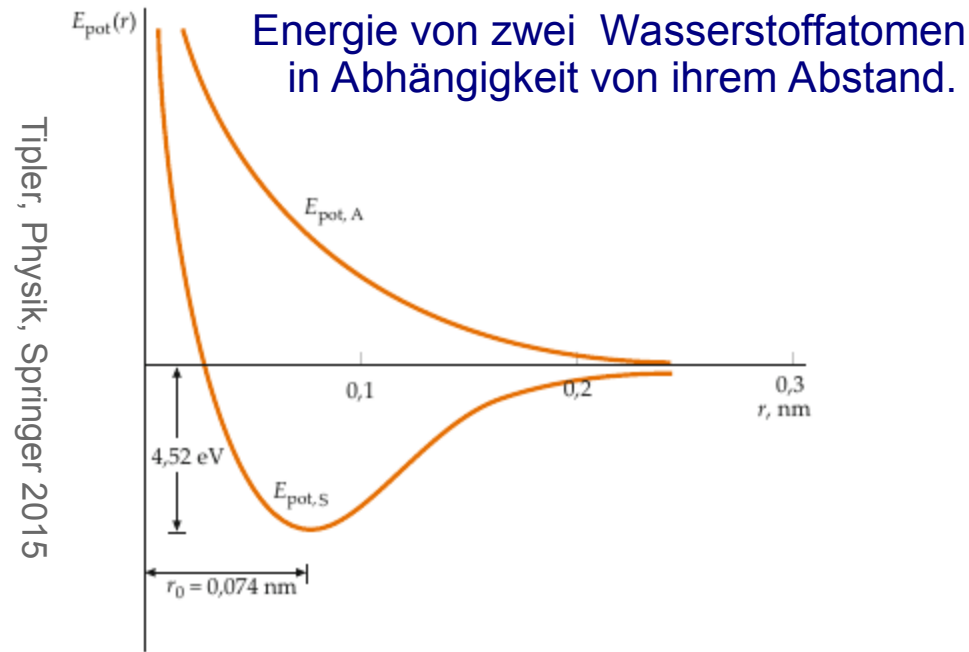


- symmetrischen Wellenfunktion: Ladungsdichte der Elektronen zwischen Protonen hoch
→ abstoßende Protonenladungen werden teilweise abgeschirmt.
- antisymmetrische Wellenfunktion: Ladungsdichte zwischen den Protonen gering, keine Abschirmung.





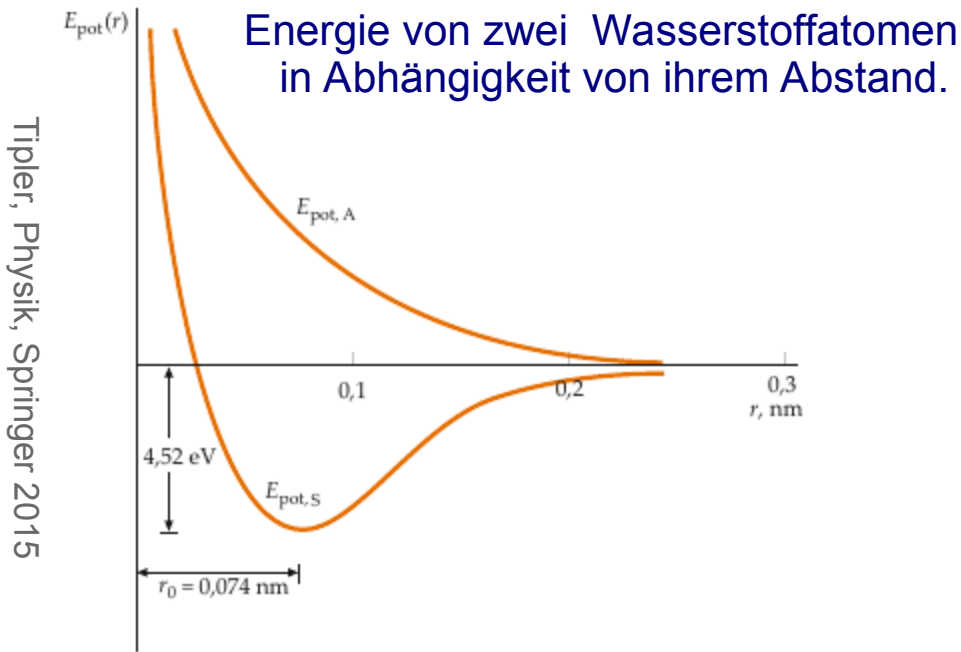
Was ist mit Helium ?



Was ist mit Helium ?

Jedes Helium-Atom trägt zwei Elektronen bei

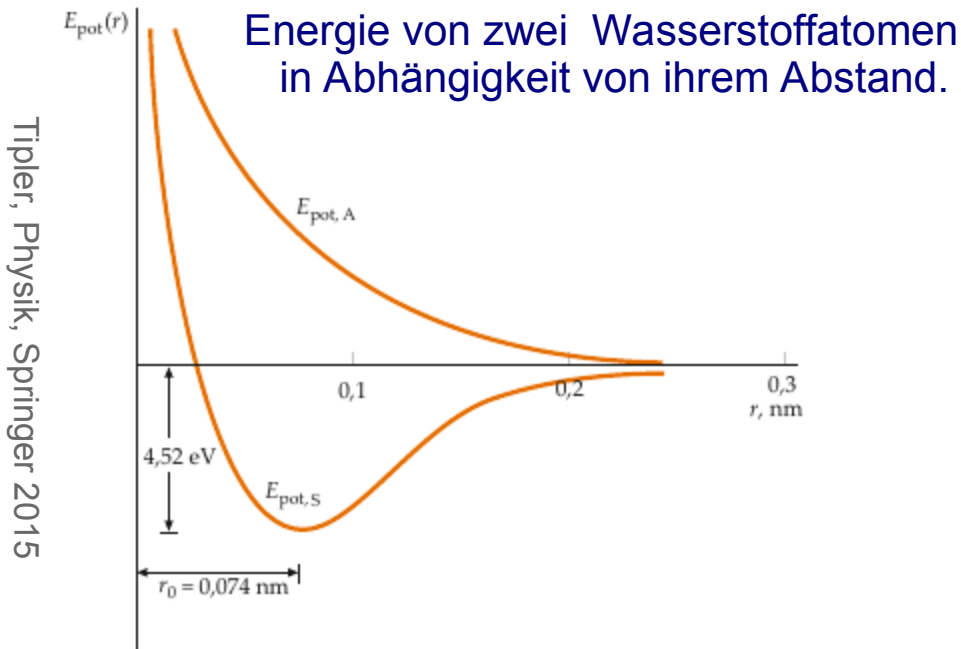
- Pauli-Prinzip erzwingt Besetzung sowohl der symmetrischen als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen



Was ist mit Helium ?

