

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärli

**Physikalische Chemie Kاپieren**

De Gruyter Studium

## Weitere empfehlenswerte Titel

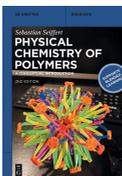


*Physikalische Chemie Kapiere.*

*Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie*

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärtl, 2. Auflage 2024

ISBN 978-3-11-107248-7, e-ISBN 978-3-11-107274-6



*Physical Chemistry of Polymers.*

*A Conceptual Introduction*

Sebastian Seiffert, 2. Auflage 2023

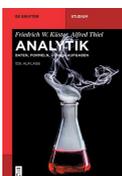
ISBN: 978-3-11-071327-5, e-ISBN: 978-3-11-071326-8



*Einführung in die Physikalische Chemie*

Michael Springborg, 2020

ISBN 978-3-11-063691-8, e-ISBN 978-3-11-063693-2



*Analytik.*

*Daten, Formeln, Übungsaufgaben*

Friedrich W. Küster, Alfred Thiel, 2019

ISBN 978-3-11-055782-4, e-ISBN 978-3-11-055783-1

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärtl

# Physikalische Chemie Kاپieren



Quantenmechanik • Spektroskopie • Statistische  
Thermodynamik

2. überarbeitete und erweiterte Auflage

**DE GRUYTER**  
OLDENBOURG

**Autoren**

Univ.-Prof.  
Dr. Sebastian Seiffert  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Department Chemie  
Duesbergweg 10–14  
55128 Mainz  
sebastian.seiffert@uni-mainz.de

Priv.-Doz.  
Dr. Wolfgang Schärtl  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Department Chemie  
Duesbergweg 10–14  
55128 Mainz  
schaertl@uni-mainz.de

ISBN 978-3-11-073732-5  
e-ISBN (PDF) 978-3-11-073757-8  
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-073266-5

**Library of Congress Control Number: 2023942134**

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2024 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston  
Einbandabbildung: Sebastian Seiffert  
Satz: Integra Software Services Pvt. Ltd.  
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

[www.degruyter.com](http://www.degruyter.com)

# Vorwort

Für gewöhnlich liest kaum jemand ein Vorwort. Jene, die es doch tun, nehmen es besonders genau. Für jene ist dieses Vorwort.

Es gibt zwei Säulen, die die Welt im Innersten zusammenhalten: Thermodynamik und Quantenmechanik. Beide sind essenzielle Pfeiler der Physikalischen Chemie und beschreiben die stoffliche Welt, ihre Zustände und ihre Fähigkeit zur Veränderung aus makroskopischem bzw. mikroskopischem Blickwinkel. Eine Brücke zwischen beiden bietet die Statistische Thermodynamik.

Das Erlernen dieser Disziplinen stellt uns vor besondere Herausforderungen. Vieles darin können wir nicht intuitiv erfassen. Manches müssen wir sogar einfach so hinnehmen und können es nicht einmal Schritt für Schritt herleiten oder beweisen; wie etwa die Hauptsätze der Thermodynamik. Und manches stellt unseren Verstand auf die Probe, weil es nichts aus unserer Lebenswirklichkeit gibt, mit dem wir es vergleichen können; wie etwa die gesamte Quantenmechanik. Überdies ist uns statistisches Denken nicht in die Wiege gelegt. Wir mögen gelernt haben Wahrscheinlichkeitsaussagen aufzufassen und mit ihnen zu rechnen; aber wirklich intuitiv zugänglich sind sie uns selten. All dies ist nun aber Wesenskern der genannten Teildisziplinen. Wir müssen uns also, wenn wir uns damit beschäftigen, deutlich aus unserer Komfortzone des Bekannten herauswagen.

Dasselbe gilt noch für ein anderes Gebiet: das Lernen und Lehren an Universitäten und Hochschulen. Für lange Zeit hatte dies eine Form wie in der vor-Gutenberg Zeit: als Frontalvorlesung an der Tafel. Dieser über Jahrhunderte fast unveränderte Lehrbetrieb erhielt sich selbst. Viele Dozierende wurden einst schlicht selbst so belehrt; und übernehmen so ihrerseits dieselben Konzepte. Andere Formen erscheinen dagegen beinahe obskur – ähnlich wie die Konzepte der Quantenmechanik und der statistischen Thermodynamik, wenn wir uns das erste Mal damit beschäftigen. Gleichwohl bietet genau das Chancen, völlig neue Möglichkeiten zu erschließen – ebenso wie die Quantenmechanik und die Statistische Thermodynamik.

Im 15. Jahrhundert leitete die Mechanisierung des Buchdrucks mit beweglichen Lettern durch Gutenberg in Mainz die zweite Medienrevolution der Menschheitsgeschichte ein. (Die erste davor war der Übergang von der Wort- zur Schriftsprache, und danach folgte die dritte Medienrevolution mit dem Aufkommen elektronischer Massenmedien im 20. Jahrhundert). Heute befindet sich die Welt in der vierten Medienrevolution: der Digitalisierung und Vernetzung. Doch erst die Pandemie des SARS-CoV2 Erregers im Jahr 2020 katapultierte die akademische Welt -zumindest zeitweise- ins 21. Jahrhundert und etablierte digitale Lehrformate. Dieses Lehrbuch bietet eben hierfür eine Basis für die Teilgebiete Quantenmechanik, Spektroskopie und Statistische Thermodynamik des Fachs Physikalische Chemie. Es ist eine Basis für eine Blended-Learning Lehrveranstaltung, d. h. ein Lehrformat, das aus einer Phase des Selbststudiums (Wissenserwerb), einer digitalen Feedbackeinheit (Wissensverankerung) und einer interaktiven Präsenz-Vertiefungseinheit (Wissensvertiefung und -transfer) besteht. Das Buch ist hierzu in 22

thematisch fokussierte und modular einsetzbare Lerneinheiten eingeteilt. Es kann damit für eine 11-wöchige Lehrveranstaltung im Umfang von 4 SWS vollumfänglich eingesetzt werden, wie sie an vielen Standorten etwa unter dem Namen Physikalische Chemie 2 angeboten wird (wobei Physikalische Chemie 1 gemeinhin den Themengebieten klassische Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie gewidmet ist). Gleichsam kann das Buch auch für zwei separate 11-wöchige Lehrveranstaltungen im Umfang von je 2 SWS eingesetzt werden, von denen sich eine der Quantenmechanik und eine der Spektroskopie und der statistischen Thermodynamik widmet; auch das ist an vielen Standorten üblich.

Die Lehreinheiten dieses Buchs umfassen jeweils rund 20 Seiten und können in etwa 120 Minuten Selbststudium erarbeitet werden. Der Stoff ist hierin jeweils auf den Punkt gebracht. Gleichwohl werden weitergehende Verweise in einer Reihe von

-  Infoboxen, gekennzeichnet mit einem Symbol *i* am Textrand, sowie in insgesamt 95 Fußnoten präsentiert, wodurch eine Balance aus kompakter Darstellung und Ausblick auf Weitergehendes geboten wird. In einigen der Fußnoten, sowie auch stellenweise entlang des Haupttexts, fließen *persönliche Ansichten* der Autoren ein. Um diese klar von „harten wissenschaftlichen Fakten“ abzugrenzen, sind diese Stellen
-  mit einem Blitz-Symbol am Textrand markiert (ein Blitz, weil solch persönliche
-  Sichtweisen grundsätzlich strittig sein mögen). Findet sich hingegen ein *!*-Symbol am Textrand, so deutet dies einen Hinweis der Sorte „Wichtig – bitte merken!“ an. Hiermit wird insbesondere auf Fallen und Verwechslungsgefahren hingewiesen. Ein Stift-
-  Symbol am Textrand fordert Sie zu kurzem selbständigem Arbeiten auf, konkret in Form kurzer selbständiger mathematischer Notationen. Wir wissen, dass die „Aktivierungsenergie“ zum selbständigen Bearbeiten von Übungsaufgaben bei der Lektüre eines Lehrbuchs hoch ist – deshalb wird dieses Mittel hier nur begrenzt eingesetzt und beschränkt sich auf ganz kurze Anregungen (beispielsweise dergestalt, mal selbständig einen im Text auftretenden einfachen Funktionsausdruck abzuleiten, um selbst zu sehen wie eben die Ableitung konkret aussieht).

Jeder Lehreinheits-Block schließt mit einem Satz konzeptueller Verständnisfragen im Multiple-Choice Format, zu erkennen an einem Fragezeichen-Symbol am Textrand. Diese können von Dozierenden in eine e-Learning Plattform eingebaut werden, sodass Studierende diese dort nach Lektüre der Lehreinheit bearbeiten können. Viele e-Learning Plattformen erlauben es, zu den jeweiligen Antwortmöglichkeiten Feedbacktexte zu hinterlegen, die den Studierenden dann direkt anzeigen ob und warum ihre gewählte Antwortoption falsch oder richtig ist. Die Autoren dieses Buchs stellen Dozierenden solche Antworttexte für die hier enthaltenen Fragen gern auf Anfrage zur Verfügung. Aus der Antwortstatistik, die ebenfalls in vielen e-Learning-Plattformen leicht generierbar ist, können Dozierende dann sehen, welche Teilaspekte des Themas in der Studierendengruppe bereits gut verstanden sind und welche noch nicht – und entsprechend hierauf einen Schwerpunkt in der anschließenden Präsenzeinheit setzen. Überdies können in dieser Präsenzeinheit weitere Multiple-Choice Fragen eingesetzt werden die den Stoff weiter vertiefen. Auch hierzu stellt dieses Buch zu jeder

Lehreinheit einen Satz solch konzeptueller Vertiefungsfragen bereit. Hierzu bietet es sich an, die Peer-Instruction Methode zu verwenden. Die Frage wird dabei in der Präsenzveranstaltung projiziert, und die Studierenden antworten mithilfe eines Audience Response Systems („Klicker-System“, beispielsweise Smartphone-basiert) zunächst individuell. Die Antwortstatistik, die von der Lehrperson dann ebenfalls projiziert wird, gibt den Studierenden direkt ein erstes anonymes Feedback darüber, wie sich die jeweils eigene gewählte Antwort in die Gesamtkohorte eingruppiert. Anschließend werden die Studierenden aufgefordert, sich mit ihren ringsum sitzenden Peers in Zweier- oder Dreiergruppen auszutauschen und diese von der Richtigkeit ihrer gewählten Antwort zu überzeugen. Eine zweite Wahlrunde nach einigen Minuten wird dann so gut wie immer das richtige Ergebnis mit deutlicher Mehrheit hervorbringen, einfach weil diejenigen, die die richtige Antwort haben, auch die besseren Argumente haben und etwaige Verständnislücken bei ihren Peers besser verstehen und ausräumen können als Dozierende dies könnten. Damit geraten die Studierenden in eine *aktive* Rolle bei der Wissensvertiefung, werden angeregt und motiviert und in den Lernprozess auf mehrererlei Ebenen interaktiv einbezogen, wohingegen die dozierende Person eine Moderatorenrolle einnimmt. Die Methode erfüllt damit einen der Kernansprüche ihres Erfinders, Prof. Eric Mazur (Harvard): *good teaching is to help students learn*.

So attraktiv diese Lehrmethode nun zuerst erscheinen mag – sie steht und fällt mit der Qualität der gestellten Fragen; und noch mehr mit der Qualität der vorgegebenen Antwortoptionen. Wenn sofort ersichtlich ist, welche Antwort die richtige ist, so ist die Methode allenfalls unterhaltsam, jedoch nicht sonderlich lehrreich. Befindet sich aber unter den Antwortoptionen eine, die den „häufigsten Holzweg“ abbildet, d. h. das häufigste und typischste anfängliche Missverständnis, das Studierende oft haben, so lässt sich eben dies gezielt angehen und ausräumen. Genau hier setzt das vorliegende Buch an. Es hat den Anspruch, für alle drei der o. g. Lernphasen (Selbststudium, e-Learning Feedback und Präsenz-Vertiefungseinheit) durchdachtes und aufbereitetes Material zu bieten.

Die Herausforderung ist nun, sich darauf einzulassen; und Gewohntes hinter sich zu lassen, von dem wir meinen zu wissen dass und wie es funktioniert. Wiederrum ähnlich wie bei der Auseinandersetzung mit Quantenmechanik und statistischer Thermodynamik müssen wir uns auf Neues einlassen, das nicht so sehr an Bekanntes anknüpft und sich dazu nicht so gut analogisieren lässt; und das neue Methoden erfordert. Etwa statistische Erhebungen des Wissensstands vor- und nach einzelnen Themenblöcken in einer Lehrveranstaltung. Und generell einen Übergang von be-lehren zum beim-Lernen-unterstützen.

Es ist das Anliegen dieses Lehrbuchs, hier einen Schritt weiterzukommen. Es soll ein Begleitwerkzeug dazu sein, die Vorlesungszeit zum wertvollsten zu machen, was wir uns im akademischen Präsenzlehriebetrieb vorstellen können: lebhaftem Austausch. Damit lässt sich vor allem eines bewirken: *Physikalische Chemie kapieren*.

## Literaturbasis

Sir Isaac Newton soll einst gesagt haben, er könne deshalb weit blicken, weil er auf den Schultern von Riesen stehe (Brief an Robert Hooke; Historical Society of Pennsylvania, 1676). Im selben Sinne sind Teile dieses Lehrbuchs von existierenden Büchern und Texten inspiriert. Besondere Inspiration gaben vor allem fünf Werke:

- Peter W. Atkins, Julio de Paula: *Physikalische Chemie*, 5. Auflage; Wiley-VCH, Weinheim, **2013**
- Wolfgang Schärfl: *Basic Physical Chemistry: A Complete Introduction on Bachelor of Science Level*, 1<sup>st</sup> ed.; bookboon learning, **2014**
- Wolfgang Schärfl: *Statistical Thermodynamics and Spectroscopy*, 1<sup>st</sup> ed.; bookboon learning, **2015**
- Gregor Diezemann: *Skript zur Vorlesung Physikalische Chemie 2*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**
- Diethelm Johannsmann: *Moleküle und Materialien im Thermodynamischen Gleichgewicht*, Technische Universität Clausthal, **2019**

## Danksagung

Die Autoren danken Laura Werner, die im vorderen Teil des Buchs maßgeblich an der Erstellung der Multiple-Choice Fragen beteiligt war, sowie Marvin Manz, der bei der Zusammenstellung des Manuskripts wertvolle technische Hilfe leistete. Ebenso danken wir Tim Sauer, der die Ballonfigur eines  $sp^3$ -Hybridorbitals auf dem Cover schuf.



