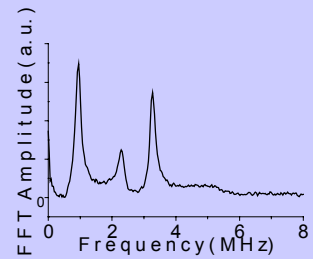


PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

1: Masse von Molekülen



atomic units (au) = $1/12 \text{ }^{12}\text{C} = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

($m_e = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ au}$)

Massenspektrometrie:

a) Beschleunigung im elektrischen Feld:

$$E_{pot} = e \cdot V \cdot Z = \frac{1}{2} \cdot M \cdot v^2 = E_{kin}$$

$$\Rightarrow \text{Geschwindigkeit } v = \sqrt{\frac{2 \cdot V \cdot Z}{M}}$$

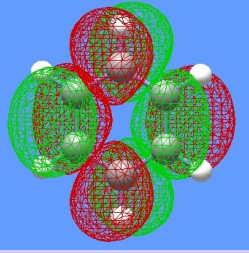
$$\Rightarrow \text{Flugzeit } t_f = \frac{l \cdot \sqrt{M}}{\sqrt{2 \cdot e \cdot V \cdot Z}}$$

b) Lorentzkraft im Magnetfeld:

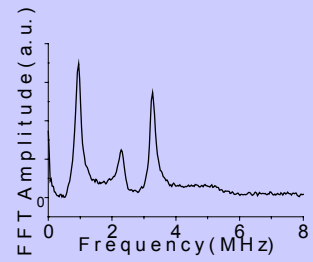
$$\vec{F}_{Lorentz} = -Z \cdot e \cdot \vec{v} \times \vec{B} = \frac{M \cdot v^2}{r} = -\vec{F}_{Zentripetal}$$

$$\Rightarrow \text{Radius } r = \frac{M \cdot v}{Z \cdot e \cdot B} = \sqrt{\frac{2 \cdot M \cdot V}{Z \cdot e}} \cdot \frac{1}{B}$$

Bestimmung von M/Z



PC IV: Chem. Bindung
& Molekülspektroskopie
2: Größe von Molekülen



A) Reale Gasgleichungen

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{mit } b = 4 \cdot V_{mol}$$

B) Mittlere freie Weglänge

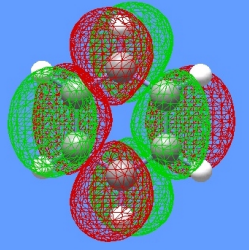
$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N \cdot d^2}$$

C) Beugungsmethoden (X-ray, Neutronen, Elektronen)

D) Lichtstreuung

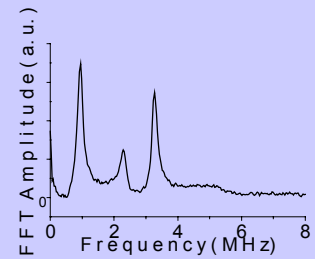
E) Elektronenmikroskopie

F) Rotationsspektroskopie



PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

3: Rotationsspektroskopie



QM-System: Löse Schrödinger-Gleichung !

$$\text{Schrödinger - Gleichung: } -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_{J,mJ} = E_J \cdot \Psi_{J,mJ}$$

$\Psi_{J,mJ} \equiv Y_{J,mJ}$: Kugelwellenfunktionen

$$E_J = J \cdot (J+1) \cdot h \cdot c \cdot B \quad J \in \{0,1,2,3,\dots\}, \quad mJ \in \{-J, -J+1, \dots, +J\}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot I}$$

$$\text{Trägheitsmoment } I = \sum_i m_i r_i^2$$

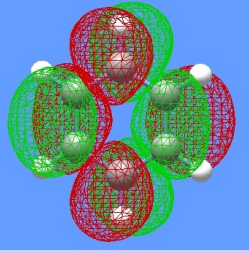
r_i : Abstand von Kern i zum Schwerpunkt des Moleküls