Jedes Helium-Atom trägt zwei Elektronen bei

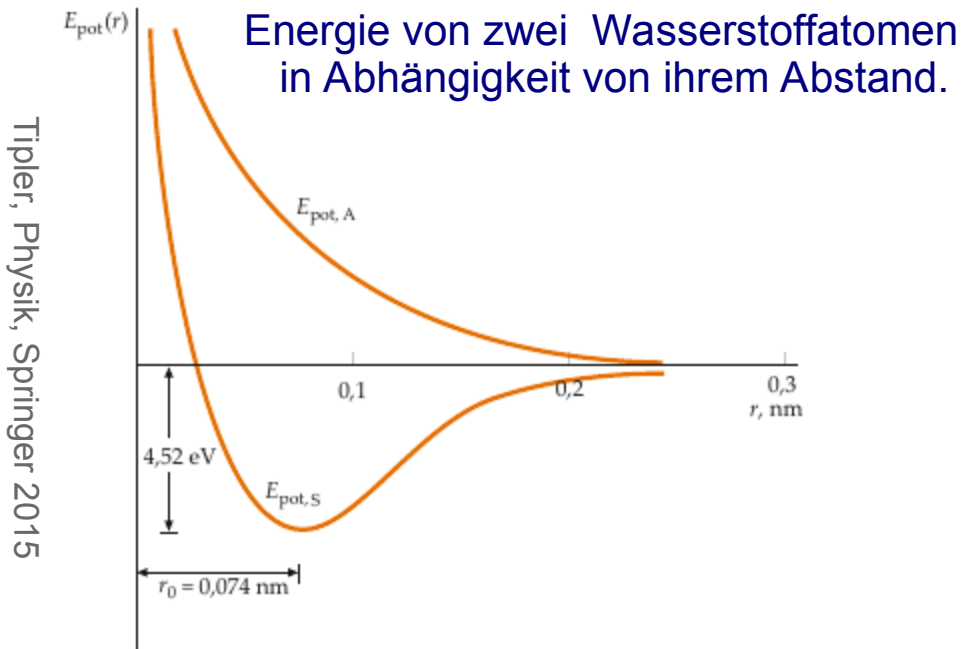
- Pauli-Prinzip erzwingt Besetzung sowohl der symmetrischen als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen
- keine Netto-Energie-Absenkung



Was ist mit Helium ?

Jedes Helium-Atom trägt zwei Elektronen bei

- Pauli-Prinzip erzwingt Besetzung sowohl der symmetrischen als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen
- keine Netto-Energie-Absenkung
- es gibt keine Helium-Moleküle !



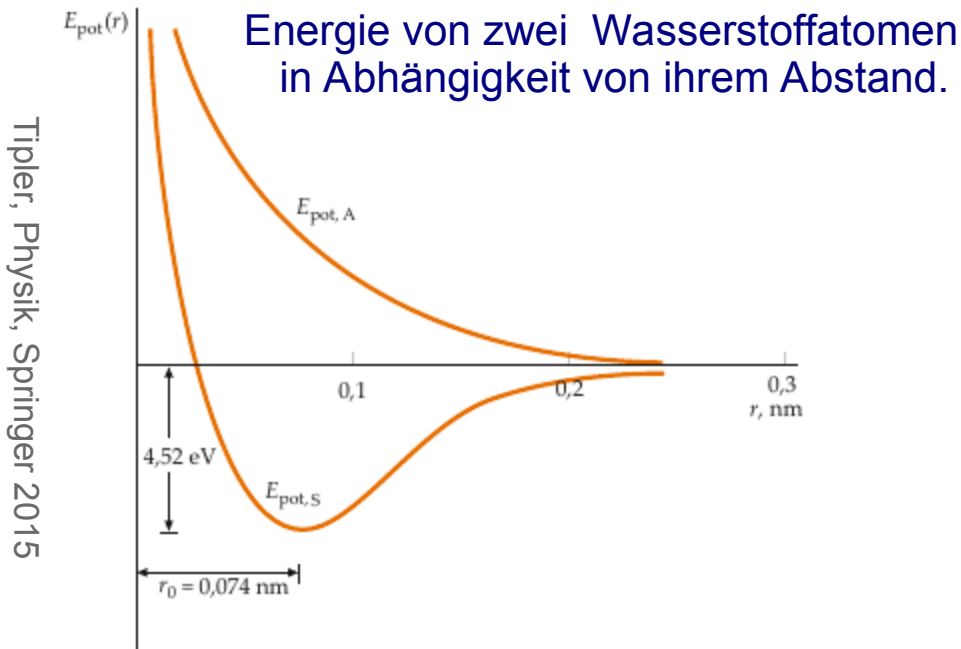
Was ist mit Helium ?

Jedes Helium-Atom trägt zwei Elektronen bei

→ Pauli-Prinzip erzwingt Besetzung sowohl der symmetrischen
als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen

→ keine Netto-Energie-Absenkung → es gibt keine Helium-Moleküle !

Aus dem gleichen Grund gibt es auch kein H₃-Molekül !



Was ist mit Helium ?

Jedes Helium-Atom trägt zwei Elektronen bei

→ Pauli-Prinzip erzwingt Besetzung sowohl der symmetrischen
als auch der antisymmetrischen Ortswellenzustände mit je zwei Elektronen

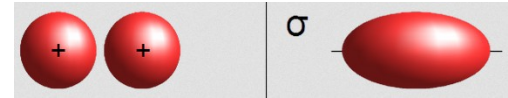
→ keine Netto-Energie-Absenkung → es gibt keine Helium-Moleküle !

Aus dem gleichen Grund gibt es auch kein H₃-Molekül !

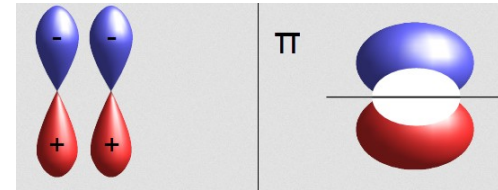
(rein) kovalente Bindungen treten zwischen gleichen Atomsorten auf, wenn es genügend Zustände für antisymmetrische Spin-Konfigurationen gibt.