# Inhaltsverzeichnis

Vorwort — V

Danksagung — IX

Lehreinheiten — XV

## 1 Mathematische Grundlagen — 1

- 1.1 Komplexe Zahlen — 1
- 1.1.1 Definition und Eigenschaften komplexer Zahlen — 2
- 1.1.2 Periodisch veränderliche Größen als komplexe Funktionen der Zeit — 7
- 1.1.3 Anwendungen komplexer  $e$ -Funktionen: Wechselstromkreis und Viskoelastizität — 9
- 1.2 Gruppentheorie — 13
- 1.2.1 Matrizendarstellung von Symmetrieoperationen: Beispiel Wassermolekül — 14
- 1.2.2 Charaktertafel und irreduzible Darstellungen — 18
- 1.2.3 Bestimmung der Symmetrie von Molekülschwingungen — 19

## 2 Historische Atommodelle — 25

- 2.1 Erste Modelle der Zusammensetzung der materiellen Welt: von Demokrit zur Alchemie — 25
- 2.2 Die frühe Chemie: Boyle, Böttger, Lavoisier und Dalton — 26
- 2.3 Klassische Modelle von Atomen: Thomson, Rutherford und Bohr — 29
- 2.4 Das Versagen der klassischen Physik und des Bohr-Modells — 42

## 3 Grundlagen der Quantenmechanik — 49

- 3.1 Welle-Teilchen Dualismus — 49
- 3.1.1 Licht: Welle oder Teilchen? — 49
- 3.1.2 Elektronen: Welle oder Teilchen? — 56
- 3.1.3 Materiewellen — 60
- 3.2 Die Schrödinger-Gleichung — 73
- 3.2.1 Eine Wellengleichung für Quantenobjekte — 73
- 3.2.2 Teilchen im Kasten — 82
- 3.3 Quantenmechanik molekularer Freiheitsgrade — 97
- 3.3.1 Molekulare Rotation — 97
- 3.3.2 Molekulare Schwingung — 107

<b>4</b>	<b>Struktur von Atomen und Molekülen — 119</b>
4.1	Quantenmechanik der elektronischen Zustände von Atomen — 119
4.1.1	Das Wasserstoffatom: Ein-Elektronensystem — 119
4.1.2	Mehrelektronensysteme — 129
4.2	Quantenmechanik der elektronischen Zustände von Molekülen — 144
4.2.1	Das einzige „exakt“ lösbare Problem: $H_2^+$ — 144
4.2.2	Das $H_2$ -Molekül — 154
4.2.3	Die LCAO-Methode für mehratomige Moleküle — 157
4.3	Grenzorbitalkonzept der elektronischen Zustände von Molekülen — 164
4.3.1	Sigma-Bindungen — 164
4.3.2	Pi-Bindungen — 170
4.3.3	Mehrelektronensysteme und Grenzorbitale — 171
<b>5</b>	<b>Spektroskopie — 189</b>
5.1	Grundlagen der Spektroskopie — 189
5.1.1	Grundprinzip spektroskopischer Methoden — 189
5.1.2	Wichtige Regeln zu spektroskopisch anregbaren molekularen Übergängen — 193
5.1.3	Linienbreiten — 205
5.2	Spektroskopie und Quantenmechanik — 211
5.2.1	Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für den ungestörten Fall — 211
5.2.2	Störungstheorie, Spektroskopie und Fermis Goldene Regel — 215
5.3	IR-Spektroskopie: Rotations-Schwingungs Spektren — 225
5.3.1	Auswahlregeln für Rotationsübergänge und Schwingungsübergänge — 225
5.3.2	Rotationsspektren von Molekülen — 226
5.3.3	Schwingungs-Spektren — 238
5.3.4	Hochaufgelöste Rotations-Schwingungs Spektren — 250
5.4	Raman-Streuung — 256
5.4.1	Raman-Spektroskopie: Theoretische Grundlagen — 256
5.4.2	Rotations-Raman Spektroskopie — 262
5.4.3	Raman-Spektroskopie: Messtechnik — 264
5.4.4	Vergleich zwischen Raman- und IR-Spektroskopie — 267
5.5	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie — 273
5.5.1	Experimentelle Grundlagen — 273
5.5.2	UV/Vis-Spektren von Atomen — 274
5.5.3	UV/Vis-Spektren von Molekülen — 281
5.5.4	Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie — 292
5.6	Gruppentheorie und optische Spektroskopie — 299
5.6.1	Gruppentheorie und Schwingungsspektroskopie — 299
5.6.2	Gruppentheorie und UV/Vis-Absorption von Molekülen — 309

5.7	Fluoreszenzspektroskopie — <b>317</b>
5.7.1	Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie — <b>317</b>
5.7.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie — <b>321</b>
5.7.3	Fluoreszenz-Resonanz Energie Transfer (FRET) — <b>323</b>
5.7.4	Fluorescence Recovery after Photobleaching (FRAP) — <b>326</b>
5.7.5	Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie (FCS) — <b>331</b>
5.8	NMR-Spektroskopie — <b>338</b>
5.8.1	Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie — <b>338</b>
5.8.2	Grundlagen des Impulsverfahrens — <b>342</b>
5.8.3	Anwendung der NMR-Spektroskopie in der chemischen Analytik — <b>346</b>
<b>6</b>	<b>Statistische Thermodynamik — 357</b>
6.1	Mikro- und Makrozustand — <b>358</b>
6.2	Verteilung und Gewicht — <b>362</b>
6.3	Die wahrscheinlichste Verteilung: Boltzmann-Statistik — <b>367</b>
6.3.1	Ableitung der Boltzmann-Verteilung — <b>367</b>
6.4	Entartung — <b>375</b>
6.5	Molekulare Zustandssumme $q$ und Systemzustandssumme $Q$ — <b>380</b>
6.5.1	Konzept der Gesamtheiten — <b>380</b>
6.5.2	Kanonische Zustandssumme — <b>382</b>
6.5.3	Systeme unabhängiger Teilchen — <b>383</b>
6.6	Zustandssumme und thermodynamische Funktionen — <b>385</b>
6.6.1	Statistische Definition der Entropie — <b>385</b>
6.6.2	Innere Energie und Zustandssumme — <b>391</b>
6.6.3	Entropie und Zustandssumme — <b>392</b>
6.6.4	Weitere thermodynamische Funktionen aus der Zustandssumme — <b>394</b>
6.7	Anwendung der Statistischen Thermodynamik — <b>401</b>
6.7.1	Beiträge zur Zustandssumme — <b>401</b>
6.7.2	Ideale Gase — <b>415</b>
6.7.3	Ideale Kristalle — <b>417</b>
6.7.4	Chemische Reaktionen: Aktivierter Komplex — <b>420</b>
<b>7</b>	<b>Schlussbemerkung — 427</b>
	<b>Stichwortverzeichnis — 429</b>



# Lehreinheiten

<b>EINHEIT 1</b>	<b>MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN — 1</b>
<b>EINHEIT 2</b>	<b>HISTORISCHE ATOMMODELLE — 25</b>
<b>EINHEIT 3</b>	<b>WELLE-TEILCHEN DUALISMUS — 49</b>
<b>EINHEIT 4</b>	<b>DIE SCHRÖDINGER-GLEICHUNG — 73</b>
<b>EINHEIT 5</b>	<b>QUANTENMECHANIK MOLEKULARER FREIHEITSGRADE — 97</b>
<b>EINHEIT 6</b>	<b>QUANTENMECHANIK DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE VON ATOMEN — 119</b>
<b>EINHEIT 7</b>	<b>QUANTENMECHANIK DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE VON MOLEKÜLEN — 144</b>
<b>EINHEIT 8</b>	<b>GRENZORBITALKONZEPT DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE VON MOLEKÜLEN — 164</b>
<b>EINHEIT 9</b>	<b>GRUNDLAGEN DER SPEKTROSKOPIE — 189</b>
<b>EINHEIT 10</b>	<b>SPEKTROSKOPIE UND QUANTENMECHANIK — 211</b>
<b>EINHEIT 11</b>	<b>IR-SPEKTROSKOPIE: ROTATIONS-SCHWINGUNGS SPEKTREN — 225</b>
<b>EINHEIT 12</b>	<b>RAMAN-STREUUNG — 256</b>
<b>EINHEIT 13</b>	<b>UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE — 273</b>
<b>EINHEIT 14</b>	<b>GRUPPENTHEORIE UND OPTISCHE SPEKTROSKOPIE — 299</b>
<b>EINHEIT 15</b>	<b>FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE — 317</b>
<b>EINHEIT 16</b>	<b>NMR-SPEKTROSKOPIE — 338</b>
<b>EINHEIT 17</b>	<b>ANSATZ DER STATISTISCHEN THERMODYNAMIK — 357</b>
<b>EINHEIT 18</b>	<b>BOLTZMANN-VERTEILUNG — 367</b>
<b>EINHEIT 19</b>	<b>ZUSTANDSSUMME — 380</b>
<b>EINHEIT 20</b>	<b>ZUSTANDSSUMME UND ZUSTANDSFUNKTIONEN — 391</b>
<b>EINHEIT 21</b>	<b>ZUSTANDSSUMME UND QUANTENMECHANIK — 401</b>
<b>EINHEIT 22</b>	<b>ANWENDUNG DER STATISTISCHEN THERMODYNAMIK — 415</b>



# 1 Mathematische Grundlagen

## EINHEIT 1: MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN

Mathematik liefert uns eine exakte Sprache, um in der Physikalischen Chemie Zusammenhänge quantitativ ausdrücken und bearbeiten zu können. Für die Gebiete Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie sind hierbei vor allem die Bereiche Differenzial- und Integralrechnung wichtig, also die Analyse von Funktionen. Für das Gebiet der Quantenmechanik brauchen wir überdies noch komplexe Zahlen und Funktionen sowie etwas Vektor- und Matrizenalgebra. Letztere können wir allerdings im Rahmen der sogenannten Gruppentheorie auf einfache Grundrechenarten reduzieren. Damit wird uns ein quantitatives Verständnis der Bindungsverhältnisse in chemischen Verbindungen sowie der optischen Spektroskopie davon zugänglich.

## 1.1 Komplexe Zahlen

Ein grundlegender Ursprung der Mathematik ist das Zählen. Schon die frühesten Menschen erkannten den Vorteil (und die Notwendigkeit) davon, die Anzahl von Dingen konkret benennen zu können, und so reicht das dafür dienliche Konzept der natürlichen Zahlen bis in die Urgeschichte zurück. Ab etwa 2000 v. Chr. rechneten Ägypter und Babylonier mit rationalen Zahlen, d. h. ließen auch gebrochene Zahlen zu, die sich eben ergeben, wenn ganze Dinge halbiert oder sonstwie zerteilt werden. In Indien entwickelte sich im 7. Jahrhundert n. Chr. ein Verständnis der Null und der negativen Zahlen. Irrationale Zahlen wie die Wurzel aus 2, deren Notwendigkeit sich im antiken Griechenland ergab (spätestens ab dem 4. Jh. v. Chr.), wurden in der Blütezeit des Islam eingeführt. Die rationalen und die irrationalen Zahlen lassen sich in der Menge der reellen Zahlen zusammenfassen; dieser Begriff konnte erst im 19. Jahrhundert hinreichend geklärt werden.

Bis hierhin sind uns alle diese Zahlenkonzepte bekannt, und wir haben sie in unserem bisherigen Streifzug durch die Physikalische Chemie mit ihren Teilgebieten Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie allesamt schon oft benutzt. Wir kennen auch eine Darstellungsform solcher Zahlen: den Zahlenstrahl (wenn wir nur positive Zahlen betrachten) bzw. die Zahlengerade (wenn wir auch negative Zahlen betrachten). Jetzt erweitern wir dieses Bild in eine weitere Dimension: wir betrachten fortan **komplexe Zahlen**, die aus zwei Bestandteilen bestehen: einem realen und einem imaginären. Die Idee hiervon reicht in die europäische Renaissance zurück. Zunächst definieren wir dazu ein neues mathematisches Element: die **imaginäre Einheit  $i$** . Diese ist so grundlegend wie andere Elemente der Mathematik, beispielsweise wie die Kreiszahl  $\pi$  oder die Eulersche Zahl  $e$ .<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> All diese Elemente sind in der Gleichung  $0 = e^{i \cdot \pi} + 1$  vereint, der sogenannten Eulerschen Identität. Sie gilt als schönste Gleichung der Mathematik, weil sie sieben ganz elementare Konzepte zusam-

Mit Hilfe der Einheit  $i$  lässt sich unser mathematischer Horizont vom Zahlenstrahl (bzw. der Zahlengerade) der reellen Zahlen zur **Zahlenebene** der komplexen Zahlen erweitern. Dies wollen wir nun kennenlernen. Anschließend lernen wir überdies die Eulerschen Gleichungen kennen, die eine Brücke zwischen den komplexen Zahlen und periodischen Funktionen (d. h. Funktionen wie Sinus und Cosinus) bilden. Wir werden sehen, dass es mit diesem Werkzeug sehr praktisch ist eine periodische Funktion als komplexe Exponentialfunktion darzustellen, einfach weil wir mit einer solchen dann viel leichter weiterrechnen können als mit der konventionellen Beschreibung mittels trigonometrischer Funktionen. Dies gilt speziell wenn es, wie beispielsweise beim Wechselstromkreis, um Zusammenhänge zwischen Größen gleicher Frequenz geht, welche aber nicht in Phase sind.

### 1.1.1 Definition und Eigenschaften komplexer Zahlen

Wir legen los mit dem oben genannten Element  $i$ . Diese sogenannte **imaginäre Einheit** ist definiert als:

$$i^2 = -1 \quad (1)$$

Alternativ wäre auch die Gleichung  $i = \sqrt{-1}$  denkbar, welche aber eigentlich mathematisch unzulässig ist, da das Wurzelziehen aus negativen Zahlen an sich nicht definiert ist.

