

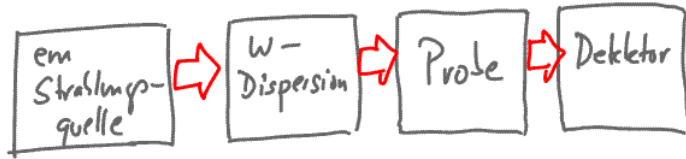
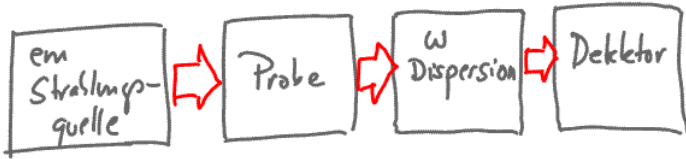
Zusammenfassung PC III Mol. Spektroskopie

Auswahlregeln schränken die Anzahl der erlaubten Übergänge wesentlich ein

- Boltzmann-Statistik $\frac{n_f}{n_i} = \frac{g_f}{g_i} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$

für Absorption: $n_f \neq n_i$ da Einstein-Koeffizient $B_{21} = B_{12}$
 für Emission: $n_f \neq 0$ spont. Emission A_{21}
 (nur bei hohen ν_{abs}) effektiv!

Klassische Verfahren:



QM Grundlagen:

aus molekularen WW $\rightarrow \hat{\mathcal{H}}$

aus stationärer SG $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$

$\rightarrow E_n, \psi_n$

aus E_n folgen mögliche Absorptionsfrequenzen

$$\frac{1}{h} (E_f - E_i) = \frac{1}{h} (\Delta E) = \nu_{abs}(i \rightarrow f)$$

- zeitabhängige SG $\hat{\mathcal{H}}\psi = i\hbar \frac{d}{dt} \psi$

mit $\hat{\mathcal{H}}_n(t) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E}(t)$

$$\int \psi_f \vec{\mu}_e \psi_i dV \neq 0$$

Übergangsdipolmoment

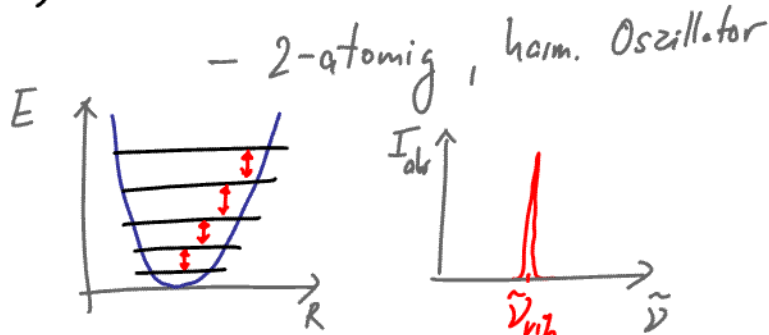
oft helfen Symmetriebetrachtungen von ψ_f, ψ_i !

- Pauli-Auswahlregeln

Fermionen $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$
 Bosonen $\psi(1,2) = +\psi(2,1)$

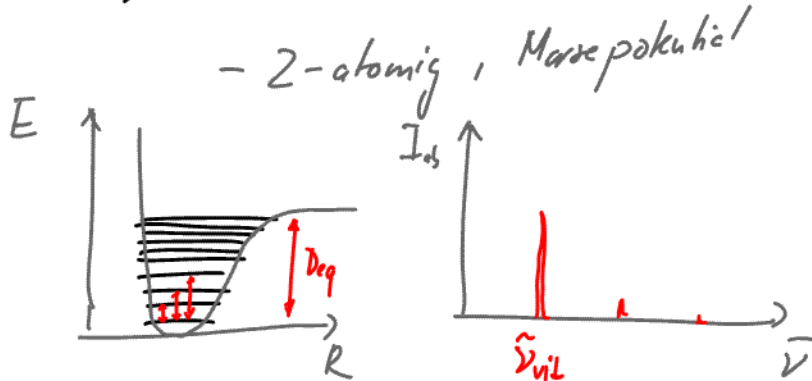
Anwendungen

1) Vibration von Molekülen



$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{vib}, \quad \omega_{vib} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\psi_v = N_v \cdot H_v \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2}}, \quad \Delta v = \pm 1$$



$$E_v = \hbar \omega_{vib} (v + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_{vib} (v + \frac{1}{2})^2 x_e$$

$$x_e = \frac{\hbar \omega_{vib}}{4D_e} \ll 1 \quad \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

Auswahlregeln für IR-Absorption:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$$

Auswahlregeln für Raman:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0$$

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Bei 2-atomigen Molekülen entweder Raman oder IR aktiv!