Kovalente Bindungen, von

- zwei Elektronen aus einem **s-Orbital** nennt man **σ -Bindung**



- Elektronen aus **p-Orbitalen**
- nennt man **π -Bindung**



Vier Linearkombinationen der Wellenfunktionen

ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} und ψ_{2p_z} führen zu

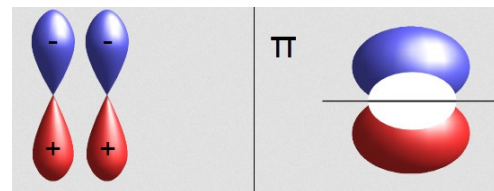
„Hybrid-“Orbitalfunktionen mit gleicher Energie
und mit gerichtetem Charakter

Kovalente Bindungen, von

- zwei Elektronen aus einem **s-Orbital** nennt man **σ -Bindung**



- Elektronen aus **p-Orbitalen**
- nennt man **π -Bindung**



Besonderheit beim **Kohlenstoff** (C):

Grundzustand ist $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$ nur 2-fache **π -Bindung**

aber: angeregter Zustand $1s^2 2s^1 2p^3$

$\rightarrow$ es stehen vier Elektronen für Bindungen zur Verfügung

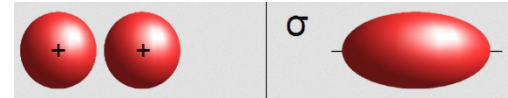
Vier Linearkombinationen der Wellenfunktionen

ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} und ψ_{2p_z} führen zu

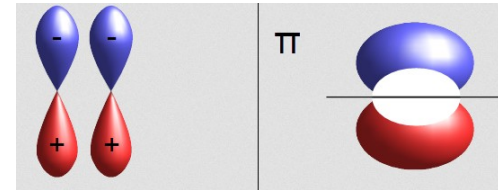
„Hybrid-“Orbitalfunktionen mit gleicher Energie
und mit gerichtetem Charakter

Kovalente Bindungen, von

- zwei Elektronen aus einem s-Orbital nennt man **σ -Bindung**



- Elektronen aus p-Orbitalen
- nennt man **π -Bindung**

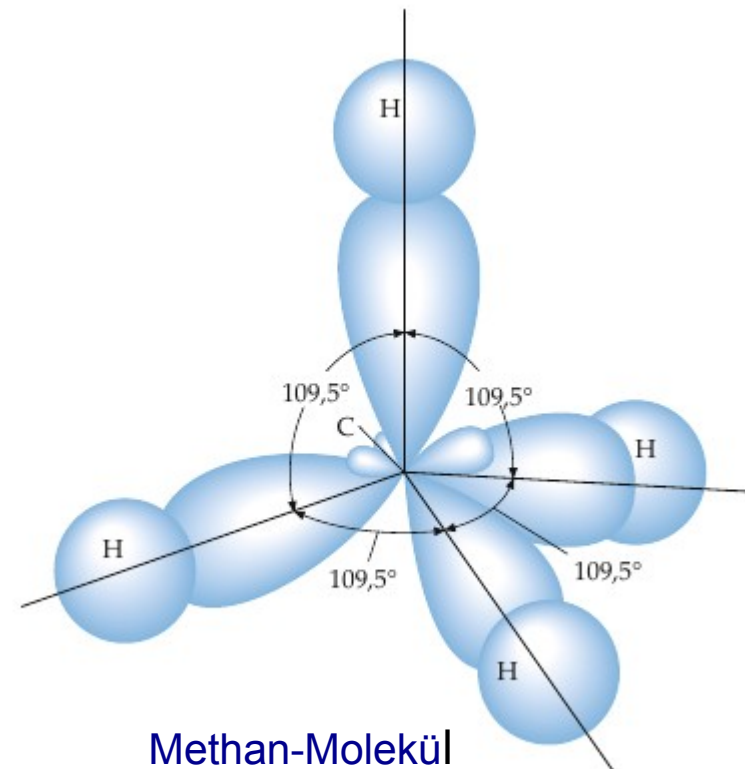


Besonderheit beim **Kohlenstoff** (C):

Grundzustand ist $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$ nur 2-fache π -E
aber: angeregter Zustand $1s^2 2s^1 2p^3$
 $\rightarrow$ es stehen vier Elektronen für Bindungen zur

Vier Linearkombinationen der Wellenfunktionen ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} und ψ_{2p_z} führen zu „Hybrid-“Orbitalfunktionen mit gleicher Energie und mit gerichtetem Charakter

$\rightarrow$ **sp^3 -Hybirdisierung bei vier-wertigem Kohlenstoff**



Methan-Molekül

Bei Bindungen zwischen Atomen

- mit lose gebundenen äußeren Elektronen in neu begonnener Schale (Alkaimetalle)
- und mit einem zur vollständigen Schale fehlenden Elektron (Halogene)

kann

- das Alkalimetall unter Energieaufwand ionisiert
- und das Elektron unter Energiegewinn an das Halogen gebunden werden.

Bei Bindungen zwischen Atomen

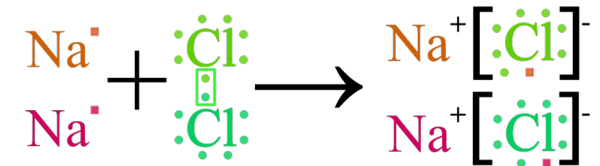
- mit lose gebundenen äußeren Elektronen in neu begonnener Schale (Alkaimetalle)
- und mit einem zur vollständigen Schale fehlenden Elektron (Halogene)

kann

- das Alkalimetall unter Energieaufwand ionisiert
- und das Elektron unter Energiegewinn an das Halogen gebunden werden.

Beispiel Natrium (Na) und Chlor (Cl):

- Ionisierungsenergie Na: 5.14 eV
- „Elektronaffinität“ Cl: -3.62 eV



Bei Bindungen zwischen Atomen

- mit lose gebundenen äußeren Elektronen in neu begonnener Schale (Alkaimetalle)
- und mit einem zur vollständigen Schale fehlenden Elektron (Halogene)

kann

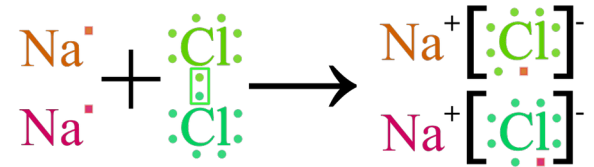
- das Alkalimetall unter Energieaufwand ionisiert
- und das Elektron unter Energiegewinn an das Halogen gebunden werden.

Beispiel Natrium (Na) und Chlor (Cl):

- Ionisierungsenergie Na: 5.14 eV

- „Elektronaffinität“ Cl: -3.62 eV

----- Differenz: 1.52 eV



Nähern sich die einfach positiv bzw. negativ geladenen Ionen einander an,
wird potenzielle Energie frei:

bei einem Abstand von 0.95 nm gerade 1.52 eV.

Bei kleineren Abständen entsteht ein **gebundener Zustand: Na^+Cl^-**

Bei Bindungen zwischen Atomen

- mit lose gebundenen äußeren Elektronen in neu begonnener Schale (Alkaimetalle)
- und mit einem zur vollständigen Schale fehlenden Elektron (Halogene)

kann

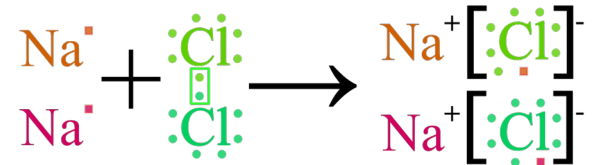
- das Alkalimetall unter Energieaufwand ionisiert
- und das Elektron unter Energiegewinn an das Halogen gebunden werden.