Diese imaginäre Einheit erscheint uns zunächst sehr abstrakt. Sie ist keine Zahl wie wir sie kennen, d. h. sie ist nicht reell, sondern entspringt zunächst einmal einfach unserer Vorstellung – deswegen der Name imaginäre Einheit. Nichtsdestotrotz können wir damit rechnen. Wir können etwa durch Anwendung von Gl. 1 folgendes herleiten:

$$i^3 = i^2 \cdot i = -1 \cdot i = -i$$

$$i^4 = i^2 \cdot i^2 = (-1) \cdot (-1) = 1$$

$$i^5 = i^3 \cdot i^2 = (-i) \cdot (-1) = i$$

$$\frac{1}{i} = \frac{i^4}{i} = i^3 = -i$$

Außerdem sind uns damit generell Wurzeln aus negativen Zahlen zugänglich. Es gilt hierfür schlichtweg

---

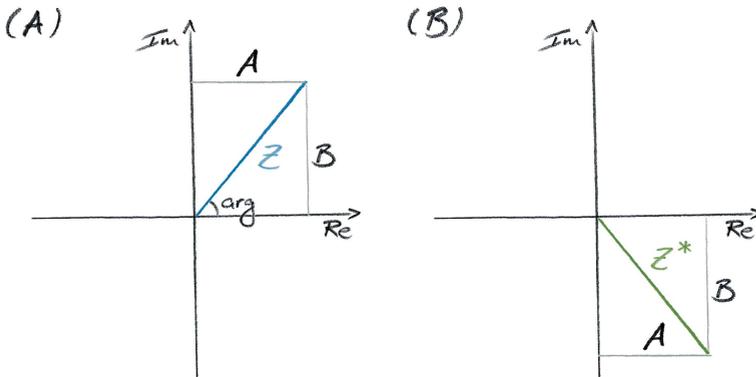
menbringt: Addition und Multiplikation (stellvertretend für das Gebiet der Algebra), Null (das neutrale Element der Addition), Eins (das neutrale Element der Multiplikation),  $e$  (stellvertretend für das Gebiet der Infinitesimalrechnung),  $i$  (stellvertretend für das Gebiet der komplexen Zahlen) und  $\pi$  (stellvertretend für das Gebiet der Geometrie).

$$\sqrt{-x} = \sqrt{-1 \cdot x} = \sqrt{-1} \cdot \sqrt{x} = i \cdot \sqrt{x}$$

Die Wurzel aus einer negativen reellen Zahl ist also gleich der Wurzel aus dem positiven Gegenstück dieser Zahl mal der Imaginäreinheit  $i$ . Wir nennen dieses Konstrukt imaginäre Zahl. Hiermit können wir nun weiterhin eine neue Art von Zahlen einführen: die **komplexen Zahlen**, die sich aus einem sogenannten **Realteil** (das ist eine reelle Zahl so wie wir sie bisher kennen) und einem **Imaginärteil** (das ist eine Imaginärzahl, d. h. eine reelle Zahl multipliziert mit der imaginären Einheit) zusammensetzen.

$$Z = A + i \cdot B \quad (2)$$

Während die reellen Zahlen, die wir bisher immer betrachtet haben, quasi in einem ein-dimensionalen Koordinatensystem (nämlich dem Zahlenstrahl bzw. der Zahlengerade) dargestellt werden, benötigen wir für die anschauliche Darstellung der komplexen Zahlen eine zweidimensionale Zahlenebene; wir nennen dies die **komplexe Zahlenebene** oder auch **Gaußsche Zahlenebene**. Hierin stellt eine Achse den Realteil dar und eine zweite Achse den Imaginärteil. Abbildung 1.1 zeigt uns diese Darstellung.



**Abb. 1.1:** (A) Darstellung der komplexen Zahl  $Z$  als Vektor in der Gaußschen Zahlenebene. Hierbei entspricht der Realteil  $A$  der  $x$ -Koordinate und der Imaginärteil  $B$  der  $y$ -Koordinate, während das Argument  $\arg(Z)$  für den Winkel steht, den der komplexe Zahlenvektor  $Z$  mit der Realteil-Achse einschließt. (B) Konjugiert-komplexe Zahl  $Z^*$  als Gegenstück zu  $Z$ ; hier wird der Imaginärteil vom Realteil abgezogen statt addiert. Formal erhalten wir dieses Gegenstück auch, indem wir den Vektor für  $Z$  an der  $x$ -Achse spiegeln.  $Z$  und  $Z^*$  haben also die gleiche Länge, zeigen aber in unterschiedliche Richtungen.

Das bedeutet, dass wir eine komplexe Zahl  $Z$  als eine Art Vektor in dieser Ebene verstehen können, wobei der Realteil  $A = \text{Re}$  der  $x$ -Koordinate und der Imaginärteil  $B = \text{Im}$  der  $y$ -Koordinate entspricht, wie es in Abb. 1.1(A) gezeigt ist. Diese Art der Darstellung einer komplexen Zahl, bei der uns die kartesischen Koordinaten des Vektors gemäß Gl. 2 gegeben sind, nennen wir **kartesische Form** der komplexen Zahl. Die Länge des Vektors wäre dabei dann der Betrag der komplexen Zahl, gegeben als:

$$|A + i \cdot B| = \sqrt{(A + i \cdot B) \cdot (A - i \cdot B)} = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (3)$$

Nun führen wir als Gegenstück die sogenannte **konjugiert-komplexe Zahl**  $Z^*$  ein:

$$Z^* = A - i \cdot B \quad (4)$$

Sie ist recht ähnlich definiert wie  $Z$ , nur dass hier eben der Imaginärteil vom Realteil abgezogen statt addiert wird. Auch dies erscheint erstmal recht abstrakt – wir können damit aber beim Rechnen mit komplexen Zahlen vieles sehr elegant vereinfachen, wie sich später zeigen wird, wenn wir eben dies tun. Formal erhalten wir dieses Gegenstück auch, indem wir den Vektor für  $Z$  an der  $x$ -Achse des Realteils spiegeln, so wie es in Abb. 1.1(B) gezeigt ist.  $Z$  und  $Z^*$  haben also die gleiche Länge, oder besser gesagt den gleichen Betrag, zeigen aber in unterschiedliche Richtungen. Verwenden wir nun die dritte binomische Formel, so erhalten wir das Betragsquadrat der komplexen Zahl direkt aus dem Produkt von  $Z$  und  $Z^*$ :

$$Z \cdot Z^* = (A + i \cdot B) \cdot (A - i \cdot B) = A^2 + B^2 = |Z|^2 \quad (5)$$

Alternativ können wir auch den Winkel, den unser Vektor für die komplexe Zahl mit der  $x$ -Achse einschließt, das sogenannte **Argument**  $\arg(Z)$ , verwenden, um die komplexe Zahl darzustellen: der komplexe Zahlenvektor bildet in der Zahlenebene ein rechtwinkliges Dreieck, mit Real- und Imaginärteil als Katheten und  $Z$  als Hypotenuse. Entsprechend gilt:

$$\sin(\arg(Z)) = \frac{B}{|Z|} \quad (6a)$$

$$\cos(\arg(Z)) = \frac{A}{|Z|} \quad (6b)$$

Damit erhalten wir direkt:

$$Z = |Z| \cdot \cos(\arg(Z)) + |Z| \cdot \sin(\arg(Z)) \cdot i \quad (7)$$

Diese Form der Darstellung der komplexen Zahl  $Z$  ist von der Grundform her ähnlich der in Gl. 2. Der Term  $|Z| \cdot \cos(\arg(Z))$  in Gl. 7 entspricht dem  $A$  aus Gl. 2, und der Term  $|Z| \cdot \sin(\arg(Z))$  in Gl. 7 entspricht dem  $B$  aus Gl. 2. Wir nennen die Darstellungsform gemäß Gl. 7 die **trigonometrische Form** der komplexen Zahl.

Noch eine andere Art, um unseren Ausdruck für  $Z$  in Gl. 7 zu formulieren, ermöglichen die sogenannten Eulerschen Gleichungen:

$$e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x) \quad (8a)$$

$$e^{-ix} = \cos(x) - i \cdot \sin(x) \quad (8b)$$

**Begründung der Eulerschen Formel**

Die *Eulersche Formel* erhalten wir am bequemsten aus der *Mac Laurinschen Reihe* von  $e^x$ , wobei wir  $x$  durch  $i \cdot \varphi$  ersetzen und die Beziehung  $i^2 = -1$  beachten:

$$\begin{aligned} e^{i \cdot \varphi} &= 1 + \frac{(i \cdot \varphi)^1}{1!} + \frac{(i \cdot \varphi)^2}{2!} + \frac{(i \cdot \varphi)^3}{3!} + \frac{(i \cdot \varphi)^4}{4!} + \frac{(i \cdot \varphi)^5}{5!} + \dots \\ &= 1 + i \cdot \varphi - \frac{\varphi^2}{2!} - i \cdot \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^4}{4!} + i \cdot \frac{\varphi^5}{5!} - \dots \\ &= \left( 1 - \frac{\varphi^2}{2!} + \frac{\varphi^4}{4!} \mp \dots \right) + i \cdot \left( \varphi - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^5}{5!} \mp \dots \right) \\ &= \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi) \end{aligned}$$

Die in Klammern stehenden Potenzreihen sind die *Mac Laurinschen Reihen* von  $\cos(\varphi)$  und  $\sin(\varphi)$ . Dies funktioniert analog für Gl. 8b:

$$\begin{aligned} e^{-i \cdot \varphi} &= 1 + \frac{(-i \cdot \varphi)^1}{1!} + \frac{(-i \cdot \varphi)^2}{2!} + \frac{(-i \cdot \varphi)^3}{3!} + \frac{(-i \cdot \varphi)^4}{4!} + \frac{(-i \cdot \varphi)^5}{5!} + \dots \\ &= 1 - i \cdot \varphi - \frac{\varphi^2}{2!} + i \cdot \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^4}{4!} - i \cdot \frac{\varphi^5}{5!} - \dots \\ &= \left( 1 - \frac{\varphi^2}{2!} + \frac{\varphi^4}{4!} \mp \dots \right) - i \cdot \left( \varphi - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^5}{5!} \mp \dots \right) \\ &= \cos(\varphi) - i \cdot \sin(\varphi) \end{aligned}$$

Somit erhalten wir schließlich durch Vergleichen von Gl. 8a mit Gl. 7:

$$Z = |Z| \cdot e^{i \cdot \arg(Z)} \quad (9)$$

Auch dies können wir uns in der Gaußschen Zahlenebene vorstellen; hier gibt uns Gl. 9 an, dass wir den Vektor  $Z$  darstellen können, wenn wir dessen Länge  $|Z|$  und den Winkel, den er mit der  $x$ -Achse einschließt, kennen. Wir nennen diese Art der Darstellung die **Polarform** der komplexen Zahl. Wir können diese Form und die eingangs eingeführte kartesische Form gemäß folgenden Zusammenhängen ineinander überführen:

**Kartesische in die Polarform**

$$\begin{aligned} |Z| &= \sqrt{\operatorname{Re}\{Z\}^2 + \operatorname{Im}\{Z\}^2} \\ \arg(Z) &= \begin{cases} \arccos\left(\frac{\operatorname{Re}(Z)}{|Z|}\right) & \text{für } \operatorname{Im}(Z) \geq 0 \\ 2 \cdot \pi - \arccos\left(\frac{\operatorname{Re}(Z)}{|Z|}\right) & \text{für } \operatorname{Im}(Z) < 0 \end{cases} \end{aligned}$$



### Nützlich zu wissen

$\arg(Z)$  kann auch durch  $\arcsin(\dots)$  oder  $\arctan(\dots)$  berechnet werden, aber mit  $\arccos(\dots)$  müssen wir erstens nicht großartig auf den Quadranten schauen, in dem die Zahl in der komplexen Zahlenebene liegt, und zweitens sind so normalerweise auch die Polarkoordinaten im  $\mathbb{R}^2$  definiert.

## Polarform in die Kartesische

$$\operatorname{Re}\{Z\} = |Z| \cdot \cos(\arg(Z))$$

$$\operatorname{Im}\{Z\} = |Z| \cdot \sin(\arg(Z))$$



### Rechnen mit komplexen Zahlen

Um unser Verständnis der komplexen Zahlen noch etwas zu vertiefen, wollen wir einige beispielhafte Berechnungen durchführen. Betrachten Sie hierfür die beiden komplexen Zahlen:

$$Z_1 = 2 + 2 \cdot i$$

$$Z_2 = 2 - 2 \cdot i$$

Wir wollen zunächst für jede dieser beiden Zahlen ihren Betrag sowie ihr Argument berechnen:

$$|Z_1| = \sqrt{(2^2 + 2^2)} = \sqrt{8}, \quad \arg(Z_1) = \arccos\left(\frac{2}{\sqrt{8}}\right) = 45^\circ = \frac{\pi}{4}$$

$$|Z_2| = \sqrt{(2^2 + (-2)^2)} = \sqrt{8}, \quad \arg(Z_2) = 2 \cdot \pi - \arccos\left(\frac{-2}{\sqrt{8}}\right) = \frac{7 \cdot \pi}{4}$$

Als nächstes wollen wir die beiden Zahlen miteinander verrechnen:

(i) Addition:  $Z_1 + Z_2 = 2 + 2 \cdot i + 2 - 2 \cdot i = 4$

(ii) Subtraktion:  $Z_1 - Z_2 = 2 + 2 \cdot i - (2 - 2 \cdot i) = 4 \cdot i$

Diese Ergebnisse erhalten wir auch direkt, wenn wir die jeweiligen Zahlenvektoren addieren, im Fall der Subtraktion eben den der Zahl  $-Z_2 = -2 + 2 \cdot i$  entsprechenden Vektor.

(iii) Multiplikation:  $Z_1 \cdot Z_2 = (2 + 2 \cdot i) \cdot (2 - 2 \cdot i)$   
 $= 2 \cdot 2 - 2 \cdot 2 \cdot i + 2 \cdot i \cdot 2 - 2 \cdot i \cdot 2 \cdot i = 4 + 4 = 8$

Dies entspricht aber gerade dem Betragsquadrat der beiden Zahlen, was ja auch einsichtig ist, wenn wir bedenken, dass  $Z_2$  die konjugiert komplexe Zahl von  $Z_1$  ist:  $Z_2 = Z_1^*$ .

