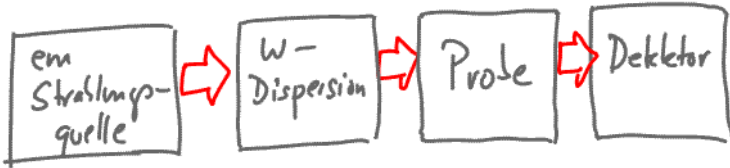
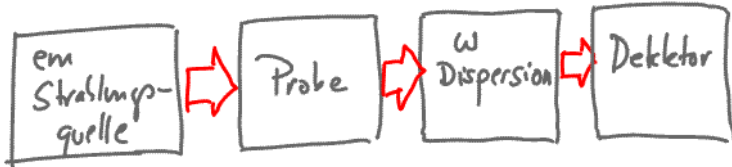
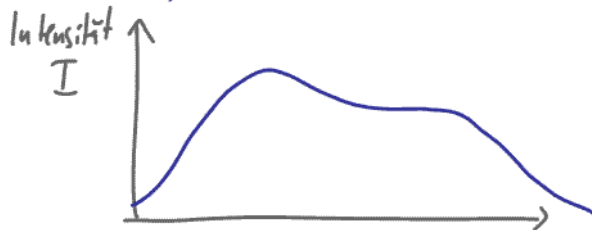


# Zusammenfassung PC III Mol. Spektroskopie

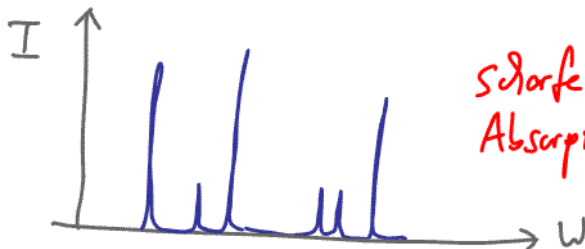
## Klassische Verfahren:



mesoskopische oder makroskopische Objekte



Moleküle (oder Atome) [nm-Skala]



Scharfe (diskrete) Absorptionslinien!

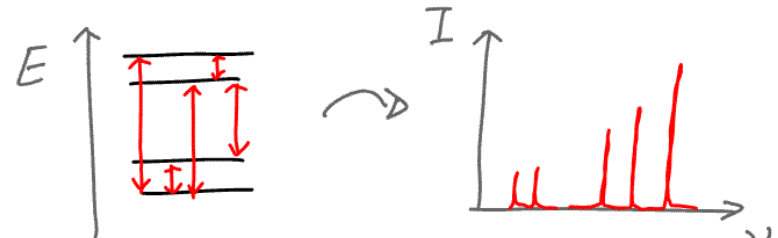
Grund dafür: Quantenmechanische Beschreibung von Atomen & Molekülen

$$\hat{\mathcal{H}} \psi_n = E_n \psi_n \quad \text{stationäre Schrödinger-Gleichung}$$

$\hat{\mathcal{H}}$ : Hamilton (Energie) Operator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Lösung der Differentialgleichung liefert diskrete Werte für  $E_n$   $n \in \{0, 1, 2, \dots\}$



Übergänge nur zwischen den  $E_n$  möglich  
 $\Delta E = E_f - E_i = h \cdot \nu_{\text{ex}}$

Diskrete Absorptionslinien

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  $\nu$  abs) effektiv!

• Übergangsdipolmoment

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \vec{\mu} \psi_i d\tau \neq 0$$

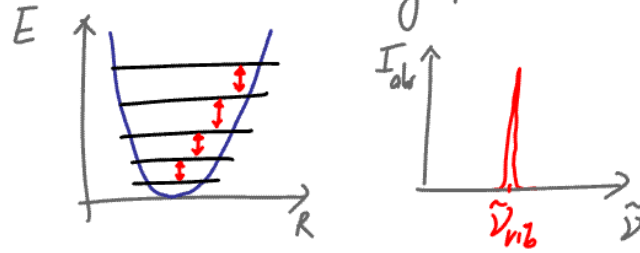
folgt aus zeitabhängiger Schrödinger-Gleichung  
 oft helfen Symmetriebetrachtungen um  $\int = 0$  festzustellen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \text{antisym. Fkt in } x dx = 0$$

