

Allgemeiner Kraisel

$$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$
$$= \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}$$

Spharisches Kraisel

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$$

klassisch $E_r = \frac{L^2}{2I}$



qm: $E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$ (wie lineares Molekul)

Symmetrischer Kraisel

$$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$$

klassisch: $E_r = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2I_{\parallel}}$



$$= \frac{L^2 - L_z^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2I_{\parallel}}$$

$$= \frac{L^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_z^2$$

qm: $\hat{L}^2 = \frac{\hat{L}^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \hat{L}_z^2$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 R^2 \Delta, \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$E_{J,K,M_J} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) K^2$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}}$$

$$K = -J, -J+1, \dots, +J$$

$$M_J = -J, -J+1, \dots, +J$$

$$E_{J,K,M_J} = B J(J+1) + (A-B) K^2$$

Entartungsgrad: $K=0 : (2J+1)$

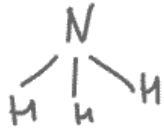
$K \neq 0 : 2(2J+1)$ ($\pm K$ gleiche E)

insgesamt: $(2J+1)^2$

Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Beispiel:



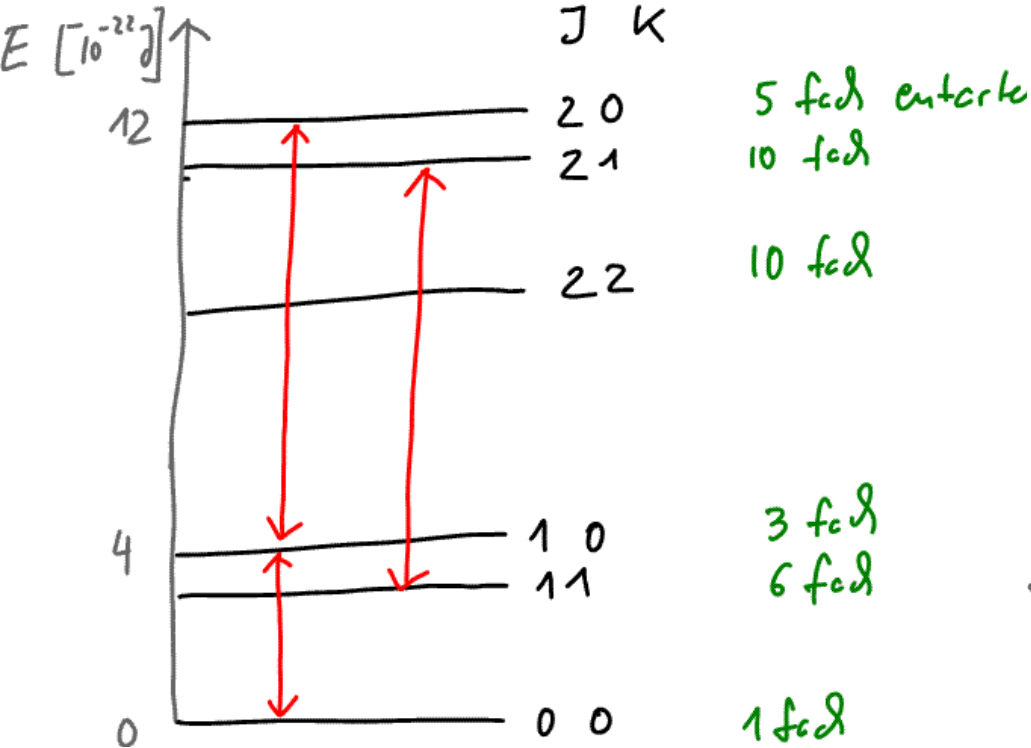
$$I_{\parallel} = 4.4 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I_{\perp} = 2.8 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$A = 13 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$B = 2 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$(A - B) = -0.7 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$



Der nicht-starre Rotor

Vibration der Moleküle viel schneller als Rotation

Dann Annahme von \bar{R} gut

Aber bei höheren J, große E_{rot}

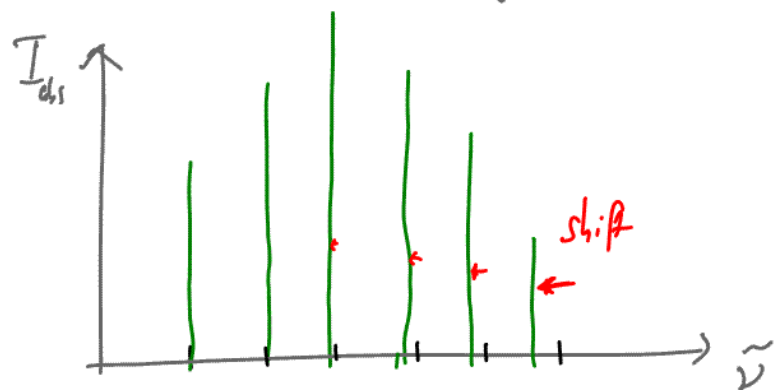
→ Zentrifugalkräfte → $V = \frac{k}{2} \underbrace{(R - R_e)^2}_{\Delta R}$