Beispiel Natrium (Na) und Chlor (Cl):

- Ionisierungsenergie Na: 5.14 eV

- „Elektronaffinität“ Cl: -3.62 eV

----- Differenz: 1.52 eV



Nähern sich die einfach positiv bzw. negativ geladenen Ionen einander an, wird potenzielle Energie frei:

bei einem Abstand von 0.95 nm gerade 1.52 eV.

Bei kleineren Abständen entsteht ein **gebundener Zustand: Na⁺Cl⁻**

Solche Bindungen nennt man **Ionenbindung**

Die Annäherung kann aber nicht bis zu beliebig kleinen Abständen erfolgen:

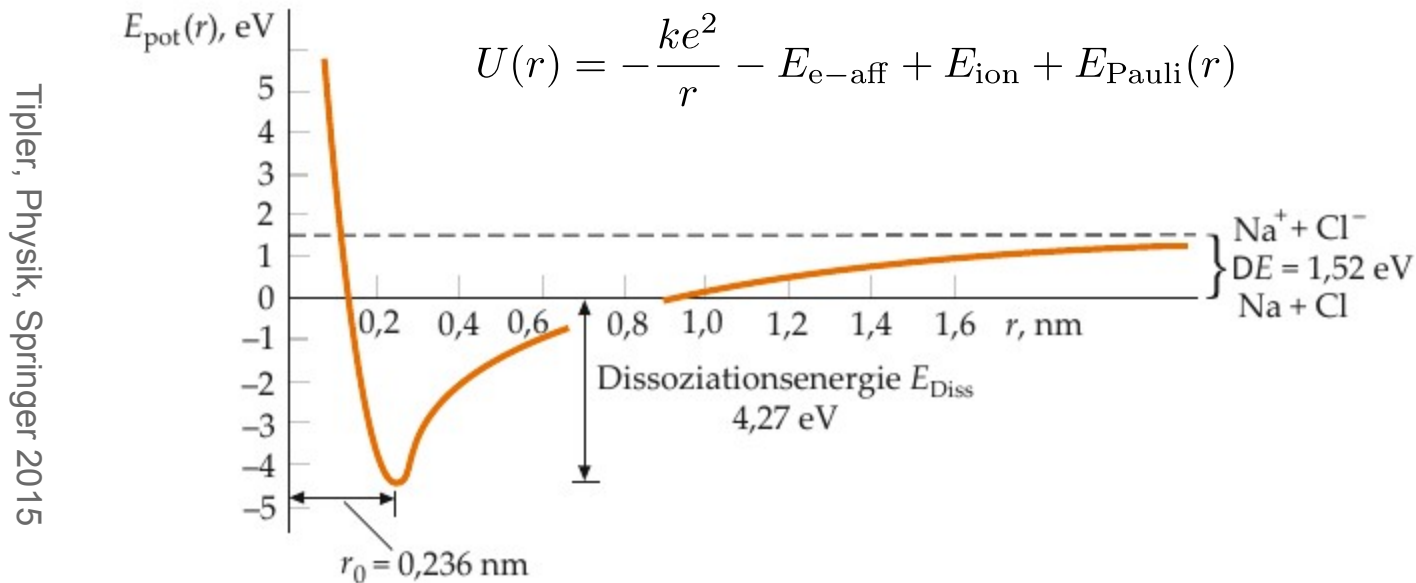
- Orbitale der inneren Elektronen überlappen
- innere Elektronen müssten wegen des Pauli-Prinzips in höhere Niveaus ausweichen

→ **Pauli-Abstoßung bei kleinen Abständen**, Parametrisierung: $E_{Pauli} = \frac{C}{r^n}$

Die Annäherung kann aber nicht bis zu beliebig kleinen Abständen erfolgen:

- Orbitale der inneren Elektronen überlappen
- innere Elektronen müssten wegen des Pauli-Prinzips in höhere Niveaus ausweichen

→ **Pauli-Abstoßung bei kleinen Abständen**, Parametrisierung: $E_{Pauli} = \frac{C}{r^n}$

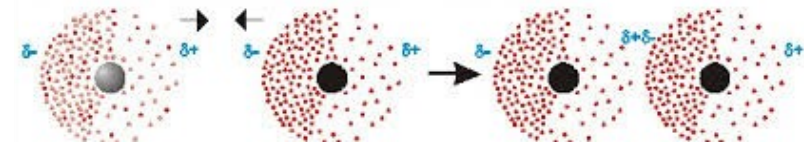


Gesamtenergie eines Na^+ und eines Cl^- -Ions als Funktion ihres Abstands

■ Van der Waals-Kräfte

- durch induzierte oder permanente elektrische Dipolmoment

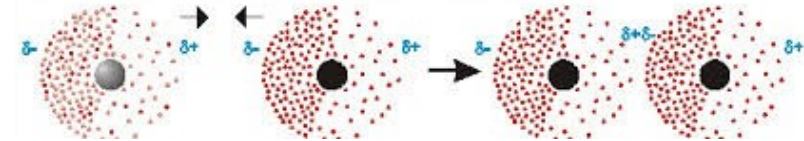
führen zur Kondensation von Materie zu festen Körpern
(bei genügend kleinen Temperaturen)



■ Van der Waals-Kräfte

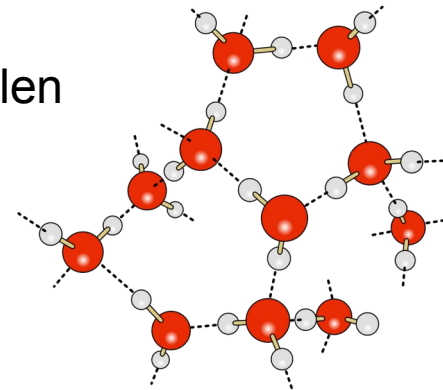
- durch induzierte oder permanente elektrische Dipolmoment

führen zur Kondensation von Materie zu festen Körpern
(bei genügend kleinen Temperaturen)



■ Wasserstoff-Brückenbindung

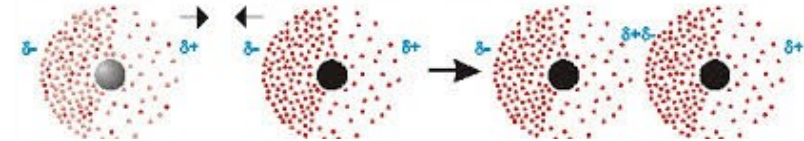
- H^+ - Ion als Bindeglied zwischen Atomen oder Molekülen



■ Van der Waals-Kräfte

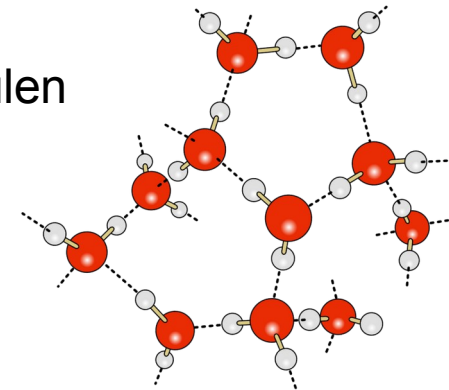
- durch induzierte oder permanente elektrische Dipolmoment

führen zur Kondensation von Materie zu festen Körpern
(bei genügend kleinen Temperaturen)



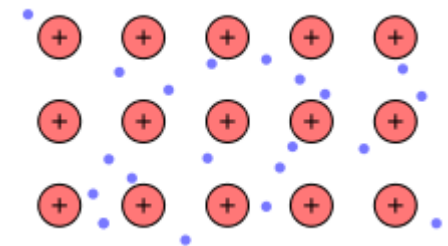
■ Wasserstoff-Brückenbindung

- H^+ - Ion als Bindeglied zwischen Atomen oder Molekülen



■ Metallische Bindung

- Elektronen aus den äußeren Schalen bewegen sich als Elektronengas zwischen den positiven Metallionen, die in einem Raumgitter gebunden sind.