## Anwendungen

### 1) Vibration von Molekülen

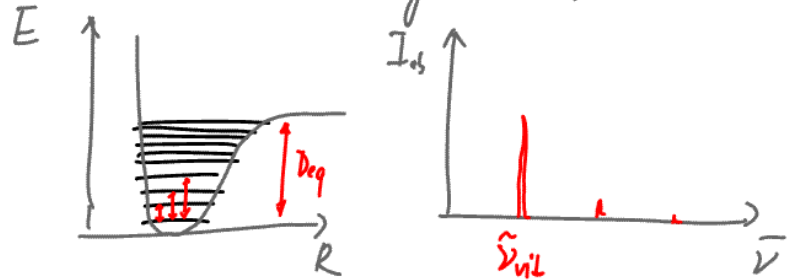
- 2-atomig, harm. Oszillator



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

$$\chi_{\nu} = N_{\nu} \cdot H_{\nu} \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}}, \quad \Delta v = \pm 1$$

- 2-atomig, Morsepotential



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

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

Auswahlregeln für IR-Absorption:

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

Auswahlregeln für Raman:

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

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

Bei 2-atomigen Molekülen entweder Raman oder IR aktiv!

- mehratomige Moleküle / Normalmoden

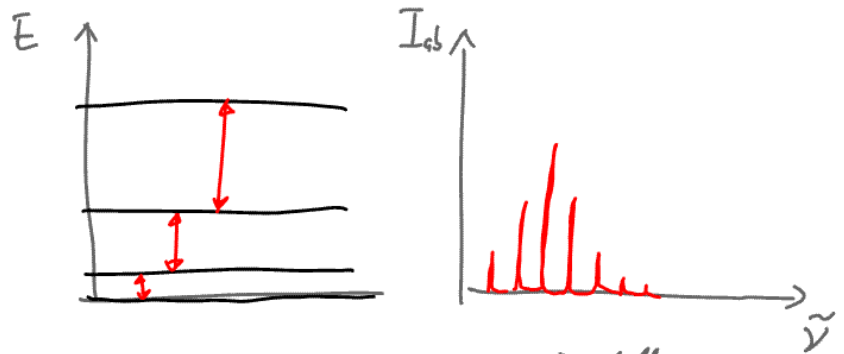
## 2) Rotation von Molekülen

- 2-atomiges Molekül

$$\text{Trägheitsmoment } I = \mu R^2$$

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

$$\text{Entartungsgrad } 2J+1, \quad \Delta J = \pm 1$$

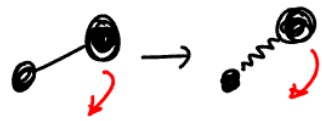


Erweiterungen des ein-fachsten Modells:

→ mehratomige Moleküle ( $\geq 2$ )

statt Trägheitsmoment  $I$   
Trägheitstensor  $\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix}$   
im Hauptachsensystem

→ nicht-starrer Rotor



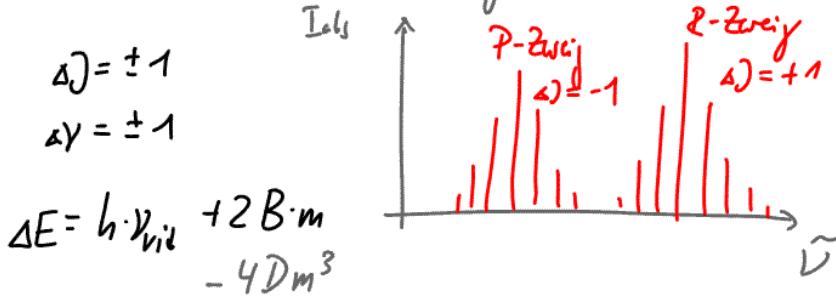
$$E_J = B \cdot (J+1)J - \underbrace{D_0 \cdot J^2(J+1)^2}_{\text{Korrekturterm}}$$