(iv) Division:  $\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{(2+2 \cdot i)}{(2-2 \cdot i)} = \frac{[(2+2 \cdot i) \cdot (2+2 \cdot i)]}{[(2-2 \cdot i) \cdot (2+2 \cdot i)]} = \frac{[(2+2 \cdot i) \cdot (2+2 \cdot i)]}{8} = \frac{(2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 \cdot i + 2 \cdot i \cdot 2 + 2 \cdot i \cdot 2 \cdot i)}{8} = i$

Hier haben wir den Bruch mit der konjugiert komplexen Zahl des Nenners, in diesem Fall also  $Z_2^* = 2 + 2 \cdot i = Z_1$ , erweitert, um so die Division durch einen reellen Wert durchführen zu können, während die Multiplikation im Zähler des erweiterten Bruches einfach dem unter (iii) gezeigten Schema folgt. Unser Ergebnis  $i$  ist hierbei insofern ein Spezialfall, als dass wir für  $Z_1$  und  $Z_2$  zueinander konjugiert komplexe Zahlen verwendet haben, bei denen zudem jeweils die Beträge von Real- und Imaginärteil identisch sind.

Hier sei noch erwähnt, dass die Verrechnung komplexer  $e$ -Funktionen oft recht trivial ist, weil dazu bloß die komplexen Hochzahlen addiert werden müssen.

### 1.1.2 Periodisch veränderliche Größen als komplexe Funktionen der Zeit

Das Konzept einer komplexen Zahl erscheint auf den ersten Blick etwas befremdlich. Es erleichtert jedoch enorm die quantitative Beschreibung speziell zeitlich periodischer Phänomene. Wir schauen uns dazu zwei Beispiele an: die Beziehung zwischen Wechselstromspannung und der zugehörigen Stromstärke und die Beziehung zwischen einer zeitlich periodischen Kraft und der aus dieser resultierenden Deformation eines sogenannten viskoelastischen Körpers.<sup>2</sup>

Eine komplexe Größe, welche sich zeitlich periodisch ändert, wird mathematisch entsprechend Gl. 10 wie folgt beschrieben:

$$Z(t) = |Z| \cdot e^{i\omega t} \quad (10)$$

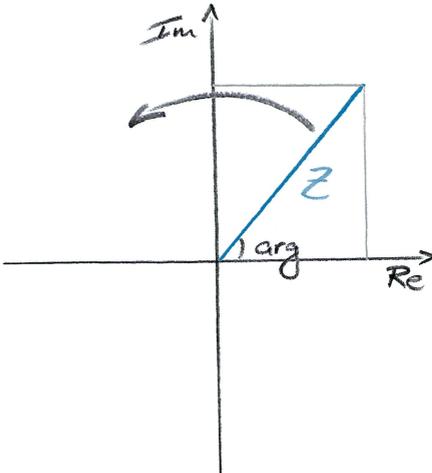
Hierbei ist  $\omega$  die sogenannte **Winkelgeschwindigkeit**, die direkt mit der Frequenz  $\nu$  über  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu$  zusammenhängt. Um eine anschauliche Bedeutung von Gl. 10 zu bekommen, betrachten wir analog zu Gl. 7 die Formulierung der komplexen Zahl in der Form:

$$Z = |Z| \cdot (\cos(\omega \cdot t) + i \cdot \sin(\omega \cdot t)) \quad (11)$$

Gemäß dieser Gleichung liegt für  $t = 0$  unser Vektor der komplexen Zahl  $Z$  auf der Realteil-Achse,  $\arg(Z) = 0$ . Für  $t = \frac{\pi}{\omega}$  ergibt sich hingegen ein Argument von  $\omega \cdot t = \frac{\pi}{2}$ , was einem Winkel von  $90^\circ$  entspricht, d. h. der Vektor  $Z$  liegt dann auf der Imaginärteil-Achse. Schreiten wir weiter in der Zeit voran, so wandert unser komplexer Zahlenvektor weiter gegen den Urzeigersinn um den Ursprung der komplexen Zahlenebene, bis er für  $t = \frac{2\pi}{\omega}$  schließlich einen kompletten Umlauf vollzogen hat und wieder auf der Realteil-Achse liegt. Wir sehen also, dass eine zeitlich periodische komplexe Größe als Drehung (oder fachlich korrekt ausgedrückt: *Präzession*) eines Zahlenvektors um den Ursprung gegen den Uhrzeigersinn mit der Frequenz  $\nu$  verstanden werden kann, wobei sich der Betrag der komplexen Zahl nicht ändert, sondern lediglich die Anteile des Realteils und Imaginärteils. Dies ist in Abb. 1.2 skizziert.

---

<sup>2</sup> Das ist ein Körper, der sich weder rein wie ein Festkörper noch rein wie eine Flüssigkeit verhält, sondern hingegen Charakteristik von beidem hat. Wir finden dies bei vielen Polymermaterialien. Diese bestehen aus sehr großen (kettenförmigen) Molekülen, die viel Zeit brauchen um sich zu bewegen. Üben wir auf ein solches Material eine Kraft aus, so haben die Polymermoleküle darin zuerst nicht genug Zeit dieser Belastung auszuweichen, und wir spüren eine elastische Antwort wie bei einem Festkörper. Geben wir dem Material jedoch länger Zeit, so werden sich die Polymermoleküle bewegen und umorientieren, und die Antwort nimmt mehr den Charakter einer fließenden Flüssigkeit an.



**Abb. 1.2:** Darstellung einer zeitlich periodischen komplexen Zahl. Da sich das Argument in diesem Fall periodisch mit der Zeit ändert, präzediert der Zahlenvektor der komplexen Zahl gegen den Uhrzeigersinn um den Ursprung.



In diesem Kontext ist wichtig zu notieren, dass in der Physik zeitlich periodische Größen oftmals nicht als einfache Sinus- oder Cosinusfunktionen, sondern häufig als komplexe Exponentialfunktionen entsprechend Gl. 10 dargestellt werden. Verwenden wir das Konzept der konjugiert komplexen Zahl  $Z^*$  (s. Gl. 4), so ergibt sich jedoch der folgende recht einfache Zusammenhang zwischen den komplexen  $e$ -Funktionen und der reellen Cosinusfunktion:

$$\begin{aligned}
 Z + Z^* &= |Z| \cdot e^{i\omega t} + |Z| \cdot e^{-i\omega t} \\
 &= |Z| \cdot (\cos(\omega \cdot t) + i \cdot \sin(\omega \cdot t)) + |Z| \cdot (\cos(\omega \cdot t) - i \cdot \sin(\omega \cdot t)) \quad (12) \\
 &= 2 \cdot |Z| \cdot \cos(\omega \cdot t)
 \end{aligned}$$

Gl. 12 lässt sich auch gut im Kontext von Abb. 1.2 interpretieren: Während die komplexe Zahl  $Z$  in Vektordarstellung gegen den Uhrzeigersinn mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  um den Ursprung präzediert, würde deren konjugiert komplexe Zahl  $Z^*$  entsprechend mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit im Uhrzeigersinn präzedieren. Für  $t = 0$  liegen beide Vektoren auf der Realteil-Achse. Addieren wir nun diese zeitlich periodischen aber gegenläufigen Vektoren von  $Z$  und  $Z^*$ , so heben sich die jeweiligen Imaginärteile stets auf, und wir finden einen Realteil, der sich periodisch von  $A$  über  $0$  nach  $-A$  und zurück verändert: dies entspricht aber gerade der reellen Cosinusfunktion.

### 1.1.3 Anwendungen komplexer $e$ -Funktionen: Wechselstromkreis und Viskoelastizität

Wir wollen uns nun zur Illustration des bisher Geschilderten zunächst den Verhältnissen in **Wechselstromkreisen** zuwenden: hierzu setzen wir die Stromstärke als komplexe periodische Exponentialfunktion an:

$$I = I_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (13)$$

$I_0$  ist hier die sogenannte Amplitude der Wechselstromstärke, diese entspricht der maximalen Stromstärke. Als nächstes formulieren wir das Ohmsche Gesetz ganz allgemein über komplexe Größen, d. h. eine zeitlich periodische komplexe Spannung  $U$  und Stromstärke  $I$ , und einen zeitlich konstanten komplexen Widerstand  $R$ :<sup>3</sup>

$$U = R \cdot I = |R| \cdot e^{i\arg(R)} \cdot I_0 \cdot e^{i\omega t} = |R| \cdot e^{i(\arg(R)+\omega t)} \cdot I_0 \quad (14)$$

Die beiden komplexen Zahlen  $R$  und  $I$  können dann, entsprechend den Rechenregeln für Potenzfunktionen, mathematisch sehr einfach multipliziert werden, indem wir lediglich die jeweiligen Hochzahlen oder Argumente addieren. Hieran erkennen wir den großen Vorteil der Darstellung periodischer Größen als komplexe Exponentialfunktion: es ist hiermit viel einfacher, mehrere solcher Funktionen miteinander zu verrechnen als es mit reellen Sinus- und Cosinustermen der Fall wäre.

Gemäß dem, was wir soeben über komplexe periodische Funktionen gelernt haben, entspricht die Wechselspannung einem mit derselben Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  wie die Stromstärke um den Ursprung gegen den Uhrzeigersinn präzedierenden Vektor. Allerdings eilt dieser Vektor dem der Stromstärke um den Winkel  $\arg(R)$  voraus: es wird hier auch von der sogenannten **Phasenverschiebung** zwischen Stromstärke und Wechselspannung gesprochen. Handelt es sich nun bei dem Widerstand um einen reinen sogenannten Ohmschen Widerstand, so gilt  $\arg(R) = 0$ , und die Vektoren für Stromstärke und Wechselspannung liegen jederzeit perfekt übereinander: sie sind in Phase. Finden sich hingegen andere Bauteile wie Spulen oder Kondensatoren im Wechselstromkreis, was im Allgemeinen der Fall sein wird, so ist  $\arg(R)$  verschieden von null, und Stromstärke und Wechselspannung sind außer Phase.

Als zweites Beispiel wollen wir hier noch das Verhalten sogenannter **viskoelastischer Materialien** im Kontext komplexer Zahlen und komplexer periodischer Funktionen diskutieren. Derartige Materialien spielen in unserem Alltag eine prominente Rolle, etwa als Tapetenkleister, Zahnpasta, Ketchup oder Cremes. Die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials lassen sich quantitativ mittels sogenannter mechanischer Spektroskopie untersuchen: hierbei wird eine Probe einer periodischen Defor-

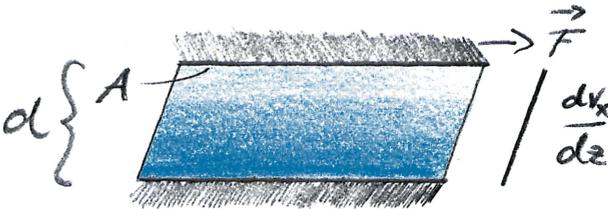
---

<sup>3</sup> Das Argument unseres komplexen Widerstandes hängt im konkreten Fall davon ab, aus welchen elektronischen Elementen dieser zusammengesetzt ist.

mation unterworfen und die hierfür benötigte Kraft wird gemessen. Handelt es sich bei der Probe um einen elastischen Festkörper, so sind die periodische Deformation und die periodische Kraft gemäß dem Hookeschen Gesetz,  $F = k \cdot x$  (mit  $F$  der Kraft,  $x$  der resultierenden Auslenkung, und  $k$  der Federkonstante) stets in Phase. Wir können diese Gleichung auch auf die Querschnittsfläche des Materials sowie auf seine natürliche Länge ohne Deformation normieren und erhalten dann die Form  $\frac{F}{A} = E \cdot \frac{x}{x_0}$ ; die Proportionalitätskonstante in dieser Form der Gleichung nennen wir **Elastizitätsmodul** – eine wichtige Materialkenngröße. Für eine fluide Probe hingegen gilt die Newtonsche Gleichung der Viskosität:

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{dv_x}{dz} = \eta \cdot \frac{v_x}{d} = \frac{\eta}{d} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (15)$$

Hierbei ist  $A$  die Fläche einer dünnen Schicht der flüssigen Probe (mit Schichtdicke  $d$ ) zwischen zwei Platten, welche in  $x$ -Richtung durch Bewegung der oberen Platte geschert wird. Abbildung 1.3 zeigt dies. Da der Flüssigkeitsfilm oben und unten an den Platten durch Adhäsionskräfte anhaftet, ist der obere Teil des Films in Bewegung, denn er wird von der Bewegung der oberen Platte mitgerissen, der untere hingegen in Ruhe, denn er haftet an der ruhenden unteren Platte. Dadurch ergibt sich senkrecht zur Scher-Richtung quer durch den Flüssigkeitsfilm ein Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{dv_x}{dz}$ , dessen Ausmaß proportional zur angreifenden Kraft in  $x$ -Richtung ist. Die Proportionalitätskonstante  $\eta$  nennen wir **Viskosität**; sie ist ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit; es wird in diesem Zusammenhang auch von „Innerer Reibung“ gesprochen.



**Abb. 1.3:** Darstellung des Geschwindigkeitsgefälles in einer dünnen Flüssigkeitsschicht unter Scherung.

Jetzt stellen wir uns vor, die Scherung erfolge periodisch, immer nach links und rechts im Wechsel. Nehmen wir für diese Art der Deformation  $x(t)$  eine Sinusfunktion an,  $x(t) = x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$ , so ergibt sich entsprechend für die periodische Kraft nach Gl. 15 die Ableitung davon, also eine Cosinusfunktion,  $F(t) = F_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$ . Somit sind die periodische Auslenkung und die diese erzeugende periodische Kraft um einen Phasenwinkel von  $90^\circ$  gegeneinander verschoben.

