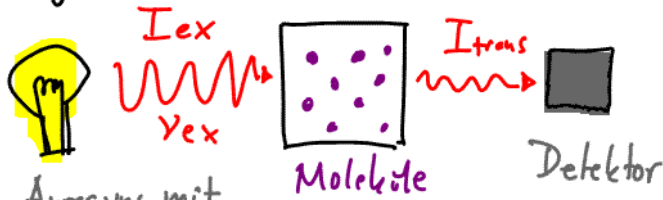


Zusammenfassung 1

Grundlagen der molekularen Spektroskopie



Anregung mit
elektromagnetischer
Welle

ν_{ex} , I_{ex}

(E, B)



Absorption erfolgt bei
diskreten Frequenzen ν_{ex} ,
Charakteristisch für das Molekül
Erlaubt Eigenschaften wie
Struktur, Bindungsstärke,
Dissoziationsenergie zu bestimmen

$$\omega = 2\pi\nu$$

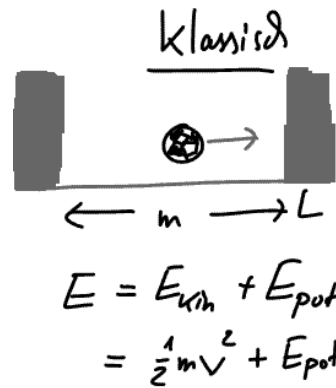
$$\nu \cdot \lambda = c$$

$$\text{Wellenzahl } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Wie kommt es zu den diskreten Absorptionslinien?

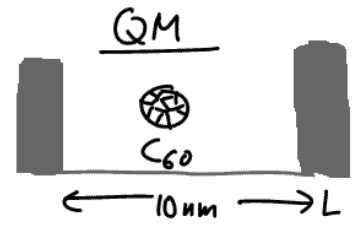
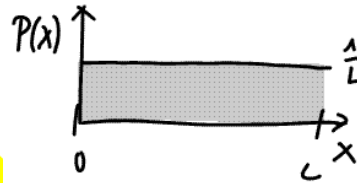
Dimension von Molekülen im nm Bereich

Physikalische Beschreibung durch Quantenmechanik



jede beliebige E möglich
(Kontinuierlich)

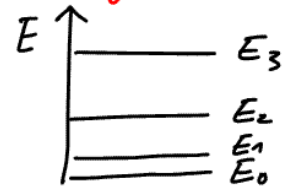
jeder beliebige Ort
möglich



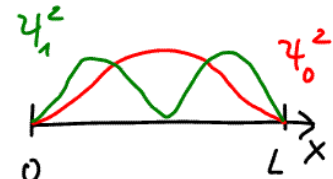
$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi \quad \text{Schrödinger Gleichung}$$

nur diskrete E_n ($n=0, 1, 2, \dots$)
möglich (Quanteneigenwert)



$\psi^*(x)\psi(x) =$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei x



$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_i(x) dx = 1 \quad \text{normiert}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = 0 \quad \text{falls } i \neq j \quad \text{orthogonal}$$

Dualismus Welle/Teilchen

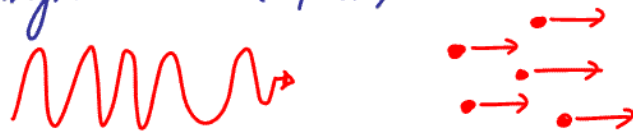
$\psi(x)$ ist richtige Beschreibung von qm-Teilchen
komplexe Funktion von x (1-dim, 1 Teilchen)

Klassische Wellen oder Teilchenbeschreibung führen beide nicht zum Ziel!

de Brooglie-Beziehungen
Impuls $p = \frac{h}{\lambda}$
Energie $E = h \cdot \nu$

Teilchen (E, p) als Welle (λ, ν) und umgekehrt

z.Bsp. Elektromagnetische Welle (λ, ν_{ex}) als Photonenstrom



Absorption ist nur möglich, wenn

$$h \cdot \nu_{ex} = E_{ex} = \Delta E = E_j - E_i$$

Energie eines Photons

Eigenzustände aus Schrödingers Gleichung

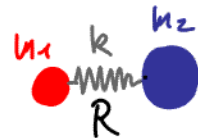
Resonante Absorption von em-Strahlung

⇒ scharfe Absorptionslinien



Schwingung von Molekülen

1) 2-atomares Molekül



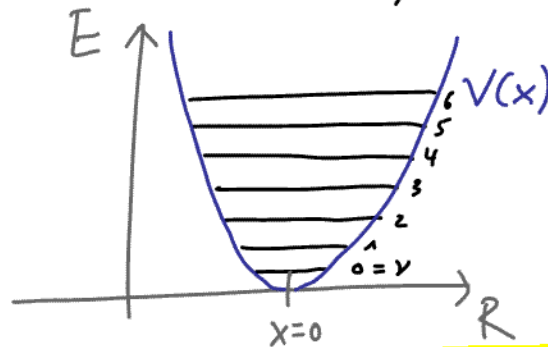
einfachstes Modell: harmonischer Oszillator

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (x = R - R_{eq})$$

Lösung von Schrödingers Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu_{cl} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

$$\omega_{cl} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



Zwischen welchen E -Niveaus ist Absorption möglich?