- mehratomige Moleküle / Normalmoden

Normalmode: Kollektive Schwingung mehrerer Kerne mit gleicher Frequenz ω_i

$\hat{\mathcal{H}}_{vib}$ besitzt Kopplungen zw. unterschiedl. Kernen
 \rightarrow neue Basisfunktionen in denen $\hat{\mathcal{H}}_{vib}$ diagonal!

Eigenwerte $\lambda_i \rightarrow$ Schwingungsfrequenzen ν_i

Eigenvektoren $Q_i \rightarrow$ Auslenkung der Atome q_i

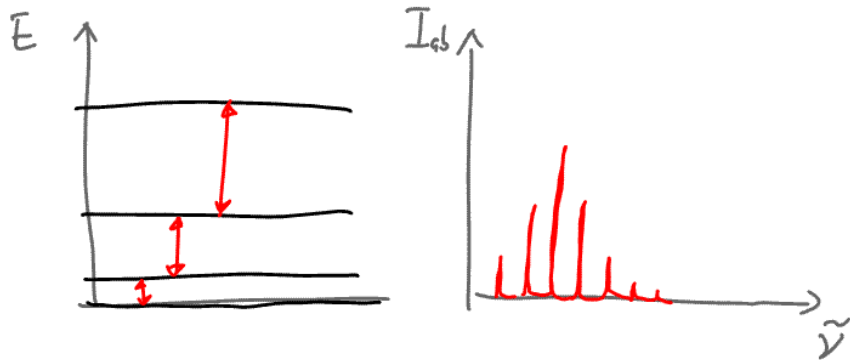
2) Rotation von Molekülen

- 2-atomiges Molekül

Trägheitsmoment $I = \mu R^2$

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad \psi_J = Y_{J,K}$$

Entartungsgrad $2J+1$, $\Delta J = \pm 1$



- mehratomige Moleküle

Trägheitstensor $\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & & \\ & I_{yy} & \\ & & I_{zz} \end{pmatrix}$

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

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

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}, \quad A = \frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}}, \quad \Delta J = \pm 1, \Delta K = 0, \Delta M_J = 0, \pm 1$$

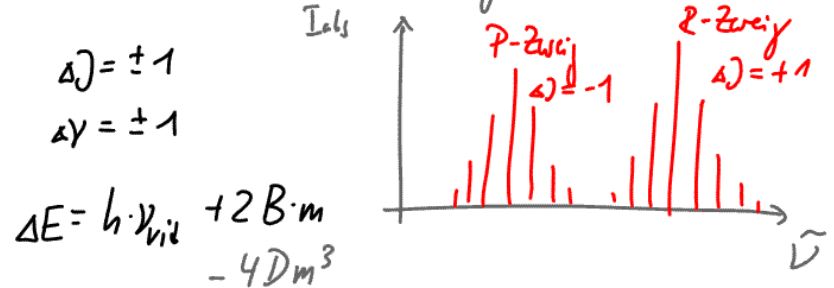
- nicht-starrer Rotor

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

$$D_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \ll B$$

- Schwingung & Rotation

2-atomig



$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta E = h \cdot \nu_{vib} + 2B \cdot m - 4Dm^3$$