Viskoelastische Materialien sind nun weder ideale Hookesche Festkörper noch ideale Newtonsche Flüssigkeiten und weisen daher zwischen der deformierenden Kraft und der aus dieser Kraft resultierenden Auslenkung Phasenverschiebungen zwischen diesen beiden Extremen, d. h. zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  auf, je nachdem ob sie sich

mehr wie ein Festkörper oder mehr wie eine Flüssigkeit verhalten. Entsprechend ist es zweckmäßig, einen sogenannten **komplexen Elastizitätsmodul**  $E^*$  einzuführen, bei dem der Realteil dem elastischen und der Imaginärteil dem viskosen Anteil entspricht:

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (16)$$

Dieser komplexe Elastizitätsmodul lässt sich wie jede komplexe Zahl auch über seinen Betrag und sein Argument formulieren:

$$E^* = |E| \cdot e^{i \cdot \arg(E^*)} \quad (17a)$$

$$\text{mit } |E| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (17b)$$

Das Argument von  $E^*$  wird auch als **Verlustwinkel**  $\delta$  bezeichnet; es ist gegeben durch:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (18)$$

Betrachten wir beispielsweise eine Probe mit gleichem viskosem und elastischem Anteil am mechanischen Verhalten, d. h.  $E'' = E'$ , so ergibt sich entsprechend Gl. 18 ein Verlustwinkel von  $45^\circ$ . Generell gilt, dass je größer  $E''$  relativ zu  $E'$  ist, d. h. je größer der Verlustwinkel ist, desto mehr geht von der aufgewendeten Deformationsarbeit verloren: daher wird  $E''$  auch als **Verlustmodul** und  $E'$  als **Speichermodul** bezeichnet.  $E''$  gibt an wieviel Deformationsarbeit durch Fließen verloren geht,  $E'$  gibt an wieviel Deformationsarbeit im Material gespeichert wird und bei Rücknahme der von außen angreifenden Kraft zurückgewonnen werden kann (wie beim Zurückschnappen einer gespannten Feder beim Loslassen).

Allgemein können wir in Anlehnung an das Hookesche Gesetz für unser periodisches Deformationsexperiment nun schreiben:

$$F(t) = E^* \cdot x(t) \quad (19)$$

Setzen wir die periodische Deformation  $x(t)$  wiederum als komplexe Exponentialfunktion an

$$x(t) = x_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad (20)$$

so erhalten wir entsprechend für die Kraft:

$$F(t) = E^* \cdot x(t) = |E| \cdot e^{i \cdot \delta} \cdot x_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} = |E| \cdot x_0 \cdot e^{i \cdot (\omega \cdot t + \delta)} \quad (21)$$

Wir erkennen daran, analog zur mathematischen Behandlung des Wechselstromkreises, wie sich die Phasenverschiebung zwischen unseren beiden periodischen Funktionen  $x(t)$  und  $F(t)$  einfach aus dem Argument eines komplexen Elastizitätsmoduls  $E^*$

(bzw. eines komplexen elektrischen Widerstands  $R$  für  $I(t)$  und  $U(t)$ , s. Gl. 14) ergibt, und vor allem wie nur einfache Grundrechenarten, in diesem Fall das Addieren der Hochzahlen der jeweiligen Exponentialfunktionen, zum Ergebnis führen.

Stellen wir uns abschließend vor, wir würden unser Experiment zur mechanischen Spektroskopie ohne komplexe Zahlen mathematisch beschreiben wollen. In diesem Fall würden wir die Deformation durch eine Cosinusfunktion ansetzen, d. h.:

$$x(t) = x_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (22)$$

$E'$  liefert wiederum den Anteil der Kraft in Phase zur Deformation, d. h. es gilt:

$$F'(t) = E' \cdot x(t) = E' \cdot x_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (23)$$

$E''$  hingegen liefert den Anteil, der um  $90^\circ$  phasenverschoben ist, d. h.:

$$F''(t) = \frac{E''}{\omega} \cdot \frac{dx(t)}{dt} = -E'' \cdot x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (24)$$

Somit ergibt sich für die gesamte Kraft  $F(t)$ :

$$F(t) = F'(t) + F''(t) = E' \cdot x_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) - E'' \cdot x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (25)$$

Wenn wir hier jetzt weiterrechnen wollen, so müssen wir sogenannte Additionstheoreme verwenden, die für Summen und Differenzen von Sinus- und Cosinusfunktionen gelten. Hier wird es dann schnell unanschaulich und auch schwer nachvollziehbar, wie die Mathematik dahinter genau zustande kommt. Wir erkennen damit, wieviel einfacher unsere mathematische Behandlung der mechanischen Spektroskopie und vor allem die Interpretation des Ergebnisses für  $F(t)$  entsprechend Gleichungen 19–21 ist. Hier mussten wir einfach nur Hochzahlen von  $e$ -Termen addieren, was einfach und gut mathematisch nachvollziehbar ist. Natürlich sind die Ergebnisse von Gl. 25 und Gl. 21 gleichwertig, d. h. wir erhalten aus Gl. 25 durch einige weitere (nicht ganz triviale) Umformungen letztlich den folgenden Ausdruck für die periodische Kraft:

$$F(t) = |E| \cdot x_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) \quad (26)$$

Lassen wir uns aber erstmal auf das Gebiet der komplexen Zahlen ein, so ist, wie wir anhand der Beispiele sehen konnten, die mathematische Behandlung von periodischen Größen, welche gegeneinander phasenverschoben sind, viel eleganter und einfacher als unter Verwendung der trigonometrischen Funktionen. Dies wird uns auch bei der mathematischen Behandlung der optischen Spektroskopie helfen, bei der es sich auch um Zusammenhänge zwischen zeitlich periodischen Größen handelt: dem elektrischen Feldvektor des Lichts und dem aus der Wechselwirkung des Lichts mit Materie resultierenden zeitlich oszillierenden Dipolmoment.

## 1.2 Gruppentheorie

Wir haben im ersten Teil dieser Buch-Reihe, im Themengebiet Thermodynamik, vor allem ein bestimmtes mathematisches Werkzeug verwendet: Funktionen. Durch eine Funktion wird im einfachsten Fall eine eindimensionale Eingangs-Zahl  $x$  auf eine eindimensionale Ergebnis-Zahl  $y$  abgebildet; wir sprechen daher bei Funktionen auch von Abbildungen. So etwas gibt es auch für mehrdimensionale Größen, d. h. für Vektoren. Verrechnen wir einen Vektor  $\vec{x}$  mit einer Matrix  $A$ , so ergibt sich dadurch ein Ergebnisvektor  $\vec{y} = A \cdot \vec{x}$ . Auch hier wird also eine Eingangs-Größe auf eine Ergebnis-Größe abgebildet, d. h. auch hier liegt eine Abbildung vor. Die Matrix, die dies vornimmt, ist hier also ein Analogon zu einer Funktion. Im Gebiet der Quantenmechanik haben wir es ganz besonders mit eben solchen mehrdimensionalen Größen und Abbildungen zu tun. Und hier können wir einen besonderen Umstand ausnutzen: oftmals liegt bei den Problemen die wir behandeln, wie etwa den Atom- und Molekülorbitalen, ein hohes Maß an **Symmetrie** vor. Dadurch wird die Mathematik oft einfach, etwa dadurch, dass in Abbildungs-Matrizen viele Einträge null werden und dass dadurch beim Abbilden oft immer gleiche Grundmuster auftreten. Wir können uns damit das Rechnen leicht machen und die Matrizenrechnung abkürzen durch eine Handvoll praktischer Sätze von „Designregeln“ beim Abbilden, die wir in einer sogenannten **Charaktertafel** festhalten; dies tun wir im Gebiet der Gruppentheorie.

In der Mathematik besteht eine sogenannte **Gruppe** aus Symmetrien eines Objekts zusammen mit Verknüpfungen, die durch das Hintereinanderausführen dieser Symmetrien gegeben sind. So bilden beispielsweise alle Arten von Drehung eines regelmäßigen  $n$ -Ecks in der Ebene, durch die es jeweils auf sich selbst abgebildet wird, eine Gruppe mit  $n$  Elementen. Um dieses Konzept ganz allgemein zu fassen, hat sich eine sehr grundlegende Definition herausgebildet. Diese basiert auf einer Reihe von Axiomen (Grundbedingungen) die erfüllt sein müssen damit wir bei einer Menge von Elementen von einer Gruppe im mathematischen Sinne sprechen können. Demnach ist eine Gruppe in der Mathematik gegeben durch eine *Menge von Elementen* zusammen mit einer *inneren Verknüpfung*, durch die jedem geordneten Paar von Elementen eindeutig ein weiteres Element dieser Menge als Resultat zugeordnet wird. Oder anders ausgedrückt: Eine Gruppe besteht aus einer Menge von abstrakten Dingen oder Symbolen (das können beispielsweise Zahlen sein, oder auch geometrische Figuren wie die oben genannten  $n$ -Ecke) und einer „Rechenvorschrift“ (Verknüpfung), die angibt, wie mit diesen Dingen umzugehen ist (das kann beispielsweise eine Operation wie Addieren oder Multiplizieren sein, oder auch das oben angesprochene Drehen in der Ebene). Hierbei muss für diese Verknüpfungen das Assoziativgesetz gelten und es muss ein sogenanntes neutrales Element in der Menge geben, d. h. eines, bei dem jedes andere Element aus der Menge wieder sich selbst ergibt wenn es mit dem neu-

tralen Element verknüpft wird.<sup>4</sup> Überdies muss es zu jedem Element ein inverses geben, d. h. eines, bei dem jedes Element aus der Menge das neutrale Element ergibt wenn es mit seinem inversen Element verknüpft wird.<sup>5</sup> So bildet zum Beispiel die Menge der ganzen Zahlen zusammen mit der Verknüpfungsart Addition sowie die Menge der rationalen Zahlen zusammen mit der Verknüpfungsart Multiplikation jeweils eine Gruppe: hier lassen sich immer zwei Elemente (d. h. zwei Zahlen) durch Addition bzw. durch Multiplikation verknüpfen, wobei stets wieder eine Zahl, d. h. wieder ein Element der Gruppe entsteht. Dabei gilt das Assoziativgesetz, und es gibt ein neutrales Element (die Zahl 0 für das Addieren und die Zahl 1 für das Multiplizieren) sowie ein inverses Element zu jedem Element (im Fall des Addierens ist dies das jeweilige negative Gegenstück jeder Zahl; im Fall des Multiplizierens ist dies der jeweilige Kehrwert jeder Zahl). Über ähnliche Sätze von Bedingungen werden in der Mathematik neben Gruppen auch andere Strukturen definiert, die sich beispielsweise Halbgruppe, Ring, Körper oder Raum nennen.

In diesem Kapitel wollen wir uns dieses Konzept für chemische Moleküle erarbeiten. Wir führen zunächst **Symmetrioperationen** an einfachen Molekülen und deren Matrizen-Schreibweise ein, und wir bestimmen den Charakter der jeweiligen Operations-Matrix anhand vergleichsweise einfacher Überlegungen („Atome am Platz bzw. Platzwechsel von Atomen“). Dies führt uns direkt zur sogenannten reduzierten Darstellung von Symmetriegruppen, die wir an einem Beispiel, der sogenannten Gruppe  $C_{2v}$ , erörtern. Um nun das Konzept der Gruppentheorie auf optische Spektroskopie anwenden zu können, benötigen wir dann die gerade genannte Charaktertafel, welche die irreduziblen Darstellungen enthält. Während sich die **reduzible Darstellung** auf die Gesamtheit des Moleküls mit seinen  $3 \cdot N$  Freiheitsgraden ( $N$  = Anzahl der Atome) bezieht, lässt sich den irreduziblen Darstellungen die Symmetrie einzelner Freiheitsgrade wie Translation oder Rotation zuordnen. Durch Bilanzierung mit der reduzierten Darstellung gelangen wir schließlich zur Symmetrie der Schwingungsfreiheitsgrade und können damit bestimmen, ob diese beispielsweise durch Absorption von infrarotem Licht angeregt werden können.

### 1.2.1 Matrizendarstellung von Symmetrioperationen: Beispiel Wassermolekül

Betrachten wir beispielsweise das Wassermolekül (Abb. 1.4) als einfachsten Vertreter der sogenannten Symmetriegruppe (oder Punktgruppe)  $C_{2v}$ . Hierzu definieren wir uns zunächst die Orientierung eines isolierten  $H_2O$ -Moleküls im kartesischen Koordinatensystem entsprechend Abb. 1.4.

<sup>4</sup> Anders gesagt: ein neutrales Element ist eines, das beim Verknüpfen mit anderen Elementen „nichts bewirkt“.

<sup>5</sup> Anders gesagt: ein inverses Element ist sozusagen ein „Spiegelbild“ zu jedem Element.

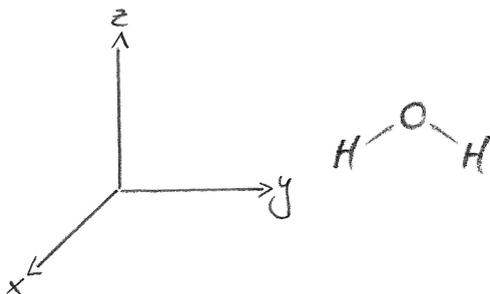


Abb. 1.4: Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül im kartesischen Koordinatensystem.

Unter einer **Symmetrioperation** verstehen wir nun Vorgänge wie Drehungen oder Spiegelungen, welche das Molekül in seiner Gestalt und Position nicht verändern. Für unser  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül wäre dies beispielsweise eine Drehung um die z-Achse im Sauerstoffatom um einen Drehwinkel von  $180^\circ$ , wie in Abb. 1.5 gezeigt. Eine derartige Drehung wird in der Gruppentheorie auch als  $C_2$ -Symmetrie bezeichnet, wobei die 2 für den Bruchteil der kompletten Drehung steht, d. h.  $\frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$ .

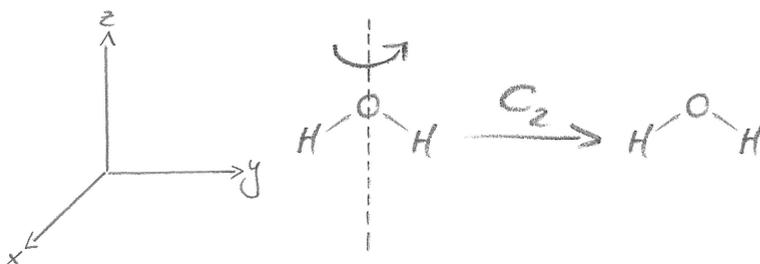


Abb. 1.5: Drehung des Wassermoleküls um seine Hauptsymmetrieachse um  $180^\circ$  ( $C_2$ ).