$$\mu_{ij} = \int \psi_i^* \vec{\mu} \psi_j dx$$

Übergangsdipol
Matrixelement

Dipol des Moleküls $\vec{\mu} = q \cdot \vec{e}$

Damit Absorptionsprozess zwischen Niveau i und j beobachtet werden kann, muß gelten:

- ① $h \cdot \nu_{ex} = \Delta E = E_i - E_j$
- ② $\mu_{ij} \neq 0$
- ③ $\left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x}\right) \neq 0$
- ④ $n_i \neq n_j$ Besetzungszahlen der Niveaus

Besetzungszahlen $\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}}$ Boltzmann-Gesetz

Für Vibration $n_0 \approx 99\%$
 $n_1 \approx 1\%$

$\mu_{ij} \neq 0$ für $i = j \pm 1$ ($\Delta v = \pm 1$)
 $\nu_{ex} \approx IR$

realistischeres Potential (mit Dissoziation)

Morse-Potential $V = D_e \cdot [1 - \exp(a(R_q - R))]^2$

$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$

Auswahlregeln für Absorption $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$
 da anperm. Oszill. schwache Intensität

$E_v = \hbar \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_{vib} - \frac{\hbar}{4} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_{vib} \cdot X_e$

X_e : Anharmonizitätskonstante $= \frac{\hbar \omega_{vib}}{4D_e} \ll 1$

Dissoziationsenergie $E_{dis} = D_e - \frac{\hbar \omega_{vib}}{2}$

Mehratomige Moleküle

N Atome, $3N$ Freiheitsgrade

$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$

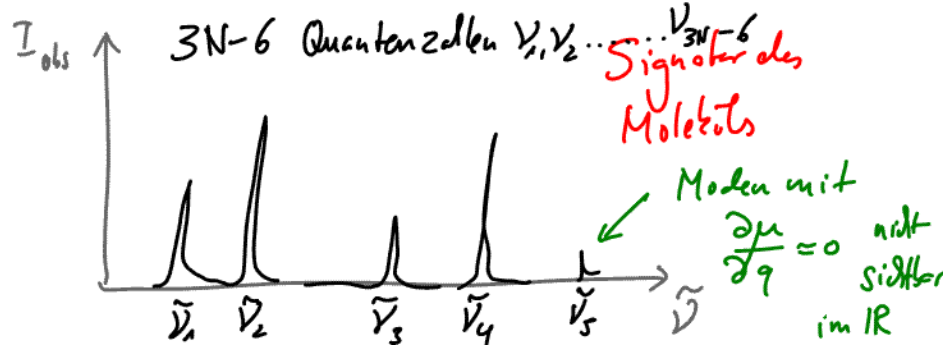
3 Translationsfreiheitsgrade

3 Rotationsfreiheitsgrade

$3N - 6$ Vibrationsfreiheitsgrade

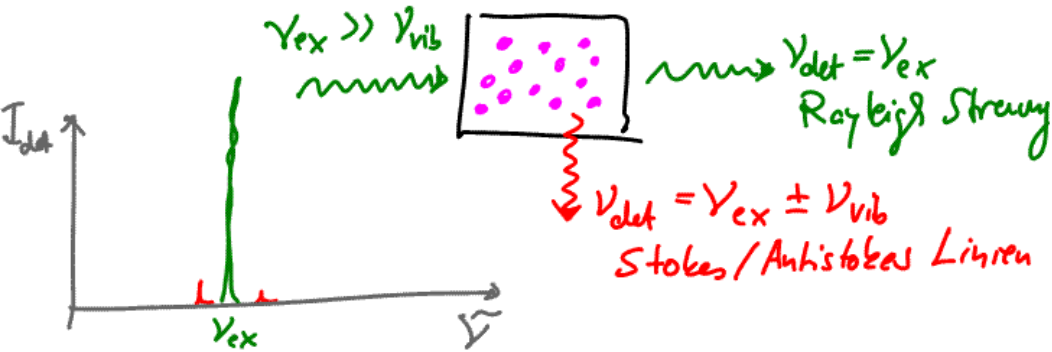
Normalmodenanalyse \rightarrow

$\omega_{vib1}, \omega_{vib2}, \dots, \omega_{vib3N-6}$

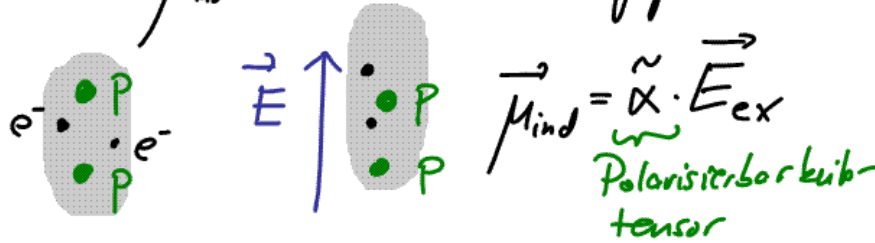


Raman - Spektroskopie

2. Möglichkeit die Schwingungsmoden zu beobachten



Raman-Effekt beruht auf dem induzierten elektr. Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ durch das em-Anregungsfeld



Fähigkeit die e⁻ im Molekül zu verschieben.

Wichtig für Raman-Linie $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right) \neq 0$

$$\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{im geeigneten Koord. System}$$