Wie in Atomen, so können

- Elektronen in Molekülen angeregt werden

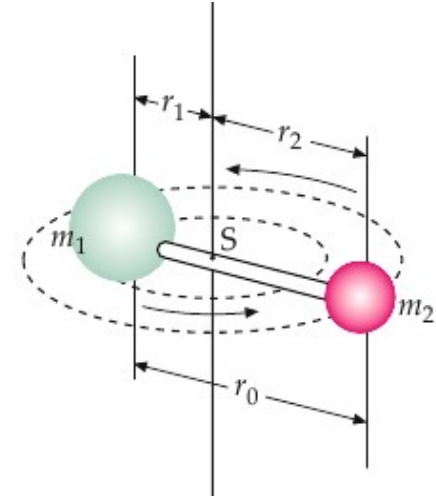
Wie in Atomen, so können

- Elektronen in Molekülen angeregt werden

Zusätzlich gibt es

- Rotationsfreiheitsgrade

klassisch:
$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{L^2}{2I}, \quad I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$$



Wie in Atomen, so können

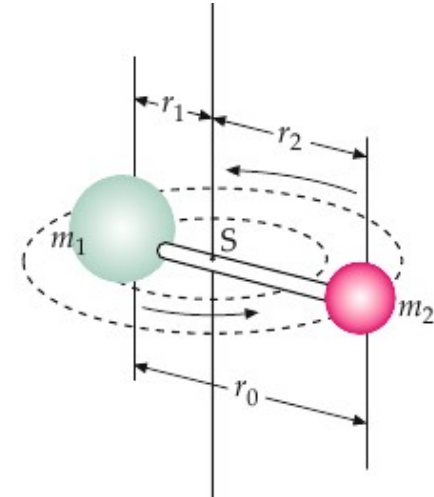
- Elektronen in Molekülen angeregt werden

Zusätzlich gibt es

- Rotationsfreiheitsgrade

klassisch: $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{L^2}{2I}$, $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$

der Drehimpuls ist quantisiert: $L^2 = J(J + 1) \hbar^2$



Wie in Atomen, so können

- Elektronen in Molekülen angeregt werden

Zusätzlich gibt es

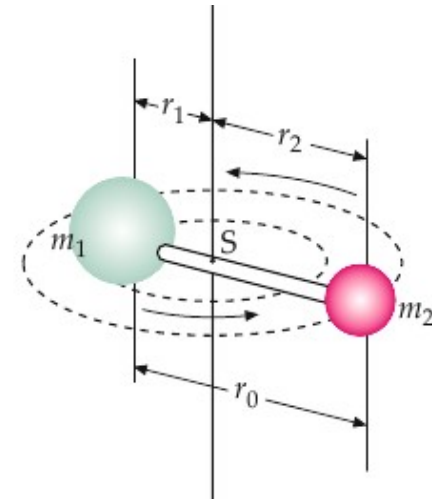
- Rotationsfreiheitsgrade

klassisch: $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{L^2}{2I}$, $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$

der Drehimpuls ist quantisiert: $L^2 = J(J + 1) \hbar^2$

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

B: „charakteristische Rotationsenergie“



Wie in Atomen, so können

- Elektronen in Molekülen angeregt werden

Zusätzlich gibt es

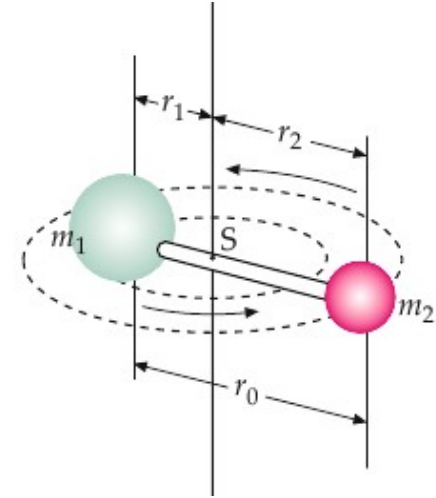
- Rotationsfreiheitsgrade

klassisch: $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{L^2}{2I}$, $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$

der Drehimpuls ist quantisiert: $L^2 = J(J + 1) \hbar^2$

$\rightarrow E_{rot,J} = J(J + 1)B$ mit $B = \frac{\hbar^2}{2I}$

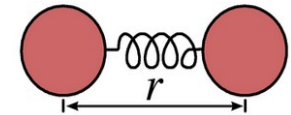
B: „charakteristische Rotationsenergie“



- Vibrations-Freiheitsgrade

angenähert für kleine Auslenkungen
durch harmonisches Potential:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{vib} \quad , \quad \omega_{vib} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Wie in Atomen, so können

- Elektronen in Molekülen angeregt werden

Zusätzlich gibt es

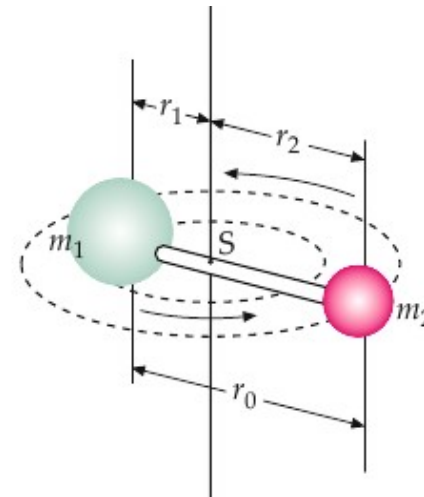
- Rotationsfreiheitsgrade

klassisch: $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{L^2}{2I}$, $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$