Um eine Symmetrioperation wie die gezeigte Drehung nun quantitativ als Matrix (d. h. in diesem Fall als quadratisches Feld mit  $9 \cdot 9$  Einträgen) darstellen zu können,<sup>6</sup> führen wir für die Atomkoordinaten des Wassermoleküls die folgende Vektorschreibweise ein:

$$(\text{H}_{1,x}, \text{H}_{1,y}, \text{H}_{1,z}, \text{O}_x, \text{O}_y, \text{O}_z, \text{H}_{2,x}, \text{H}_{2,y}, \text{H}_{2,z}) = (q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, q_7, q_8, q_9) \quad (27)$$

D. h.  $q_8$  entspricht beispielsweise dem y-Positionsvektor des rechten Wasserstoffatoms vor der Drehung. Als nächstes lässt sich durch Anschauung überlegen, wie sich die

<sup>6</sup> ... aber keine Angst: wir werden hiervon später nur die Diagonale (9 Ziffern) oder präziser sogar nur die Summe der Diagonalelemente (= Charakter der Matrix) benötigen.

jeweiligen Positionsvektoren durch die Drehung verändern. Wir erhalten folgenden Zusammenhang:

$$(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, q_7, q_8, q_9) \rightarrow (-q_7, -q_8, q_9, -q_4, -q_5, q_6, -q_1, -q_2, q_3) \quad (28)$$

Betrachten Sie zur Erläuterung von Gl. 28 beispielsweise den  $y$ -Vektor des linken H-Atoms. Nach der  $180^\circ$  Drehung ist dieser zum rechten H-Atom gewandert und zeigt statt nach vorne nach hinten, d. h. mathematisch ausgedrückt: aus  $q_2$  wird  $-q_8$ . Der einzige unveränderte Positionsvektor ist der  $z$ -Vektor des Sauerstoffatoms,  $q_6$ .

Um ganz grundsätzlich einen Vektor in einen anderen zu überführen, wird dieser in der Mathematik mit einer sogenannten **Transformationsmatrix** multipliziert:

$$\vec{q}' = \Gamma \cdot \vec{q} \quad (29)$$

Im Fall der  $C_2$ -Drehung unseres Wassermoleküls sieht diese Transformationsmatrix wie folgt aus:

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (30)$$

Über die Regeln der Matrizen-Rechnung lässt sich bestätigen, dass die in Gl. 30 gezeigte Transformationsmatrix die Abbildung aus Gl. 28 erfüllt. Dies wollen wir beispielhaft für den ersten Eintrag des transformierten Vektors,  $q_1'$ , zeigen:

$$q_1' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ q_5 \\ q_6 \\ q_7 \\ q_8 \\ q_9 \end{pmatrix} = -q_7 \quad (31)$$

Uns kommt es letztlich aber gar nicht auf die gesamte Matrix an, sondern lediglich auf deren **Spur** oder **Diagonalelemente**. Diese Spur ergibt sich aus sehr einfachen Überlegungen, da sie für diejenigen Positionsvektoren, welche nicht nur ihre Orientierung sondern auch ihre Lage im Raum verändern, als wichtige Merkregel eine 0 enthalten muss. So verändern die Wasserstoffatome und damit deren zugehörige Positionsvektoren nach der 180°-Drehung sämtlich ihre Lage im Raum, und wir erhalten für die ersten und die letzten drei Einträge der Spur, wie in Gl. 29 gezeigt, jeweils den Wert 0. Lediglich das Sauerstoffatom verbleibt am Platz, allerdings ändern dessen  $x$ - und  $y$ -Positionsvektoren ihre Orientierung jeweils von + nach –, während der  $z$ -Vektor unverändert bleibt: entsprechend erhalten wir in der Diagonale der Transformationsmatrix an den Positionen 4 bis 6 die Zahlen  $-1$ ,  $-1$  und  $1$ . Letztlich benötigen wir nur den Charakter der Matrix, d. h. die Summe der Diagonalelemente; hierfür ergibt sich  $-1$ .

Um unsere Überlegungen zur Symmetrie des gesamten Moleküls zu komplettieren, müssen wir noch weitere Symmetrioperationen hinzuziehen: Für die Vollständigkeit benötigen wir ein sogenanntes neutrales Element (analog zu den Grundrechenarten: 0 für Addition und Subtraktion bzw. 1 für Multiplikation und Division), im Fall der Symmetrioperationen ist das einfach eine Drehung um 360° („copy–paste“). Diese Symmetrioperation wird als  $E$  bezeichnet, die zugehörige Transformationsmatrix enthält in der Spur nur die Ziffer 1, da alle Atome am Platz bleiben und in ihrer Vektororientierung unverändert vorliegen. Somit ergibt sich im Fall von  $\text{H}_2\text{O}$  ein Charakter von 9.

Schließlich weist das Wasser, welches zur Punktgruppe  $C_{2v}$  zählt, auch noch zwei vertikale Spiegelebenen auf: eine liegt in der  $yz$ -Ebene (das ist die Molekülebene) und die zugehörige Spiegelung wird entsprechend als  $\sigma_v(yz)$  bezeichnet, die andere liegt senkrecht dazu in der  $xz$ -Ebene und verläuft durch das zentrale Sauerstoffatom, sodass die Bezeichnung der zugehörigen Symmetrioperation  $\sigma_v(xz)$  lautet. Für die Symmetrioperation  $\sigma_v(yz)$  verbleiben alle Atome an ihrem Platz und es ändern sich jeweils die zugehörigen  $x$ -Vektoren von + nach –. Entsprechend erhalten wir für den Charakter der zugehörigen Transformationsmatrix die Zahl  $3 \cdot (-1 + 1 + 1) = 3$ . Für die Symmetrioperation  $\sigma_v(xz)$  verbleibt hingegen nur das Sauerstoffatom an seinem Platz, und diesmal ändert sich dessen  $y$ -Positionsvektor von + nach –: entsprechend ergibt sich für den Charakter die Zahl  $1 \cdot (1 - 1 + 1) = 1$ .

Zusammengefasst lässt sich die Symmetrie des gesamten Wassermoleküls, welche auch als **reduzible Darstellung** bezeichnet wird, in Tab. 1.1 wiedergeben:

**Tab. 1.1:** Reduzible Darstellung der Gesamtsymmetrie des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, welches zur Punktgruppe  $C_{2v}$  zählt. Die Zahlen in der Tabelle entsprechen den Charakteren der jeweiligen Transformationsmatrizen.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma$	9	-1	1	3

## 1.2.2 Charaktertafel und irreduzible Darstellungen

Um nun zu untersuchen, inwieweit Schwingungen in der optischen Spektroskopie sichtbar sind, benötigen wir zunächst die Symmetrien der molekularen Freiheitsgrade wie Translation und Rotation. Dieser Umweg ist nötig, da sich die Symmetrien der Schwingungsmoden eines Moleküls, im Gegensatz zu denen von Translation und Rotation, nicht ohne weiteres direkt ableiten lassen.

Die Symmetrie der molekularen Freiheitsgrade findet sich in der sogenannten **Charaktertafel**, welche die **irreduziblen Darstellungen**, quasi den Basissatz, einer Symmetriegruppe enthält. Für unsere hier exemplarisch betrachtete Symmetriegruppe  $C_{2v}$  ist diese Charaktertafel in Tab. 1.2 wiedergegeben.

**Tab. 1.2:** Charaktertafel und irreduzible Darstellung der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Die Zahlen in der Tabelle entsprechen den Charakteren der jeweiligen Transformationsmatrizen. Die letzte Tabellenspalte listet jeweils Beispiele für irreduzible Darstellungen in Form von Translationen, Rotationen und Tensorkomponenten.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z, xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x, yz$

Analog zur reduzierten Darstellung, s. Tab. 1.1, finden wir in der Titelzeile unsere vier **Symmetrieeoperationen** wieder: Identität  $E$ , 180°-Drehung um die Hauptsymmetrieachse  $C_2$ , und die beiden vertikalen Spiegelebenen  $\sigma_v(xz)$  und  $\sigma_v(yz)$ . In der linken Spalte befinden sich die **irreduziblen Symmetrieklassen** mit den Buchstaben  $A$  und  $B$ : diese Buchstaben weisen darauf hin, dass es sich jeweils um eindimensionale Objekte handelt; entsprechend stellen die Transformationsmatrizen in der irreduziblen Darstellung auch jeweils nur einfache Zahlen dar (Matrix der Dimension 1).

Die Zahlen in der Tabelle entsprechen wiederum den **Charakteren der Matrizen**, oder in diesem speziellen Fall den Matrizen selbst. Betrachten wir zur Illustration zunächst die einfachste Symmetrieklasse  $A_1$ . Hier suchen wir ein beliebiges eindimensionales Objekt, welches sich unter allen vier Symmetrieeoperationen unverändert zeigt: ein mögliches Beispiel wäre ein Vektor in  $z$ -Richtung, der am Schwerpunkt des Moleküls ansetzt, oder eine beliebige Zahl (z.B. Betragsquadrat eines Vektors). Wir sehen nun, wie wir die rechte Spalte der Charaktertafel zu verstehen haben: dort steht das Symbol  $z$ , welches zunächst einem beliebigen Vektor in  $z$ -Richtung entspricht, konkret aber hier auch als Translationsfreiheitsgrad des Moleküls in  $z$ -Richtung verstanden werden kann. Betrachten wir als nächstes die Symmetrieklasse  $B_1$ : der Buchstabe  $B$  verweist hier auf ein eindimensionales Objekt, welches bei Anwendung der 180°-Drehung seine Orientierung von + nach - ändert, während  $A$  bedeutet, dass bei 180°-Drehung

keine Veränderung erfolgt. Dies ist auch ersichtlich anhand der jeweiligen Charaktere der Transformationsmatrizen, welche in der Spalte unter  $C_2$  stehen: im Fall von  $A$  ist dies immer eine 1, im Fall von  $B$  hingegen eine  $-1$ . Ein mögliches Beispiel für  $B_2$  wäre nun  $x$ , d. h. eine Translation des Gesamtmoleküls in  $x$ -Richtung.  $B_1$  und  $B_2$  sind beides eindimensionale Objekte, welche sich bei der  $180^\circ$ -Drehung verändern, aber bei der Spiegelung an den vertikalen Spiegelebenen jeweils unterschiedlich verhalten. Entsprechend zählt unser letzter verbleibender Translationsfreiheitsgrad, die Verschiebung in  $y$ -Richtung, zur Klasse  $B_2$ .

Sind die Symmetrieklassen von  $x$ ,  $y$  und  $z$  festgelegt, was im Allgemeinen durch einfache Überlegungen möglich ist, so lassen sich die Symmetrieklassen für Ausdrücke des Typs  $xx$ ,  $xy$  oder  $xz$  einfach bestimmen: wir müssen lediglich die entsprechenden Charaktere für jede einzelne Symmetrieoperation multiplizieren und dann das Ergebnis mit den irreduziblen Darstellungen vergleichen. So ergibt sich beispielsweise für  $xy$  die Zahlenreihe  $1 \cdot 1$ ,  $(-1) \cdot (-1)$ ,  $1 \cdot (-1)$ ,  $(-1) \cdot 1 = 1$ ,  $1$ ,  $-1$ ,  $-1$  und somit die Symmetrieklasse  $A_2$ , und in der Tat finden wir den Ausdruck  $xy$  in der rechten Spalte bei  $A_2$  wieder. Wozu wir diese Terme des Typs  $xx$ ,  $xy$  oder  $xz$  benötigen, werden wir später verstehen, wenn wir die Lehreinheit zur Raman-Streuung besprochen haben.

Schließlich benötigen wir noch die Symmetrieklassen der **drei Rotationsfreiheitsgrade**: für diese entspricht ein Charakter von  $-1$  einer Änderung des Drehsinns. Betrachten Sie beispielsweise eine Uhr mit Zeigern, die Sie horizontal halten, in einem vertikalen Spiegel, so läuft diese gegen den Uhrzeigersinn, und entsprechend können wir die Drehung um die  $z$ -Achse der Symmetrieklasse  $A_2$  zuordnen. Halten Sie die Uhr hingegen vertikal und einmal in  $x$ -Richtung (d. h. sie betrachten eine Rotation um die  $y$ -Achse), und einmal in  $y$ -Richtung (jetzt betrachten Sie die Rotation um die  $x$ -Achse), so können Sie mit etwas räumlichem Vorstellungsvermögen erkennen, bei welchen Symmetrieoperationen sich der Drehsinn umkehrt. Entsprechend ergeben sich die in der rechten Spalte der Charaktertafel angegebenen Einträge für die 3 Rotationsfreiheitsgrade  $R_z$ ,  $R_x$  und  $R_y$  bei den jeweiligen Symmetrieklassen.

### 1.2.3 Bestimmung der Symmetrie von Molekülschwingungen

Wie gelangen wir nun zu den Symmetrieklassen der Schwingungen, die uns aus Sicht der Spektroskopie an dieser Stelle interessieren? Hierzu müssen wir zunächst die reduzible Darstellung als Summe der irreduziblen Darstellungen formulieren, was mathematisch in etwa analog zur Darstellung eines dreidimensionalen Vektors im Raum als Summe dreier orthogonaler Vektoren in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung verstanden werden kann. Hierfür müssen wir die Anteile der vier irreduziblen Darstellungen an der **reduziblen Darstellung** bestimmen, d. h. wir haben es mit vier Unbekannten zu tun, für deren Bestimmung uns in den Charakteren der Symmetrieoperationen aber auch vier Gleichungen zur Verfügung stehen. Die Gleichung lautet dann allgemein formuliert:

$$\Gamma = c_1 \cdot A_1 + c_2 \cdot A_2 + c_3 \cdot B_1 + c_4 \cdot B_2 \quad (32)$$

Konkret bedeutet dies, wie anhand der Tabellen 1.1 und 1.2 ersichtlich ist:

$$9 = c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot 1 \quad (33a)$$

$$-1 = c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot (-1) + c_4 \cdot (-1) \quad (33b)$$

$$1 = c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot (-1) + c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot (-1) \quad (33c)$$

$$3 = c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot (-1) + c_3 \cdot (-1) + c_4 \cdot 1 \quad (33d)$$

Um dieses lineare Gleichungssystem zu lösen, können wir die folgende Formel benutzen:

$$c_i = \frac{1}{h} \cdot \sum_k (h_k \cdot \chi_i(R) \cdot \chi(R)) \quad (34)$$

Hierbei steht  $h$  für die Ordnung der Gruppe oder auch Anzahl der Symmetrieeoperationen (in unserem Beispiel 4),  $h_k$  für die Dimension der jeweiligen irreduziblen Darstellung (hier 1 in allen Fällen), und  $\chi_i(R)$  bzw.  $\chi(R)$  entspricht dem Charakter der irreduziblen und reduziblen Darstellung der Symmetrieeoperation  $R$ . Für unser Beispiel ergeben sich dann die folgenden vier Gleichungen:

$$c_1(A_1) = \frac{1}{4} \cdot (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3) = 3 \quad (35a)$$

$$c_2(A_2) = \frac{1}{4} \cdot (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3) = 1 \quad (35b)$$

$$c_3(B_1) = \frac{1}{4} \cdot (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3) = 2 \quad (35c)$$

$$c_4(B_2) = \frac{1}{4} \cdot (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3) = 3 \quad (35d)$$

Zusammengefasst setzt sich unsere reduzible Darstellung und damit die Gesamtsymmetrie des Moleküls mit seinen  $3 \cdot N = 9$  molekularen Freiheitsgraden wie folgt aus den irreduziblen Darstellungen zusammen:

$$\Gamma = 3 \cdot A_1 + 1 \cdot A_2 + 2 \cdot B_1 + 3 \cdot B_2 \quad (36)$$

In der Gruppentheorie wird das soeben geschilderte Prozedere, welches uns zu Gl. 36 geführt hat, auch **Ausreduzieren** der reduziblen Darstellung genannt.