$$D_0 = \frac{\hbar^2}{2k_{\text{el}} R^6} \ll B$$

→ Intensitäten folgen aus Boltzmann-Formel mit Entartungsgrad und  $2B < kT$

— Schwingung & Rotation

2-atomig



$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = \pm 1$$

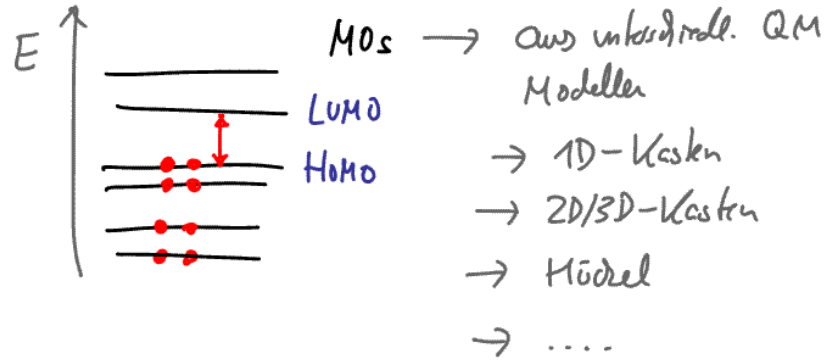
$$\Delta E = h \cdot \nu_{\text{vib}} + 2B \cdot m - 4Dm^3$$

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

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

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

### 3) Elektronische Anregungen

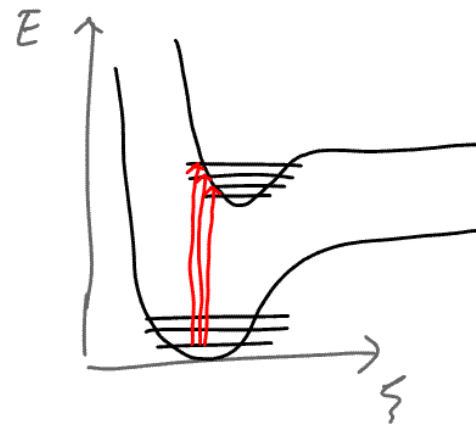


1D-Kasten für C-Ketten

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

$\nu_{\text{obs}}$

Frank-Condon Prinzip (Auswahlregeln)

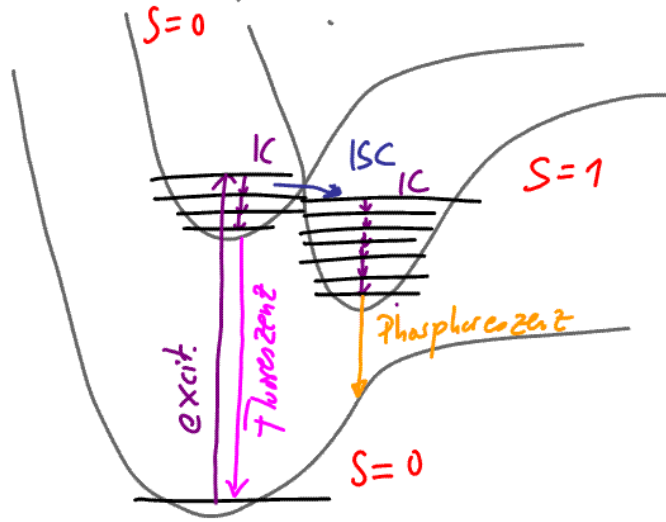


elektr. Auswahlregeln:  
 $\Delta S = 0, \Delta L_z = \pm 1, 0$

vibr. Auswahlregel:

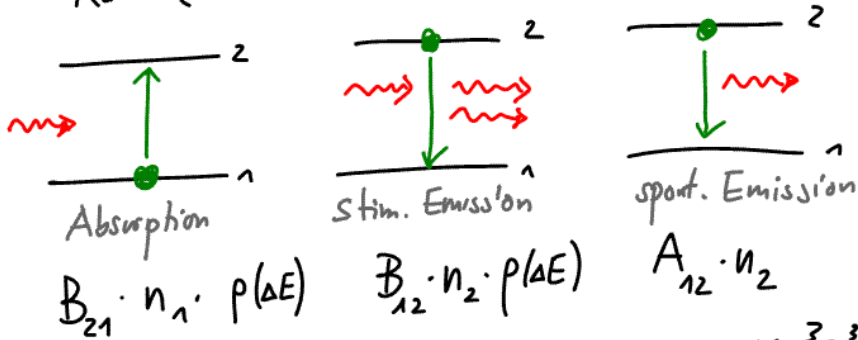
$$S_{v_f, v_i} = \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} dv \neq 0$$

# optisches Anregungs-Schema



Kopplung  
von  
el. Anregung  
und  
Vibration

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  $\tau = \frac{1}{A_{12}}$