der Drehimpuls ist quantisiert: $L^2 = J(J + 1)\hbar^2$

$\rightarrow E_{rot,J} = J(J + 1)B$ mit $B = \frac{\hbar^2}{2I}$

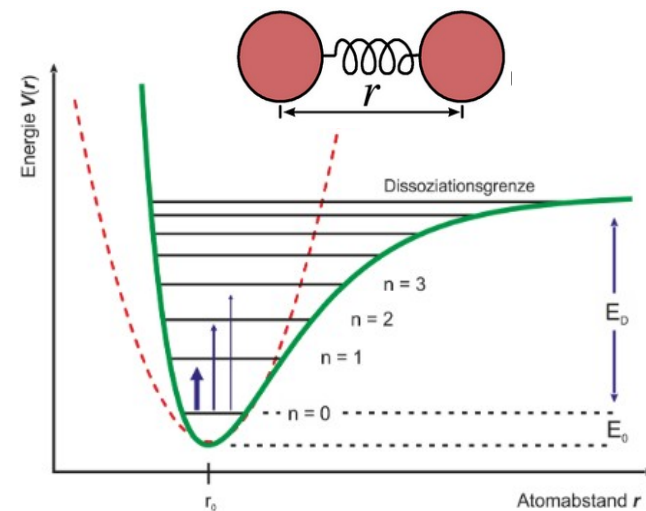
B: „charakteristische Rotationsenergie“

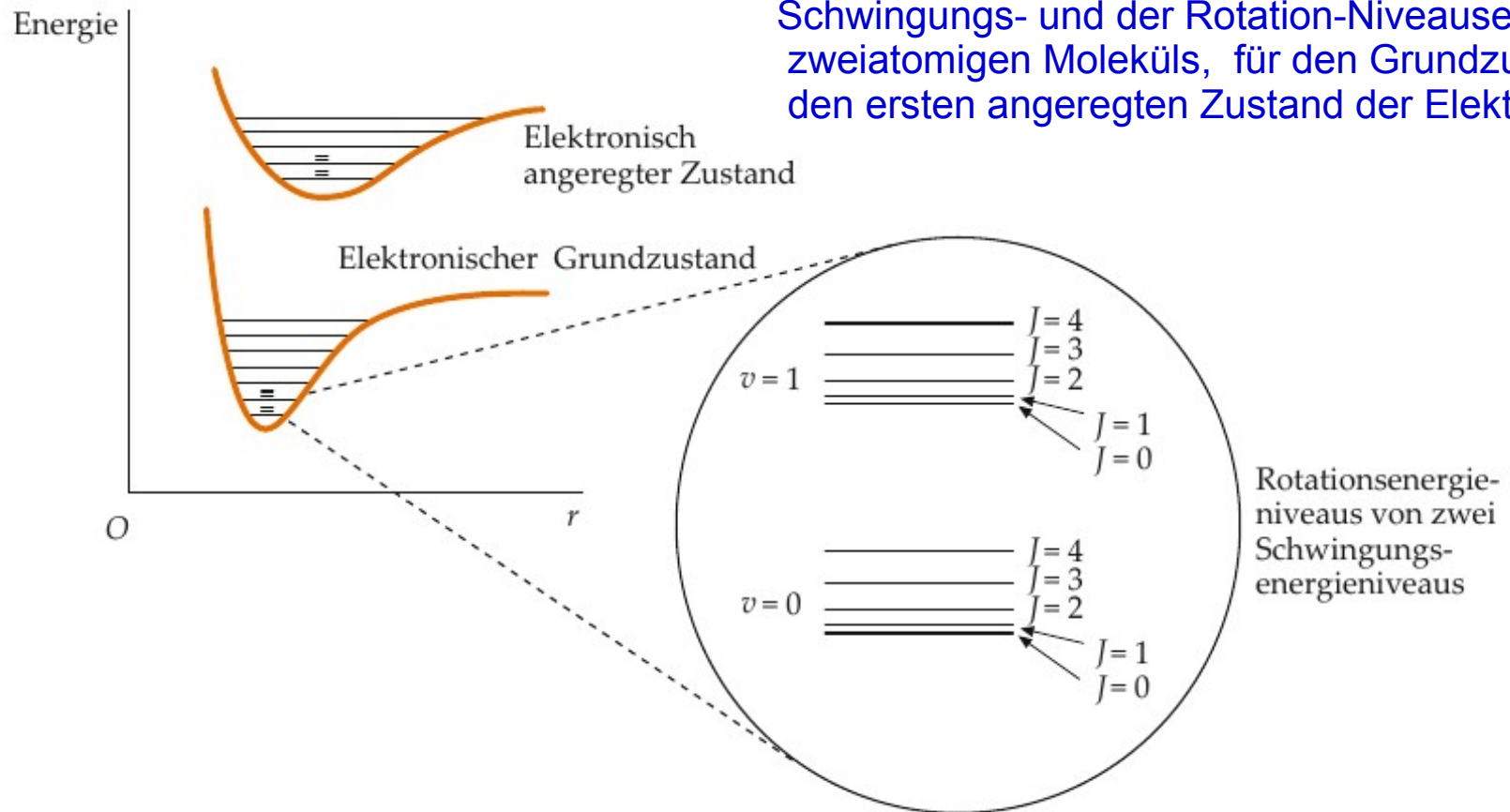


- Vibrations-Freiheitsgrade

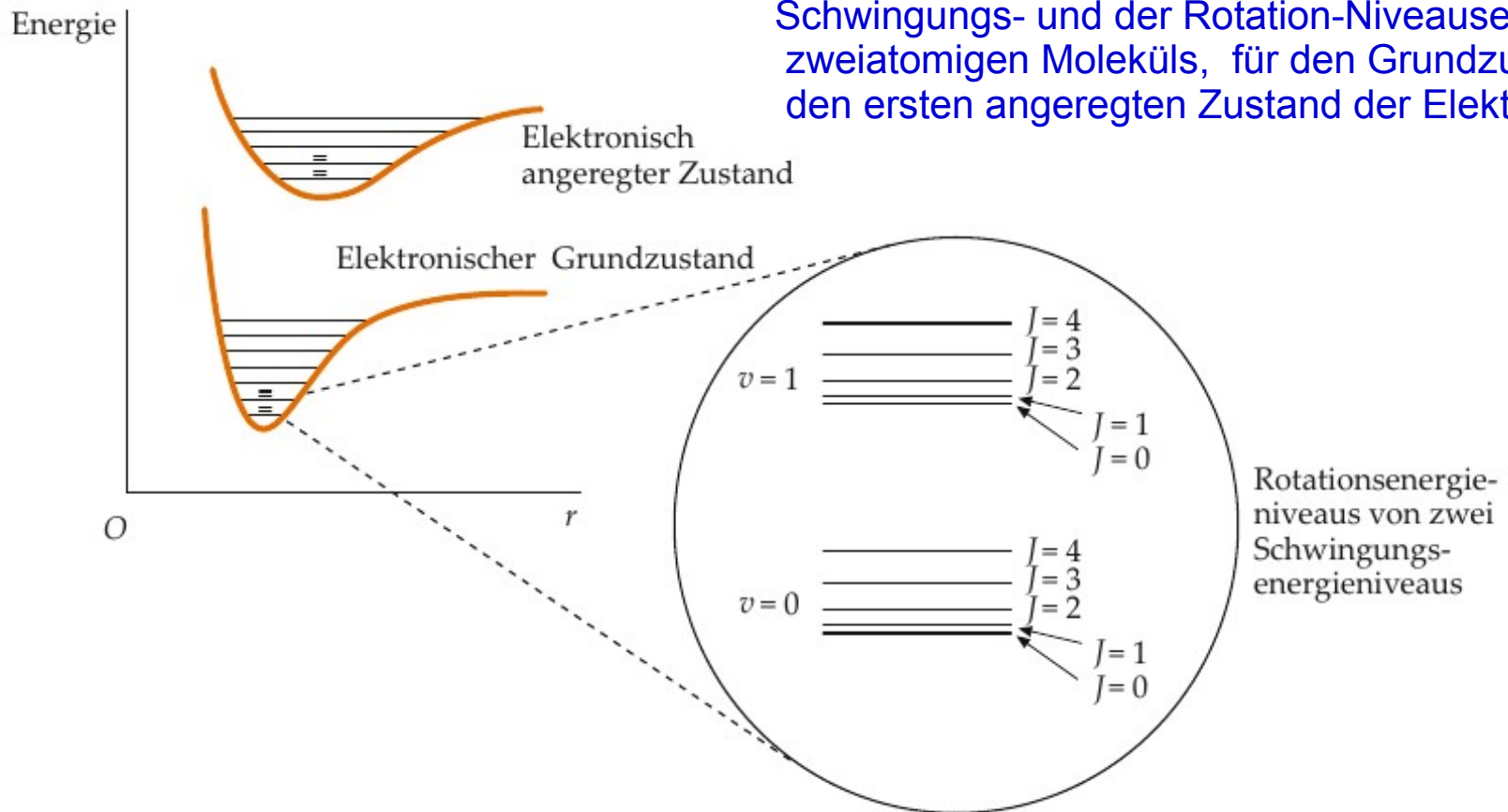
angenähert für kleine Auslenkungen
durch harmonisches Potential:

$E_{vib} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_{vib}$, $\omega_{vib} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ mit $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$





Schwingungs- und der Rotation-Niveaus eines zweiatomigen Moleküls, für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand der Elektronen.

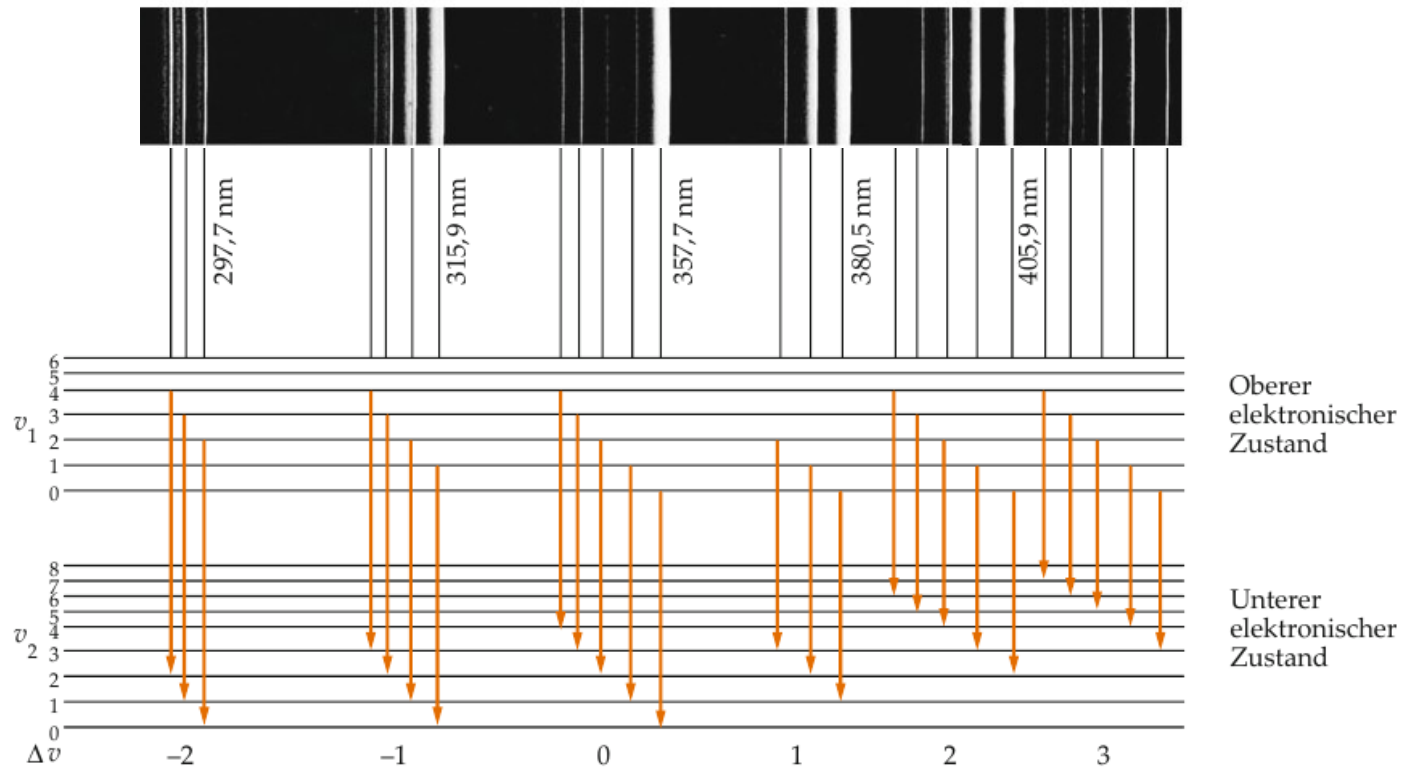


typische Größenordnung: $\hbar\omega_{\text{vib}} \simeq \mathcal{O}(0.1 \text{ eV})$
 ~ 10 mal größer als $k_B T$ (0.026 eV bei 300 K)
 ~ 1000 mal größer als typische Rotationsenergien