Um hieraus die Symmetrie der Schwingungsfreiheitsgrade abzuleiten, müssen wir nun lediglich die Symmetrieklassen der drei Translationsfreiheitsgrade und der drei Rotationsfreiheitsgrade von dem Ausdruck in Gl. 36 subtrahieren, d. h.:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3 \cdot A_1 + A_2 + 2 \cdot B_1 + 3 \cdot B_2 - A_1 - B_1 - B_2 - A_2 - B_1 - B_2 = 2 \cdot A_1 + B_2 \quad (37)$$

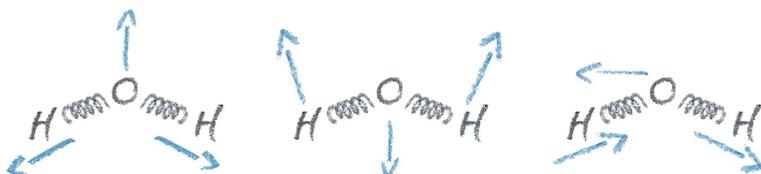


Abb. 1.6: Schwingungsmoden für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül.

Das heißt also, unser Wassermolekül besitzt insgesamt 3 **Schwingungsmoden**, und zwar zwei komplett symmetrische vom Typ  $A_1$  und eine asymmetrische vom Typ  $B_2$ . Diese Schwingungsmoden lassen sich beispielsweise wie in Abb. 1.6 gezeigt visualisieren.

An dieser Stelle wollen wir unsere mathematischen Überlegungen zur Gruppentheorie beschließen. Wie wir erkennen können, welche dieser Schwingungen jeweils spektroskopisch zugänglich sind, werden wir diskutieren, wenn wir die quantenmechanische Behandlung der Spektroskopie sowie die jeweiligen Auswahlregeln behandelt haben.

Lassen Sie uns zusammenfassen: In dieser Lehreinheit haben wir die Welt der **komplexen Zahlen** und der **komplexen periodischen Funktionen** kennengelernt. An Beispielen wie Wechselstromkreisen oder viskoelastischen Materialien konnten wir demonstrieren, wie nützlich diese mathematischen Werkzeuge sein können. Sie werden Ihr Verständnis der komplexen Zahlen spätestens dann benötigen und auch anwenden lernen, wenn wir uns ab der vierten Lehreinheit der modernen Vorstellung der Materie im Rahmen der Quantenmechanik widmen. Im zweiten Abschnitt dieses einführenden Kapitels haben wir uns mit den mathematischen Grundlagen der **Gruppentheorie** vertraut gemacht. Diese fußt auf der Betrachtung von molekularen Symmetrien sowie der Darstellung von Symmetrieoperationen, wie beispielsweise Drehungen oder Spiegelungen, als Transformationsmatrizen. Wir haben auch sehen können, dass wir für eine Anwendung der Gruppentheorie keinesfalls eine explizite Kenntnis der Mathematik zur Matrizenrechnung benötigen, da die Gruppentheorie praktischerweise lediglich mit den Charakteren einer Matrix auskommt. Wir benötigen zum Aufstellen der Spur der jeweiligen Transformationsmatrizen zwar einiges an räumlichem Vorstellungsvermögen, was in der Chemie generell hilfreich wenn nicht sogar notwendig ist, kommen danach aber mit lediglich Grundrechenarten zurecht. Dieses Konzept der Gruppentheorie liefert uns ein elegantes Werkzeug, um beispielsweise das Lichtabsorptionsverhalten von Molekülen bei der Anregung von Molekülschwingungen (**IR-Spektroskopie**) oder auch Elektronenanregung (**UV/Vis-Spektroskopie**) quantitativ interpretieren zu können, wie wir in den Lehreinheiten 11 und 13 sehen werden. Die Gruppentheorie ist auch ein nützliches Werkzeug bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Molekülen (**MO-Theorie**) und chemischen Komplexverbindungen.


**DAS WICHTIGSTE IN KÜRZE**

- **Komplexe Zahlen** bestehen aus einem **Realteil** und einem **Imaginärteil** und lassen sich in der Zahlenebene als Vektoren darstellen (Realteil =  $x$ -Achsenabschnitt, Imaginärteil =  $y$ -Achsenabschnitt):  $Z = A + i \cdot B$ , mit  $i^2 = -1$ 
  - **Winkel** zur Realteil-Achse = **Argument**:  $\arg(Z) = \arctan\left(\frac{B}{A}\right) = \arccos\left(\frac{A}{|Z|}\right)$
  - **konjugiert komplexe Zahl**:  $Z^* = A - i \cdot B$
- Für komplexe Exponentialfunktionen gelten die **Eulerschen Gleichungen**:
  - $e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x)$
  - $e^{-ix} = \cos(x) - i \cdot \sin(x)$
 Damit lässt sich die komplexe Zahl ausdrücken als:  $Z = A + i \cdot B = |Z| \cdot e^{i \cdot \arg(Z)}$
- **Periodisch veränderliche Größen** lassen sich als komplexe Funktionen der Zeit ausdrücken:  $Z(t) = |Z| \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t}$ . Dies entspricht in der komplexen Zahlenebene der Präzession eines Zahlenvektors um den Ursprung gegen den Uhrzeigersinn mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ .
- Die **Gruppentheorie** basiert auf der **Matrizendarstellung** von **Symmetrioperationen**. Hierbei wird nicht die gesamte Matrix benötigt, sondern lediglich ihr **Charakter**, d. h. die Summe der Diagonalelemente. Je nach Symmetrieelementen lassen sich Moleküle verschiedenen **Punktgruppen** zuordnen. Die **reduzible Darstellung** enthält die Charaktere der Transformationsmatrizen für das gesamte Molekül ( $3 \cdot N$  Freiheitsgrade mit  $N = \text{Atomzahl}$ ), die **irreduzible Darstellung** bildet einen Basissatz für die reduzible Darstellung und wird in Charaktertafeln zusammengefasst.

**VERSTÄNDNISFRAGEN**


1. Welche Aussagen bezüglich der imaginären Einheit  $i$  sind korrekt?
  - a)  $i = \sqrt{(-1)}$
  - b)  $i^2 = -1$
  - c)  $|i| = 1$
  - d)  $i = -1$
  
2. Geben Sie das Argument der komplexen Zahl  $1 - i$  an:
  - a)  $90^\circ$
  - b)  $45^\circ$
  - c)  $-90^\circ$
  - d)  $315^\circ$
  
3. Welche der folgenden Zahlen besitzt einen Imaginärteil ungleich null?
  - a)  $z = (2 + i) \cdot (2 - i)$
  - b)  $z = 3 \cdot e^{i\pi}$
  - c)  $z = (1 + i)^2$
  - d)  $z = e^{4i\pi}$
  
4. Die 2 in der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  steht für:
  - a) 2 Spiegelebenen
  - b) 2 Drehachsen
  - c) 1 Drehachse mit Symmetrieerhalt bei Drehung um  $2^\circ$
  - d) 1 Drehachse mit Symmetrieerhalt bei Drehung um  $\frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$

**VERTIEFUNGSFRAGEN**

5. Zwei komplexe Zahlen werden multipliziert, indem ...
  - a) deren Beträge multipliziert und die Argumente addiert werden.
  - b) deren Beträge addiert und die Argumente multipliziert werden.
  - c) deren Beträge addiert und die Argumente dividiert werden.
  - d) lediglich deren Beträge multipliziert werden.
  
6. Die Funktion  $e^{i\omega t}$  entspricht in der komplexen Zahlenebene einem Einheitsvektor, der ...
  - a) im Uhrzeigersinn mit der Frequenz  $\omega$  um den Ursprung präzediert.
  - b) im Uhrzeigersinn mit der Frequenz  $\frac{\omega}{2\pi}$  um den Ursprung präzediert.
  - c) gegen den Uhrzeigersinn mit der Frequenz  $\omega$  um den Ursprung präzediert.
  - d) gegen den Uhrzeigersinn mit der Frequenz  $\frac{\omega}{2\pi}$  um den Ursprung präzediert.

7. Die Lage des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls im Raum werde durch den Vektor  $(q_1, q_2, \dots, q_9)$  mit  $q_1 = \text{H}_{1,x}$ ,  $q_2 = \text{H}_{1,y}$ ,  $q_3 = \text{H}_{1,z}$ ,  $q_4 = \text{O}_x$ , ...,  $q_9 = \text{H}_{2,z}$  beschrieben. Ferner liege das Molekül in der  $yz$ -Ebene und seine prinzipielle Achse in  $z$ -Richtung. Welche Aussagen bzgl. der reduzierten Darstellung sind korrekt?
- $\chi(E) = 9$  und  $\chi(C_2) = -1$
  - $\chi(E) = 0$  und  $\chi(C_2) = -1$
  - $\chi(E) = 9$  und  $\chi(C_2) = +1$
  - $\chi(E) = 9$  und  $\chi(C_2) = +3$
8. Gegeben sei die Punktgruppe  $C_{2v}$ : für diese gehört  $x$  zur Symmetrieklasse  $B_2$  und  $y$  zur Symmetrieklasse  $B_1$ . Zu welcher Symmetrieklasse gehört dann  $x^2y$ ?

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z, xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x, yz$

- $A_2$
- $A_1$
- $B_1$
- $B_2$

## 2 Historische Atommodelle

### EINHEIT 2: HISTORISCHE ATOMMODELLE

Im Laufe der Geschichte entwickelte sich unsere Vorstellung vom Aufbau der Materie von einst eher philosophischen Ansätzen der griechischen Antike über das Bohrsche Atommodell, welches durch experimentelle Befunde sowie durch makroskopische Gegebenheiten aus den bereits seit dem 16. Jahrhundert bekannten Gesetzen der Astronomie (Kopernikus, Kepler) inspiriert wurde, hin zu unserer modernen Vorstellung der Quantenmechanik, welche Anfang des 20. Jahrhunderts einen völlig neuen mathematisch-physikalischen Ansatz erforderte. Aus dieser Historie ist ersichtlich, wie naturwissenschaftliches Denken funktioniert. Anhand von experimentellen Beobachtungen werden zunächst Modellvorstellungen entwickelt, welche die experimentellen Befunde gut beschreiben. Diese Modelle sind zwar meist plausibel, können aber nicht den Anspruch auf die absolute Wahrheit erheben, da sie jeweils nur den aktuellen Wahrnehmungshorizont widerspiegeln. Zum einen führt nun zwar der menschliche Fortschritt auch stetig zu neuen Techniken und damit verbesserten Messinstrumenten, welche uns einen immer detaillierteren Einblick in naturwissenschaftliche Zusammenhänge ermöglichen. Zum anderen ist die menschliche Wahrnehmung aber grundsätzlich, auch unter Zuhilfenahme der besten Messinstrumentarien, per se begrenzt. Somit gilt zwar auch hinsichtlich des Atommodells der Grundsatz „wir irren uns empor“, was das Wechselspiel von Beobachtung, modifiziertem Modell usw. treffend beschreibt. Andererseits sind uns gerade im Hinblick auf die Längenskala der kleinsten Bausteine der Materie, der Atome und deren Bestandteile, natürliche Grenzen gesetzt, weswegen unser Emporirren im Hinblick auf das menschliche Verständnis wohl niemals zu einer letzten Erkenntnis führen wird. Lassen Sie uns in dieser Lehreinheit kurz die wichtigsten historischen Meilensteine der Entwicklung der menschlichen Vorstellung vom Aufbau der Materie vor der Entwicklung der Quantenmechanik rekapitulieren.

### 2.1 Erste Modelle der Zusammensetzung der materiellen Welt: von Demokrit zur Alchemie

Bereits vor ca. 2500 Jahren prägte der Grieche Demokrit (ca. 460 v. Chr. bis ca. 370 v. Chr.) den Begriff des Atoms als unteilbarem<sup>7</sup> **kleinstem Baustein der Materie** (αθoμoσ = grch.: unteilbar), wobei seine Beschreibung nicht auf experimenteller Beobachtung, sondern auf rein philosophischen Ansätzen beruhte. Im Vergleich zu den zu seiner Zeit anderen Vorstellungen, unsere Welt aus lediglich vier Urelementen zusammengesetzt aufzufassen (Feuer, Wasser, Erde, Luft), war der Ansatz von Demokrit trotz seines rein philosophischen Ursprungs bereits bemerkenswert modern. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Stoffe führte Demokrit allerdings noch auf eine rein makroskopische Denkweise zurück, indem er seinen kleinsten Bausteinen unterschiedliche Eigenschaften in deren Gestalt als regelmäßige geometrische Körper (Kugel, Würfel, Pyramide, Zylinder) und Größe zumaß. Bemerkenswert ist auch, dass Demokrit im Gegensatz zu seinen Zeit-

---

<sup>7</sup> Spätestens am 6. August 1945 wurde dagegen die Teilbarkeit von Atomen in ihrer schrecklichsten Art sichtbar.

genossen ein rein materialistisches Weltbild konstruierte, d. h. selbst die Seele des Menschen auf Basis einer atomaren Zusammensetzung deutete.