$$m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

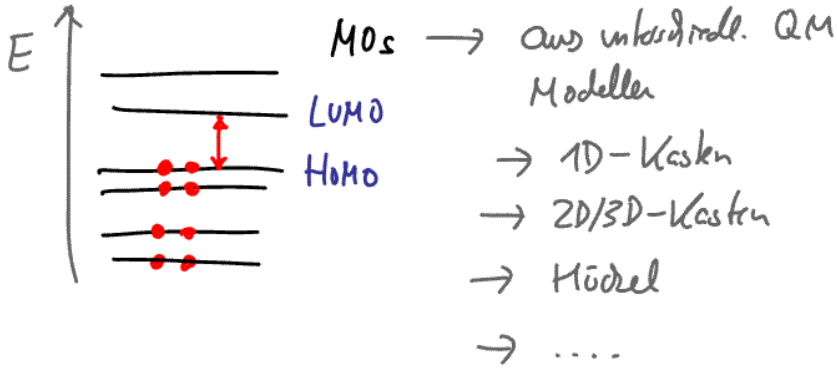
falls $B(v=1) \neq B(v=0)$ nicht-starrer Rotor

$$\Delta E = h \cdot \nu_{vib} + (B_1 - B_0)m + (B_1 - B_0)m^2$$

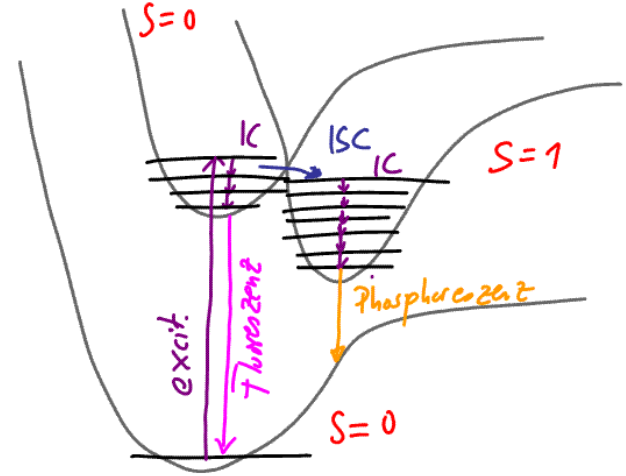
mehratomige Moleküle

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1$$

3) Elektronische Anregungen



optisches Anregungs-Schema



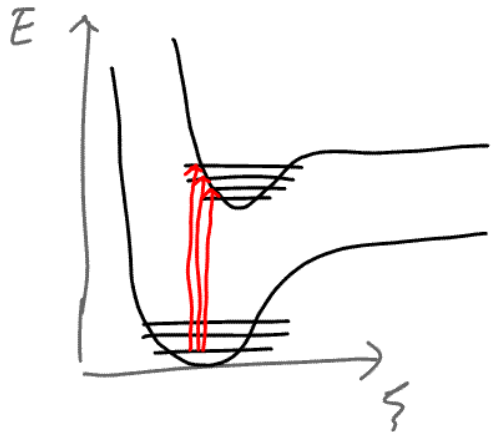
1D-Kasken für C-Ketten

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2} \rightarrow E_{LUMO}, E_{HOMO}$$

Vobs

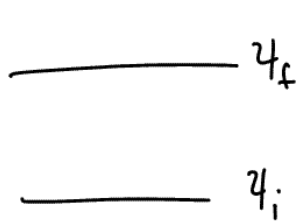
in vielen spektroskopischen Fällen kann Anregungsschema auf 2-Niveaus reduziert werden

Frank-Condon Prinzip (Auswahlregeln)



elektr. Auswahlregeln:
 $\Delta S = 0, \Delta L_z = \pm 1, 0$

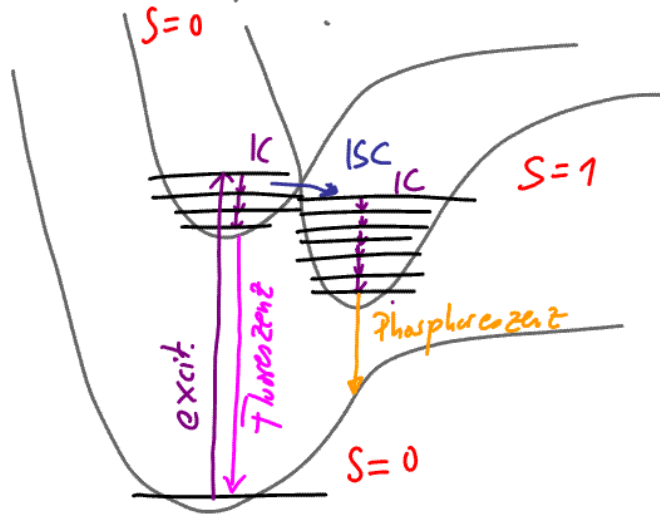
vibr. Auswahlregel:
 $S_{v_f, v_i} = \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} dv \neq 0$



