

Teubner Studienbücher Chemie

F. Engelke

Aufbau der Moleküle

Teubner Studienbücher Chemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich, Marburg

Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Hensel, Marburg

Prof. Dr. phil. Henning Hopf, Braunschweig

Die Studienbücher der Reihe Chemie sollen in Form einzelner Bausteine grundlegende und weiterführende Themen aus allen Gebieten der Chemie umfassen. Sie streben nicht die Breite eines Lehrbuchs oder einer umfangreichen Monographie an, sondern sollen den Studenten der Chemie – aber auch den bereits im Berufsleben stehenden Chemiker – kompetent in aktuelle und sich in rascher Entwicklung befindende Gebiete der Chemie einführen. Die Bücher sind zum Gebrauch neben der Vorlesung, aber auch – da sie häufig auf Vorlesungsmanuskripten beruhen – anstelle von Vorlesungen geeignet. Es wird angestrebt, im Laufe der Zeit alle Bereiche der Chemie in derartigen Lehrbüchern vorzustellen. Die Reihe richtet sich auch an Studenten anderer Naturwissenschaften, die an einer exemplarischen Darstellung der Chemie interessiert sind.

Aufbau der Moleküle

Eine Einführung

Von Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Engelke
Fachhochschule Furtwangen

3. Auflage
Mit 208 Figuren



B. G. Teubner Stuttgart 1996

Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Engelke

Geboren 1943 in Prag, Studium in Freiburg i. Br. bei D. Beck und O. Osberghaus, Promotion 1974, anschließend 1974 bis 1976 Aufenthalt an der Columbia University in New York bei R. N. Zare, dann Assistent an der Universität Bielefeld, wissenschaftliche Tätigkeit 1979/80 an der Universität Paris-Süd in Orsay. 1980 Habilitation, 1981 und 1986 Aufenthalt an der Stanford University, 1982 und 1984 an der Yale University. Seit 1983 Professor an der Universität Bielefeld, seit 1988 an der FH Furtwangen.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Engelke, Friedrich:

Aufbau der Moleküle : eine Einführung / von Friedrich

Engelke. – 3. Aufl. – Stuttgart : Teubner, 1996

(Teubner-Studienbücher : Chemie)

ISBN 978-3-519-23056-4 ISBN 978-3-322-96792-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-322-96792-3

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© B. G. Teubner, Stuttgart 1985

Satz: Druckerei zu Altenburg GmbH, Altenburg

Vorwort

Dieses einleitende „Vorwort“ ist irreführend: Wie wohl fast immer wird es zuletzt geschrieben und steht dem Buch doch voran. Ich blicke aber eher zurück, und so wäre „Nachwort“ besser geeignet. Wie ist es nun, nachdem das Manuskript geschrieben ist? Ich denke, der eine nimmt sich viel in seinem Leben vor, der andere weniger. Als ich mir vornahm, ein Buch über Molekülphysik zu schreiben, dachte ich, es sei möglich. Inzwischen hat sich gezeigt, daß es eine wohl unlösbare Aufgabe ist, zumindest für mich. Ein Kapitel über den Aufbau von Molekülen zu Papier zu bringen, macht keine oder nur wenig Schwierigkeiten. Aber eine umfassende Molekülphysik – wem ist das geglückt? Es gibt berühmte Autoren, Herzberg, Townes, Schawlow und Steinfeld seien genannt; ihre Träger haben Gutes über Moleküle, ihren Aufbau, ihre Spektroskopie und Strukturbestimmung zustande gebracht, doch nie umfassende Molekülphysik.

Ich habe mich dann auf einen Teil begrenzt, wollte eine gute Einführung in den Aufbau der Moleküle schreiben; eine Einführung und nicht die Einführung; eine gute Einführung ... was ist eine gute Einführung? Kann der Autor das überhaupt beurteilen? Während ich schrieb, tat ich sicherlich mein Bestes, und als ich die Mühe hinter mir hatte, versuchte ich, das Resultat einzustufen, fragte meine Kollegen, insbesondere aber meine Studenten und Mitarbeiter. Da klärte sich schon einiges. Aber dann kommt die Zeit, mit ihr neue Forschung, neue Ergebnisse, neue Erkenntnis – und sie ändern so manche Bewertung, zum Wesentlichen und zum Unwesentlichen hin. Doch an diesem Vorgang nahm ich teil, werde ich weiter teilhaben, wenn ich mir nichts vormache. Auch als Autor merke ich, ob und wie sich moderne Molekülphysik entwickelt – ob Kenntnisse, die ich früher selbst erworben habe, noch von Bedeutung sind oder abgeschoben, überholt.