Mikrowellenabsorption mit den Bedingungen:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \tilde{\nu}_{J \leftrightarrow J+1} = 2(J+1)B$$

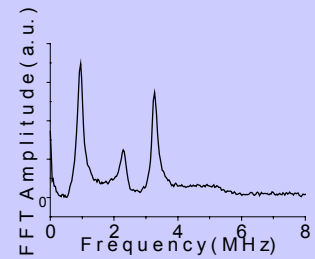
Intensitäten der Rotationslinien aus Boltzmann-Gesetz:

$$I_{J \leftrightarrow J+1} = (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1)hcB}{kT}}$$



PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

4: Rotationsspektroskopie



Kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} kT$$

Rotations-Energie:

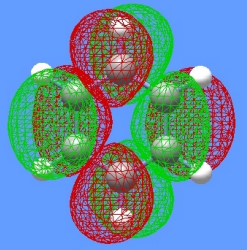
$$E_{rot} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{für nichtlineare Moleküle})$$

Vibrationsenergie:

$$E_{vib} = (3n - 6) \cdot kT$$

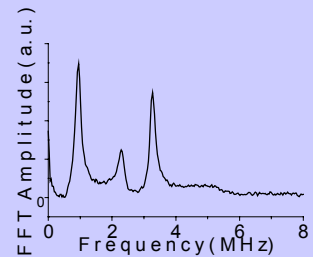
$(n - \text{Atome, pot. \& kin.E})$

Diese Energien können bei Stößen oder Reaktionen in andere Moden umgewandelt werden.



PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

5: Elektisches Dipolmoment



Makroskopisch:

Polarisation P und Dielektrizitätskonstante ϵ (bei hohen Frequenzen Brechungsindex n)

Mikroskopisch:

permanentes elektrisches Dipolmoment μ_e und
Polarisierbarkeit α

$$\vec{\mu}_e = \sum_i \vec{r}_i \cdot q_i = \iiint \vec{r}(x, y, z) \cdot \rho(x, y, z) dx dy dz$$

Im äußeren elektrischen Feld:

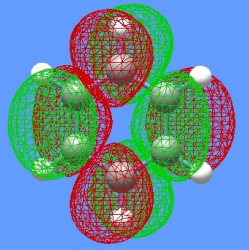
a) Induziertes elektrisches Dipolmoment :

$$\vec{\mu}_e^{ind} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E} = (\hat{\alpha}_e + \hat{\alpha}_{ion}) \cdot \vec{E}$$

b) mittleres elektr. Dipolmoment von μ_e :

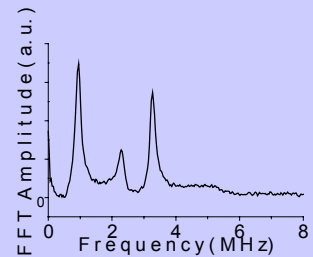
$$\langle \mu_e \rangle = \mu_e \cdot \left(\frac{\mu_e \cdot E}{3kT} \right) = \frac{\mu_e^2 E}{3kT}$$

**Curisches
Gesetz**



PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

6: Elektisches Dipolmoment



Debye-Gleichung:
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha_e + \alpha_{ion} + \frac{\mu_e^2}{3kT} \right)$$

Frequenzabhängigkeit von ϵ : $\epsilon(\omega)$

Bei niederfrequenten E-Feldern: alle Beiträge

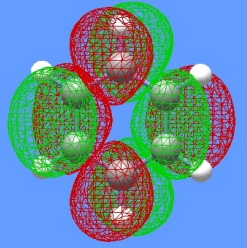
Bei Frequenzen $>$ MW: ohne Orientierungspolarisation

Bei Frequenzen $>$ IR: ohne Ionenpolarisation

$$(\epsilon = n^2)$$

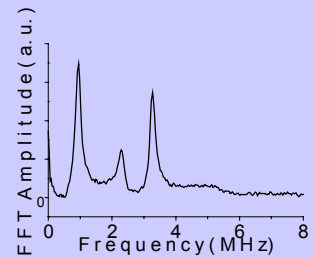
Bei Frequenzen $>$ UV: ohne Elektronenpolarisation

$$(\epsilon = 1)$$



PC IV: Chem. Bindung
& Molekülspektroskopie

7: Magnetisches Dipolmoment



Makroskopisch:

Magnetisierung M und Suszeptibilität χ

Mikroskopisch:

permanentes magnetisches Dipolmoment μ_m und magnetische Polarisierbarkeit β

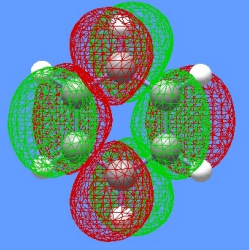
Das magnetische Moment μ_m eines Moleküls ist proportional dem Spinnmoment S und damit eine qm-Größe:

$$\hat{\mu}_m = \mu_B \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S}$$

$$\text{Bohr - Magneton } \mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$$

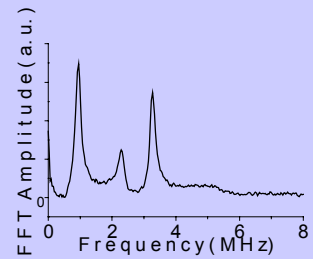
$$\langle \mu_m \rangle = \frac{\mu_m^2 B}{3kT} = \frac{\mu_m^2 \cdot \mu_0 \cdot H}{3kT}$$

$$\Rightarrow \chi_m = \frac{N_A \cdot \hbar^2 \cdot e^2 \cdot S \cdot (S+1) \cdot \mu_0}{4 \cdot m_e \cdot 3 \cdot k \cdot T}$$



PC IV: Chem. Bindung & Molekülspektroskopie

8: Magnetische Resonanz



Paramagnetische Moleküle ($\chi > 0$) : ESR

Diamagnetische Moleküle ($\chi < 0$) : NMR

Wechselwirkungsenergie von magnetischem Moment mit
äußerem Magnetfeld:

$$W = \vec{\mu}_m \cdot \vec{B}_0$$

$$\vec{\mu}_m = \gamma_e \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Mag. Moment von ungepaartem Elektron}$$

$$\vec{\mu}_m = \gamma_k \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Mag. Moment von Kernen}$$

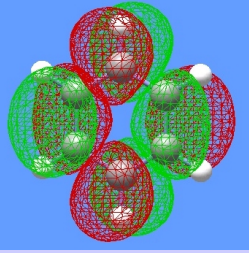
Qm-diskrete Eigenzustände im äußeren Magnetfeld

(für $S=1/2$):
$$\nu_{Larmor} = h \cdot \gamma \cdot B_0$$

Verschiebung der Resonanzfrequenzen durch :

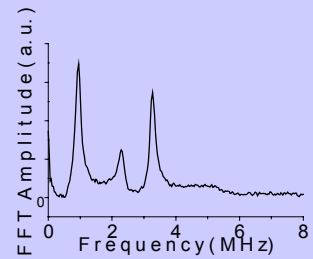
a) Bahndrehimpulsmoment (paramagnetische Moleküle)

b) Chemische Verschiebung (diamagnetische Moleküle)



PC IV: Chem. Bindung
& Molekülspektroskopie

9: Intermol. Wechselwirk.



A) 2 permanente Dipole:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \quad \textit{statisch}$$

$$V(r) = -\frac{2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \quad \textit{rotierend}$$

B) 1 permanenter Dipol & 1 induzierter Dipol:

$$V(r) = -\frac{4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

C) 2 induzierte Dipole (Dispersions/London-WW):

$$V(r) = -\frac{3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \cdot \frac{E_1^{ion} \cdot E_2^{ion}}{E_1^{ion} + E_1^{ion}}$$

Abstossung bei Überlapp der Orbitale:

$$V(r) = +V_0 \cdot e^{-\frac{r}{r_0}} \quad \textit{oder} \quad V(r) = +V_0 \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}$$