Falls ψ Überlagerung von ψ_f und ψ_i
 → explizite Zeitabhängigkeit von $\psi(t) \dots |\psi(t)|^2$

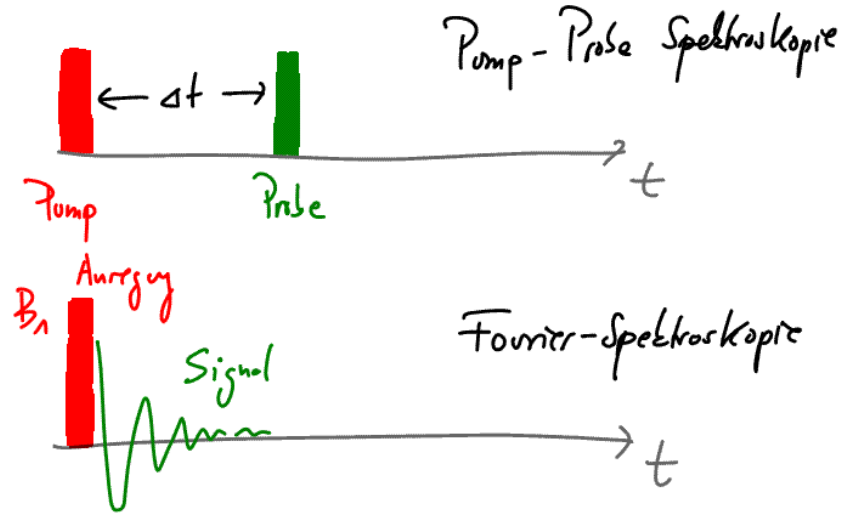
Kohärente Überlagerungszustand !!

optisches Anregungs-Schema

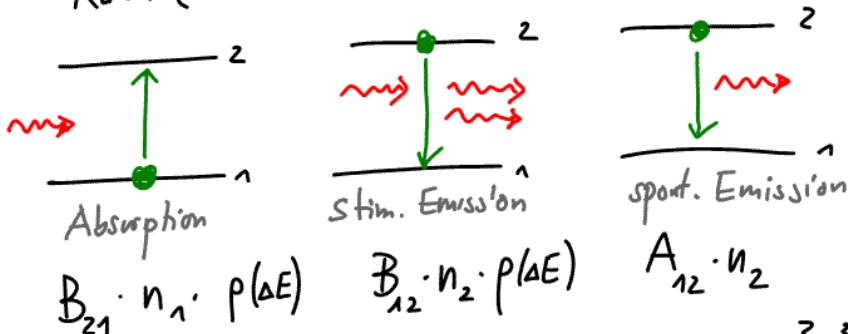


Kopplung
von
el. Anregung
und
Vibration

Diese Zeitentwicklung kann durch zeitaufgelöste Spektroskopie nachgewiesen werden



Einstein-Koeffizienten beschreiben die
Raten (Wahrscheinlichkeiten) für Absorption & Emission



$$B_{21} \cdot n_1 \cdot \rho(\Delta E) \quad B_{12} \cdot n_2 \cdot \rho(\Delta E) \quad A_{12} \cdot n_2$$

$$B_{21} = B_{12}, \quad A_{12} = 8\pi h c \cdot \tilde{\nu}^3 B_{21}, \quad A_{12} = \frac{16\pi^3 \tilde{\nu}^3 \mu_{12}^2}{3 h \epsilon_0}$$

Lebensdauer von unger. Zustand $\tau = \frac{1}{A_{12}}$

Beispiel: Magnetische Resonanz

$B(t)$ -Puls erzeugt kohärenten Überlagerungs-
zustand
Spule detektiert oszillierende Magnetisierung $\vec{\mu}$



Übergangsfrequenz $\omega_R = \gamma \cdot B_1$ (falls $\omega_{ex} = \omega_L$)