Damit komme ich zur Sache. Ich habe in diesem Buch alle die Kenntnis über den Aufbau der Moleküle versammelt, die ich selbst einmal als wesentlich kennengelernt habe, die ich heute als wissenswert weitergebe und all das ausgeschieden, nicht genannt, was mir nicht mehr dazugehören scheint oder das so diffizil, so am Rande stehend erscheint, daß es den Rahmen dieses Büchleins sicher gesprengt hätte. Die Themen, die hier fehlen (es mögen ein, zwei Dutzend sein), will ich zwar nicht leugnen, aber sie fallen der notwendigen Einschränkung zum Opfer, mir erscheint es nicht nur gutes Recht, sondern geradezu Notwendigkeit.

Wer nachprüft, wird bemerken, daß es sich durchweg um „modernste Methoden“ wie Laserspektroskopie, Mößbauerspektroskopie, Gebrauch von Synchrotronstrahlung etc. handelt – und um die Schwierigkeiten ihrer Einordnung. Besser, so scheint mir, keine als eine schwache, flüchtige, häufig inkorrekte Beschreibung.

Es könnte sein, daß meine Auswahl hier und da irrt; ich freilich glaube es nicht. Was ich aufgenommen habe und was gemieden, ist bedacht. Wenn ich so ausgelesen habe, steht dahinter nicht der Versuch, nachträglich das für gut zu heißen, was ich selbst mal verstanden habe, für weniger gut, wenn immer es zu schwierig wurde; eher ist es in diesem Punkt sogar eine Korrektur. Einige Gebiete fehlen in diesem Buch völlig, z. B. Beugungsmethoden (Elektronenstreuung, Röntgenanalyse) und Mößbauerspektroskopie; ich habe darauf verzichtet, um nicht die Beherrschung von Problemen dieser sehr viel schwerer zugänglichen Technik vorzutäuschen. Ähnliches gilt für die modernsten Methoden der Laserentwicklungen und -anwendungen sowie Molekularstrahlen.

Zum Schluß dieses Vorworts noch eine Bitte, die man auch eine Gebrauchsanweisung, ein Rezept nennen kann. Man lese nicht mehr als einen, höchstens zwei Abschnitte hintereinander und versuche zu verstehen. Mehr ist unbedenklich: Für den Leser, für sein Verständnis und damit für den Autor, der ja so etwas wie eine Aufgabe hat, eine Verantwortung, damit aber auch immer die Schuld trägt, wenn es schief geht. Wäre ich ein Ratgeber, auf den der Leser hört, wie ich meinen Studenten Lehrer bin (auf den sie selten hören), würde ich die gleiche Zeit (und Zeitabstände!) verordnen wie für eine Vorlesung über dieses Gebiet. Aber auf welchen Ratgeber hören wir? Eher, als daß wir einen Rat annehmen, lassen wir die empfohlene Diät außer acht und ziehen uns eine Magenverstimmung zu.

Freilich sollte der Leser sie mir nicht ankreiden, ich habe ihn ja gewarnt!

Bielefeld, im Frühjahr 1984

F. Engelke

Vorwort zur 2. und 3. Auflage

Natürlich ist auch dieses Vorwort wie das erste eher ein Nachwort: Überraschend ist die 1. Auflage dieses Büchleins vergriffen; der Verlag gibt mir die Chance einer Neuauflage; so, was ist zu tun?

Ich habe im wesentlichen drei Dinge getan, um den Text und seine Gestaltung nachzubessern:

1. Korrektur einer Vielfalt von Druckfehlern sowie anderer Ungereimtheiten sowie Zahlenwerte, Konstanten und Umrechnungen auf dem neuesten Stand.

2. Das Kapitel NMR ist völlig neu bearbeitet (das alte war eine „Zumutung“).
3. Eine Kabbalistik chemischer Formeln im Anhang.

Gerade das letzte ist mir sehr ans Herz gelegt worden. Ich bedanke mich bei denen, die mir Kommentare, Verbesserungsvorschläge und Hinweise zukommen ließen. Dank auch an den Teubner-Verlag für die Möglichkeit, diese umfangreichen Änderungen vorzunehmen.

Die vorliegende 3. Auflage ist ein unveränderter Nachdruck der 2. Auflage.