$$\rightarrow I = \mu R^2 = \mu (R_e + \Delta R)^2 = f(R)$$

$$E_R = B \cdot J(J+1) - D_J \cdot J^2(J+1)^2$$

mit $D_J = \frac{\hbar^2}{2k\mu^2 R^6}$ Zentrifugal-Störungs-Konstante

$\frac{D_0}{B} \approx 10^{-4}$ kleine Korrekturterme steigt mit höheren J Werten

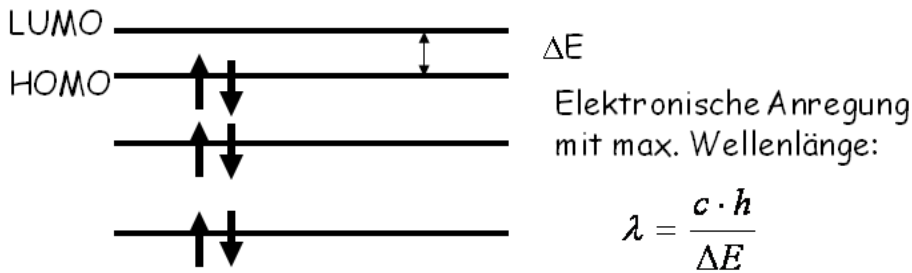


Elektronische Anregung von Molekülen

Konstruktion der Molekülorbitale:

LCAO-MO: Linear Combination of Atomic Orbitals

Besetzung der MO unter Beachtung von Pauli Prinzip von der niedersten E an.



Elektronische Anregungen für 1e Anregungen:

$$\Delta S=0 \quad \Delta \Lambda=0, \pm 1 (L_z, m_l)$$

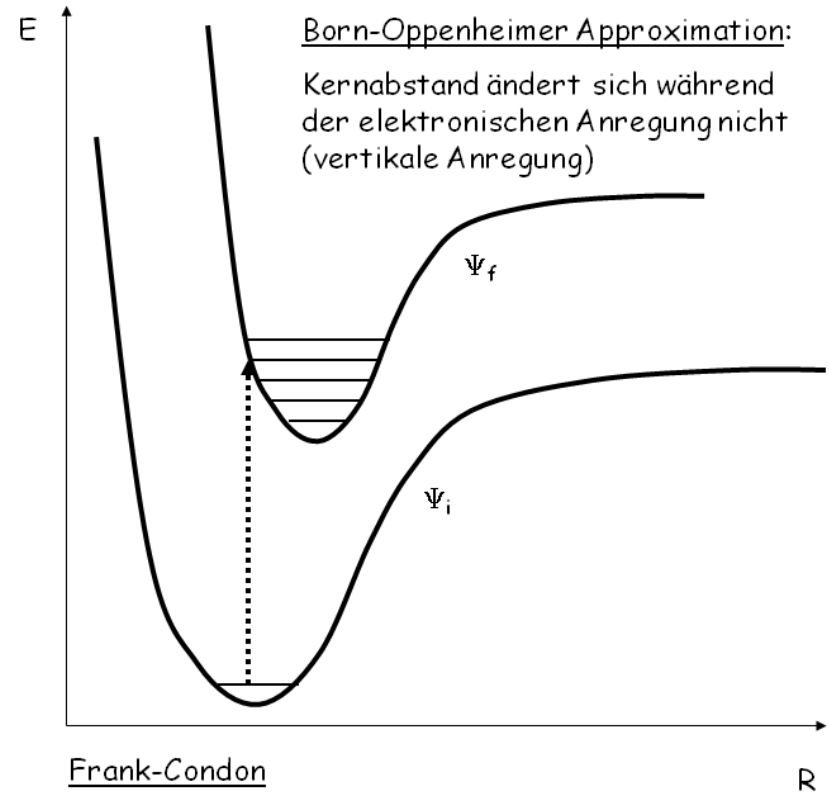
Termsymbolik für MO Orbitale:

$$2S+1 \Lambda^{\pm}_{g,u}$$

\pm : Symmetrie bzgl.
Spiegelebene

g,u: Symmetrie bzgl.
Inversion

Übergangswahrscheinlichkeiten bei elektronischer und vibronischer Anregung:



Frank-Condon
Prinzip:

Intensität I:

$$I \propto M_{if} \cdot S_{v_i v_f}$$

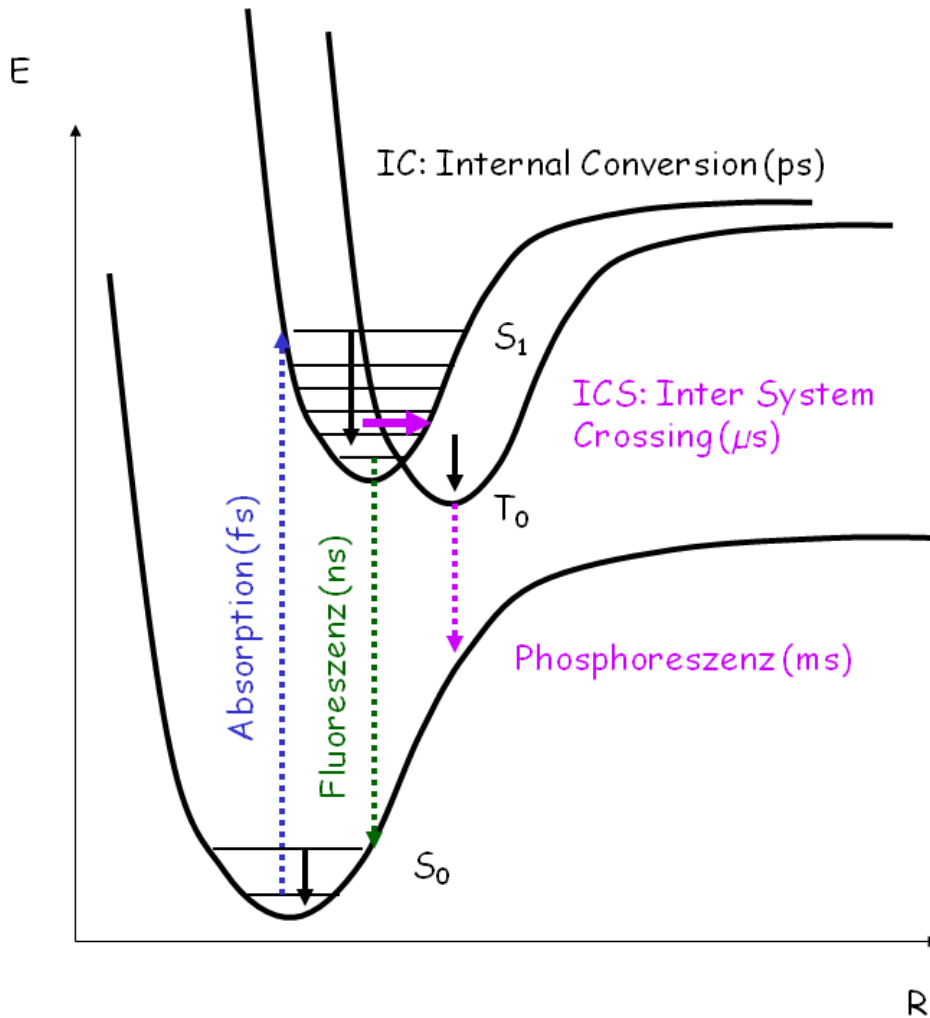
M: Elektr. Dipol-
Übergangsmoment

$$M_{if} = \int \Psi_f^e \cdot \mu_{dip} \cdot \Psi_i^e dv$$

S: vibr. Überlapp-
Matrizelement

$$S_{v_i v_f} = \int \Psi_{v_f}^{vib} \cdot \Psi_{v_i}^{vib} dR$$

Absorption und Emission



Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind frequenzverschoben gegen Absorption

Delokalisierte π Elektronensysteme:

Einfachstes Model:

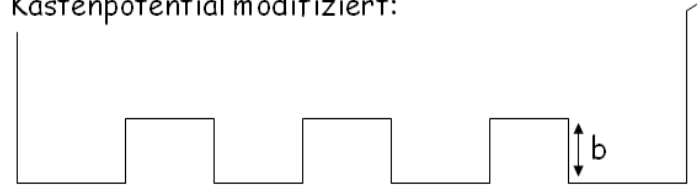
1D- Elektronengas in Potentialkasten

Absorptionswellenlänge:

$$\lambda = \frac{32m_e c d_0^2 (N+1)^2}{h (2N+3)} \approx \frac{16m_e c d_0^2}{h} (N+1)$$

N : Kettenlänge, d_0 : Bindungsabstand

Bei unterschiedlicher Bindungslänge ist Kastenpotential modifiziert:



$$\lambda = \frac{c}{\left(\frac{h}{8m_e d_0^2} \cdot \frac{1}{N+1} + \frac{6b}{5h} \right)}$$

Grenzwellenlänge für lange Ketten: $\lambda = \frac{5hc}{6b}$

Dieselbe Methode kann auch zur Abschätzung von Ringsystemen und 2D / 3D ausgedehnten π Elektronensystemen benutzt werden