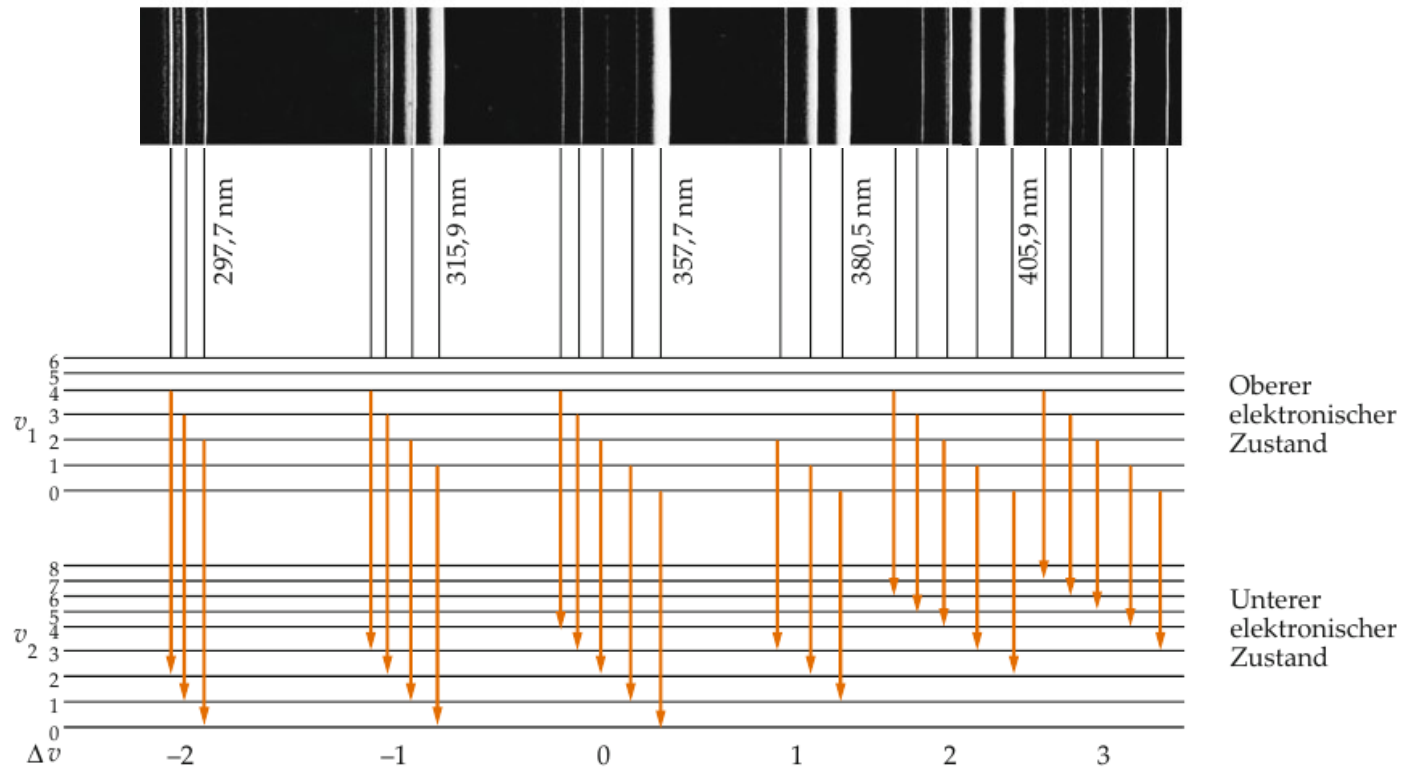
Emissionsspektrum von molekularem Stickstoff (N_2) (Ausschnitt)



Emissionsspektrum von molekularem Stickstoff (N_2) (Ausschnitt)

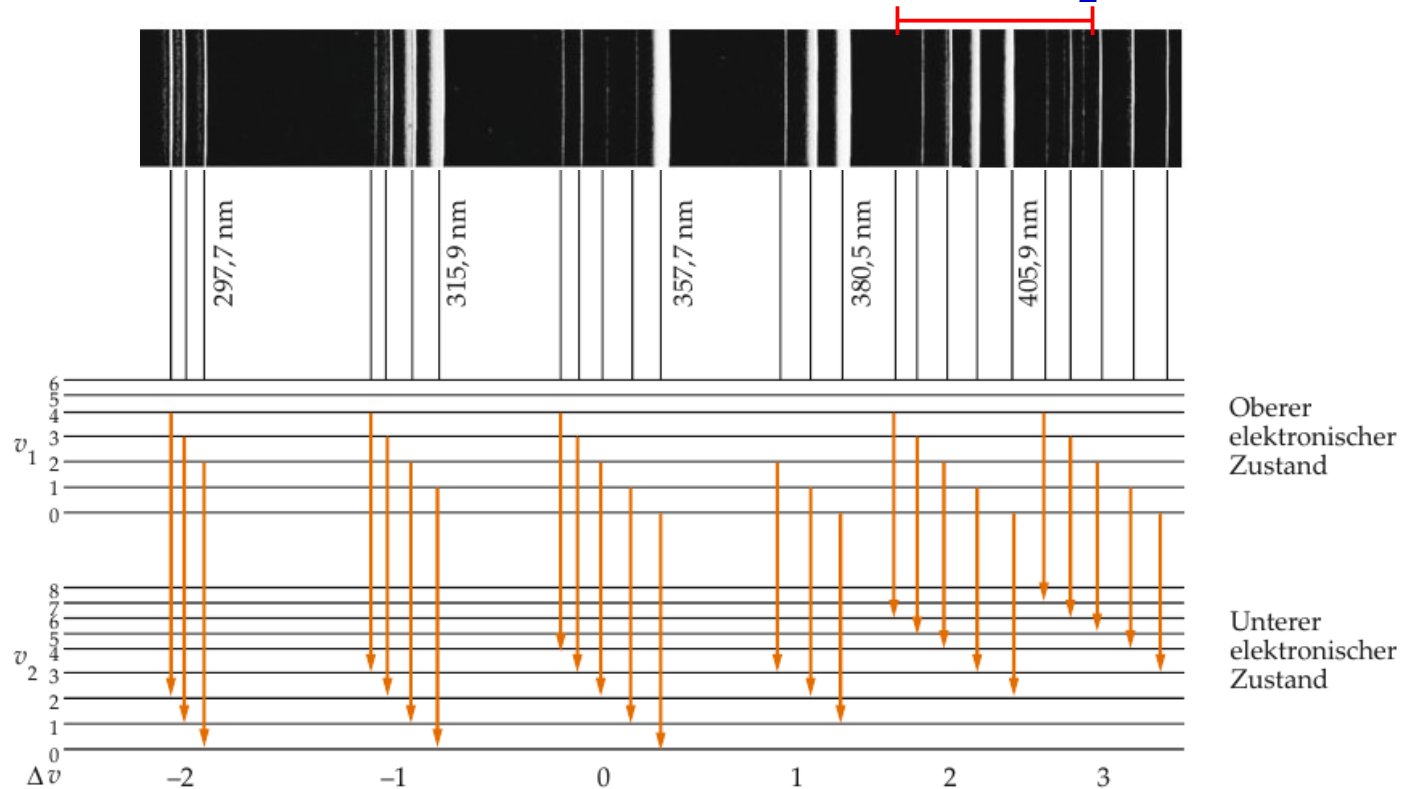


Emissionsspektrum von molekularem Stickstoff (N_2) (Ausschnitt)



Vibrationen führen zu zusätzlichen Linien im Spektrum

Emissionsspektrum von molekularem Stickstoff (N_2) (Ausschnitt)



Vibrationen führen zu zusätzlichen Linien im Spektrum



Ausschnittvergrößerung des Spektrums von oben mit **Rotationsübergängen**

Pause

und Zeit für Fragen ?