Furtwangen im Schwarzwald, im Winter 1995/96

F. Engelke

Inhalt

1	Einleitung	9
2	„Spaziergang Gruppentheorie“	10
2.1	Gruppen	10
2.2	Symmetrioperationen und Moleküle	13
2.3	Punktgruppen	16
2.4	Einordnung von Molekülen in Punktgruppen	25
2.5	Stereographische Projektionen	29
2.6	Matrizendarstellung einiger Symmetrioperationen	33
2.7	Charaktere und Charaktertafeln	42
2.8	Zerlegung reduzibler Darstellungen und das direkte Produkt	55
3	Schwingungen und ihre Spektroskopie	58
3.1	Einleitung	58
3.2	Licht	59
3.3	Infrarot(IR)- und Raman-Spektren	61
3.4	Zweiatomige Moleküle	63
3.4.1	Der starre Rotator	63
3.4.2	Der harmonische Oszillator	66
3.4.3	Der anharmonische Oszillator	69
3.4.4	Die Beziehung zwischen der Kraftkonstante k und der Bindungsenergie D_0	72
3.4.5	Die Besetzung von Energieniveaus	73
3.4.6	Analyse eines Schwingungs-Rotations-Spektrums: CO	75
3.5	Die Normalschwingungen vielatomiger Moleküle	82
3.5.1	Normalkoordinaten	84
3.5.2	H ₂ O	87
3.5.3	CO ₂	91
3.5.4	XeF ₄	94
3.5.5	BCl ₃	96
3.5.6	B ₂ H ₆	97
3.6	Auswahlregeln und Polarisierung	99
3.6.1	Fundamentale Übergänge	99
3.6.2	Obertöne, Kombinations- und „heiße“ Banden	111
3.6.3	Konstruktion von Normalschwingungen	115

4 „Neandertaler-Orbitaltheorie“	127
4.1 Einführung in die Quantenmechanik	127
4.2 MO aus LCAO	131
4.3 Anwendung: Zweiatomige Moleküle	137
4.4 Ein „Orbital-Zirkus“	152
4.4.1 Das CO ₂ -Molekül	152
4.4.2 HCN	162
4.4.3 Das Ethen-Molekül, C ₂ H ₄	164
4.4.4 Das Formaldehyd-Molekül, H ₂ CO	168
4.4.5 Das Methyl-Kation, CH ₃ ⁺	171
4.4.6 Das Diboran-Molekül, B ₂ H ₆	177
5 Elektronische Übergänge	182
5.1 Einleitung	182
5.2 Grundlagen und Bezeichnungen	187
5.2.1 Bandenursprung ($\bar{\nu}_{00}$)	187
5.2.2 Elektronenkonfiguration	189
5.2.3 Stationäre Zustände	190
5.3 Wellenfunktionen; Spin und Bahn	193
5.3.1 Das Pauli-Prinzip	193
5.3.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung	196
5.3.3 Spinentartung	199
5.4 Symmetrie und Spin-Multiplizität	203
5.5 Auswahlregeln	209
5.5.1 Spin	209
5.5.2 Bahn	212
5.5.3 Schwingungskopplung	213
5.6 Elektronische Prozesse in vielatomigen Molekülen	218
5.6.1 Absorption	218
5.6.2 Strahlungsloser Zerfall	220
5.6.3 Emission	223
5.7 Analyse von Spektren	225
5.7.1 Kleine Moleküle	226
5.7.2 Große Moleküle	233
6 Kernmagnetische Resonanz (NMR)	250
6.1 Einleitung	250
6.2 NMR-Theorie	250
6.3 Experiment und Messung	258
6.4 Relaxationen	260
6.4.1 Spin-Gitter-Relaxation	262
6.4.2 Spin-Spin-Relaxation	262

6.4.3	Linienbreiten	264
6.4.4	Spin-Echo-Technik	266
6.5	NMR-Spektren	266
6.5.1	Die chemische Verschiebung	267
6.5.2	Die Spin-Spin-Aufspaltung (Feinstruktur in NMR-Spektren)	273
6.5.3	Kopplung von Protonen mit anderen Kernen	279
6.6	NMR-Spektren anderer Kerne	281
6.7	Ausblick	283
A	Anhang	286
A.1	Physikalische Konstanten	286
A.2	Energie-Umformungen (Konversionen)	287
A.3	Direkte Produkte	288
A.4	Charaktertafeln	291
A.5	Das C_6H_6 -Spektrum, Analyse der angeregten Singulett-Zustände	303
A.6	Die Hückel-Methode	306
A.7	Internationale Bezeichnung nach Hermann-Mauguin	316
A.8	Die Kabbalistik chemischer Formeln	317
	Literatur	323
	Glossar	328
	Sachverzeichnis	332