Das Weltbild von Demokrit fand bei seinen Zeitgenossen wenig Anklang und verbreitete sich auch nicht global: so war beispielsweise im Mittelalter, d. h. fast 2000 Jahre nach Demokrit, die Vorstellung von den vier Elementen noch weit verbreitet. Diese Lehre war sogar bis ins 17. Jahrhundert bestimmend für die Entwicklung der Chemie, die bis dahin auch Alchemie genannt wurde und deren wesentliches Ziel die Suche nach dem Stein der Weisen war, um mit seiner Hilfe aus unedlen Materialien das wertvolle Gold herzustellen und damit die Kassen der Feudalherren zu füllen. Immerhin gelangen trotz der aus heutiger Sicht völlig unwissenschaftlichen Vorgehensweise und Modellvorstellungen der Alchemie auch einige Entwicklungen von historischer Bedeutung wie die Erfindung des Schießpulvers und des Porzellans, aber auch einiger synthetischer Farbstoffe. Nur waren alle diese Erfindungen eben nicht das Ergebnis gezielter wissenschaftlicher Bemühungen, sondern das Ergebnis der beharrlichen Bemühungen einzelner nach dem Versuch-und-Irrtum Prinzip, was wir aus heutiger Sicht lapidar vielleicht mit dem Satz beschreiben könnten: „Auch ein blindes Huhn findet mal ein Korn“.

## 2.2 Die frühe Chemie: Boyle, Böttger, Lavoisier und Dalton

Erst im 17. Jahrhundert wurden die Modellvorstellungen der Alchemie durch den großen Universalgelehrten **Robert Boyle** (1627–1692), der sich auch um die Entwicklung der Thermodynamik sehr verdient gemacht hat, zumindest in Frage gestellt: Boyle lehnte sowohl die zu seiner Zeit verbreitete Lehre der vier Elemente als auch die für die mittelalterliche Alchemie sehr prägende Lehre des Paracelsus von den drei Prinzipien (Salz, Schwefel, Quecksilber) ab, und stützte seine Vorstellung lieber auf experimentelle Beobachtung statt auf reine Spekulationen. So wurde der oft auch als Naturphilosoph bezeichnete Boyle einer der Wegbereiter der modernen Chemie, der allerdings als typisches Kind seiner Zeit selbst noch das alchemistische Ziel der Elementumwandlung verfolgte, ja sogar noch an Metalltransmutationen mit Hilfe des Steins der Weisen glaubte. Wir sollten hierbei aber nicht vergessen, dass selbst die großen Geister dieser Zeit immer von ihren feudalen Gönnern abhängig waren, und somit eine reine Grundlagenforschung ohne direkte kommerzielle Interessen zumindest in Europa sogar bis fast ins 20. Jahrhundert nicht möglich war. Auch das bereits erwähnte Porzellan, „entdeckt“ von dem im 18. Jahrhundert noch alchemistisch vorgehenden **Johann Friedrich Böttger** (1682–1719), war entstanden aus dem ursprünglichen Ziel, Gold herzustellen und so den Kauf von Kanonen für den sächsischen Herrscher August den Starken zu finanzieren. Zum „Glück“ von Böttger war es, wie sich allerdings erst langsam und mühsam herausstellen musste, kein Fehlschlag aus Sicht seines Herrn, dass er statt des erhofften Goldes lediglich Porzellan entdeckte: der Begriff Meißener Porzellan (Gründung der Königlich-Polnischen und Kurfürstlich-Sächsischen Porzellanmanufaktur 1710) ging um die Welt, hat aber zumin-

dest zum Teil auch die Kriege von August erst möglich gemacht. Als letzte Anekdote zu Böttger sei noch erwähnt, dass dieser einige Jahre seines Forscherlebens auf der damals berüchtigten Festung Königstein verbrachte, zum einen um ihn besser zu kontrollieren, nicht zuletzt aber auch um ihn dem Zugriff politischer Konkurrenten wie dem damals sehr ambitionierten Kurfürsten von Brandenburg und späteren König von Preußen zu entziehen (die auch Gold für ihre militärische Aufrüstung dringend benötigten). Betrachten wir das Schicksal von Böttger, so können wir uns als forschende Chemikerinnen und Chemiker heute glücklich schätzen, gleich ob wir an Industrieprojekten mit kommerziellem Bezug oder auch „nur“ an Grundlagenforschung arbeiten: kein Fürst oder König sperrt uns jahrelang unter immensem Erfolgsdruck in eine kalte feuchte Festungsmauer ein, mit entsprechendem Raubbau an der Gesundheit, denn nicht ohne Grund wurde Böttger lediglich 37 Jahre alt.

Bevor wir uns einer neuen Vorstellung der kleinsten Bausteine der Materie, der Atome (und Moleküle, ein neuer Begriff, der uns historisch erst noch begegnen wird) zuwenden, möchten wir noch einen weiteren wichtigen Pionier nicht unerwähnt lassen: **Antoine Laurent de Lavoisier** (1743–1794), der im 18. Jahrhundert in Paris wirkte, gilt als eigentlicher Begründer der modernen Chemie: er führte quantitative Messmethoden in die Chemie ein, erkannte die Rolle des Sauerstoffs bei der Verbrennung und widerlegte damit die damals vorherrschende Phlogistontheorie, die davon ausging, dass bei jedem Verbrennungsvorgang eine hypothetische Substanz, genannt Phlogiston, aus der Materie entweicht bzw. bei der Erwärmung von Materie in diese eindringt. Dieses Phlogiston wäre damit eine materielle Deutung der Wärmeübertragung. Auch Lavoisier war kein unabhängig forschender Geist im heutigen Sinne, sondern Inspekteur über die Schießpulverfabriken des französischen Königs und damit einer der reichsten Männer Frankreichs. Diese Position und damit verbundene Geschäftstätigkeiten erlaubten ihm zwar erst seine herausragenden Arbeiten zur Durchführung grundlegender chemischer Experimente, zogen aber auch den Zorn des Volkes auf sich, weswegen (tragisch-ironischerweise) einer der ersten Vorkämpfer der modernen Naturwissenschaften der vielleicht bedeutendsten politisch-gesellschaftlichen Umwälzung der Neuzeit zum Opfer fiel: der Französischen Revolution.

Wir sehen wiederum, dass es hilfreich, ja nötig ist, forschende Geister und wissenschaftliche Errungenschaften immer auch aus ihrem historischen Zusammenhang zu beurteilen. So steht auch die moderne Naturwissenschaft letztlich jüngst und aktuell vor großen, wenn nicht vielleicht sogar den größten gesellschaftlichen Herausforderungen: einer globalen Pandemie und einer Klimanotlage. Während sich frühere Kulturen derartigen Herausforderungen hilflos ergeben mussten, ermöglicht uns die moderne Wissenschaft prinzipiell eine Bewältigung der Krisen. Allein das sollte Ihnen als künftige Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler ein Anreiz sein, sich sowohl stets mit den aktuellsten Erkenntnissen der Naturwissenschaften vertraut zu machen, als auch für alle nicht-wissenschaftlich tätigen Mitglieder der Gesellschaft die Aussagen der Wissenschaft und ihre gesellschaftliche Bedeutung zu kommunizieren. Thermodynamik, Kinetik, Quantenmechanik und Statistische Thermodynamik sind somit alles andere als trockene



Kost ohne wirkliche praktische Bedeutung, sondern eine Beschäftigung mit diesen Themen wird für uns alle mehr denn je zu einer existenziellen Notwendigkeit.

Kommen wir zurück zum eigentlichen Ziel dieser Lehreinheit: einer kurzen Skizze der historischen Entwicklung unserer Modellvorstellung von der Materie und speziell von deren kleinsten Bauteilen. Wir hatten mit Demokrit schon den Begriff der Atome kennengelernt, eigentlich aber in den mehr als 2000 Jahren danach keinen wirklichen historischen Fortschritt an dieser Vorstellung, sondern mit der Lehre der vier Elemente und der drei Prinzipien von Paracelsus im Gegenteil eher Rückschritte zur Kenntnis genommen. Dies ändert sich nun im Laufe der letzten 200 Jahre in rapider Schrittfolge, wozu wohl auch die bereits erwähnte Französische Revolution beigetragen hat. Sicherlich gab es auch vorher schon große Geister und Universalgelehrte, allerdings waren dies meist nur Einzelfälle unter sehr glücklichen Umständen. **John Dalton** (1766–1844), der uns auch schon bei der Thermodynamik begegnete, wurde durch seine systematischen Untersuchungen zu einem wichtigen Wegbereiter der modernen Chemie. Nach Dalton sind sämtliche chemischen Elemente im Gegensatz zu Demokrit aus identischen kugelförmigen Bausteinen, den Atomen, aufgebaut, welche sich lediglich in ihren Massen unterscheiden. Aufgrund der Löslichkeit von Gasen bei gleichen Drücken, d. h. quantitativen Experimenten zur Thermodynamik, konnte Dalton schließlich eine Tabelle mit relativen **Atomgewichten** aufstellen und damit erstmals die Masse der unterschiedlichen kleinsten Teilchen der Materie quantitativ angeben. Hierbei setzte Dalton das relative Gewicht für Wasserstoff, wohl weil es die von ihm untersuchte Substanz mit der kleinsten Atommasse war, gleich 1. Es ist nicht verwunderlich, dass Dalton für Wasserstoff keine absolute Masse von beispielsweise  $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  angibt, wie wir es heute tun, da er den Begriff des Mols ja noch nicht kannte und somit nicht die Anzahl der Teilchen, sondern nur deren relative Massen, angeben konnte. Beispielsweise für Kohlenstoff kam Dalton im Jahr 1803 auf eine relative Masse von 4,3; für Kohlenmonoxid auf 9,8; für Sauerstoff auf 5,5 und für Wasser auf 6,5. Später (1810) verbesserte er die Angabe seiner relativen Atomgewichte, z. B. auf 5,4 für Kohlenstoff und auf 7 für Sauerstoff. Die Werte, die Dalton aus seinen Experimenten für seine relativen Atommassen ableitete, waren noch vergleichsweise weit von den korrekten Werten entfernt, wobei laut Wilhelm Ostwald interessanterweise ein Grund war, dass Dalton im Wesentlichen nur seinen eigenen experimentellen Daten vertraute und fremde Arbeiten, speziell nichtenglische Arbeiten, ablehnte.

Aus Untersuchungen zur Elektrolyse von Wasser von **Alexander von Humboldt** (1769–1859) sowie von **Gay-Lussac** (1778–1850) war ferner bekannt, dass Wasser 12,6 Gewichtsteile Wasserstoff und 87,4 Gewichtsteile Sauerstoff enthält. Durch Vergleich mit seinen relativen Atommassen für Wasserstoff und Sauerstoff kam Dalton zu der für die moderne Chemie wichtigen Erkenntnis, dass sich Stoffe nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen paaren können, und er nannte diesen Prozess Synthese. So können beispielsweise, wie im Fall des Wassers, 2 Teile A mit 1 Teil B die Verbindung  $A_2B$  eingehen, wobei bei jeder beliebigen Paarung immer ein ganzzahliges Vielfaches einer Komponente auftreten muss. Dieses **Gesetz der multiplen Proportionen** bekam seine

Bedeutung allerdings erst durch den unmittelbaren Bezug der atomaren Zusammenhänge auf Moleküle.

Nach Dalton wurden stöchiometrisch aufgebaute Verbindungen zunächst noch nicht als Moleküle, sondern als Daltonide bezeichnet. Vor allem die präzise Unterscheidung zwischen Atom und Molekül erfolgte erst viele Jahre später durch **Stanislaio Cannizzaro** (1826–1910), da den Chemikern zunächst entging, dass sich auch zwei gleiche Atome (zum Beispiel zwei Wasserstoffatome) zu einem Molekül (zum Beispiel einem Wasserstoffmolekül) verbinden können. Dies erklärt auch die zum Teil vermeintlichen systematischen Abweichungen der von Dalton bestimmten relativen Atommassen, da das von ihm untersuchte kleinste Teilchen in Gasform als  $H_2$  vorlag, während Kohlenstoff als C untersucht wurde: damit ergibt sich ein Massenverhältnis von  $2/12$  ( $H_2/C$ ), was gut mit dem von Dalton angegebenen ( $1/5,6$ ) übereinstimmt.

## 2.3 Klassische Modelle von Atomen: Thomson, Rutherford und Bohr

Die im letzten Absatz erwähnten experimentellen Studien zur Elektrolyse von Wasser zeigen, dass die Bausteine der Materie zumindest teilweise aus elektrischen Ladungen aufgebaut sein müssen. Da sich aber die meisten Stoffe elektrisch neutral verhalten, müssen sich negative und positive Ladungen in diesen Fällen gerade kompensieren. Wie aber ordnen sich diese Ladungen innerhalb eines neutralen Atoms nun an? Hierzu muss zunächst die Frage gestellt werden, wie sich diese Ladungen als solche jeweils darstellen lassen. Das **Elektron** als Träger der negativen Ladung wurde über die Kathodenstrahlung erstmalig von **Philipp Lenard** (1862–1947) Ende des 19. Jahrhunderts wissenschaftlich systematisch untersucht. Lenard fand unter anderem heraus, dass die Kathodenstrahlung Schichten aus mehreren tausend Atomen durchqueren kann, und außerdem photochemisch wirksam ist bei der Belichtung von Photoplatten. Charles Thomson Rees Wilson belegte dann 1911 mit der nach ihm benannten Nebelkammer den partikulären Charakter des Elektrons, da die Kathodenstrahlung in einem übersättigten Dampf quasi Kondensstreifen erzeugen konnte.

**Joseph John Thomson** (1856–1940) stellte bereits 1903, ohne den partikulären Charakter der in der Kathodenstrahlung vorliegenden Elektronen explizit zu kennen, das nach ihm benannte Atommodell auf (siehe Abb. 2.1).

In Thomsons ursprünglichem Modell trugen lediglich die Elektronen zur Masse des jeweiligen Atoms bei, dagegen nahm er die ebenfalls vorhandene gleich große positive Ladungsmenge als masselos an. Die positive Ladung füllte in dieser Vorstellung das Volumen des Atoms aus und war, in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden von Lenard, für Elektronen durchdringlich. Experimente mit Röntgenstrahlen zeigten Thomson ab 1906, dass die Anzahl der Elektronen deutlich geringer sein musste als von ihm ursprünglich vorhergesagt: ihre Anzahl konnte nur etwa gleich der Massenzahl des Atoms sein.