

# Allgemeine Hinweise Vorlesung PC III WS 2017

**Vorlesung** Di 17.10 und 24.10: 9:15-10:45 OSZ/H6  
Danach (ab 3.11): 14:15-15:45 Chemie H1

## Übungsgruppen:

Gruppe 1: Fr 11-12 H1			Claudia Grytz
Gruppe 2: Fr 11-12 N100/114			Diane Daube
Gruppe 3: Fr 12-13 N100/114			Thilo Hetzke

Website [www.Prisner.de](http://www.Prisner.de) (Teaching/PCIII)

Allgemeine Hinweise, Skripte, Übungsaufgaben

## Übungsaufgaben:

**Ausgabe** jeweils Freitags auf Webseite

### Rückgabe:

1 Woche später vor der Vorlesung oder in der Übungsgruppe

### Besprechung:

1 Woche später in Übungsgruppen

**70% der Klausuraufgaben basieren auf Übungsaufgaben!**

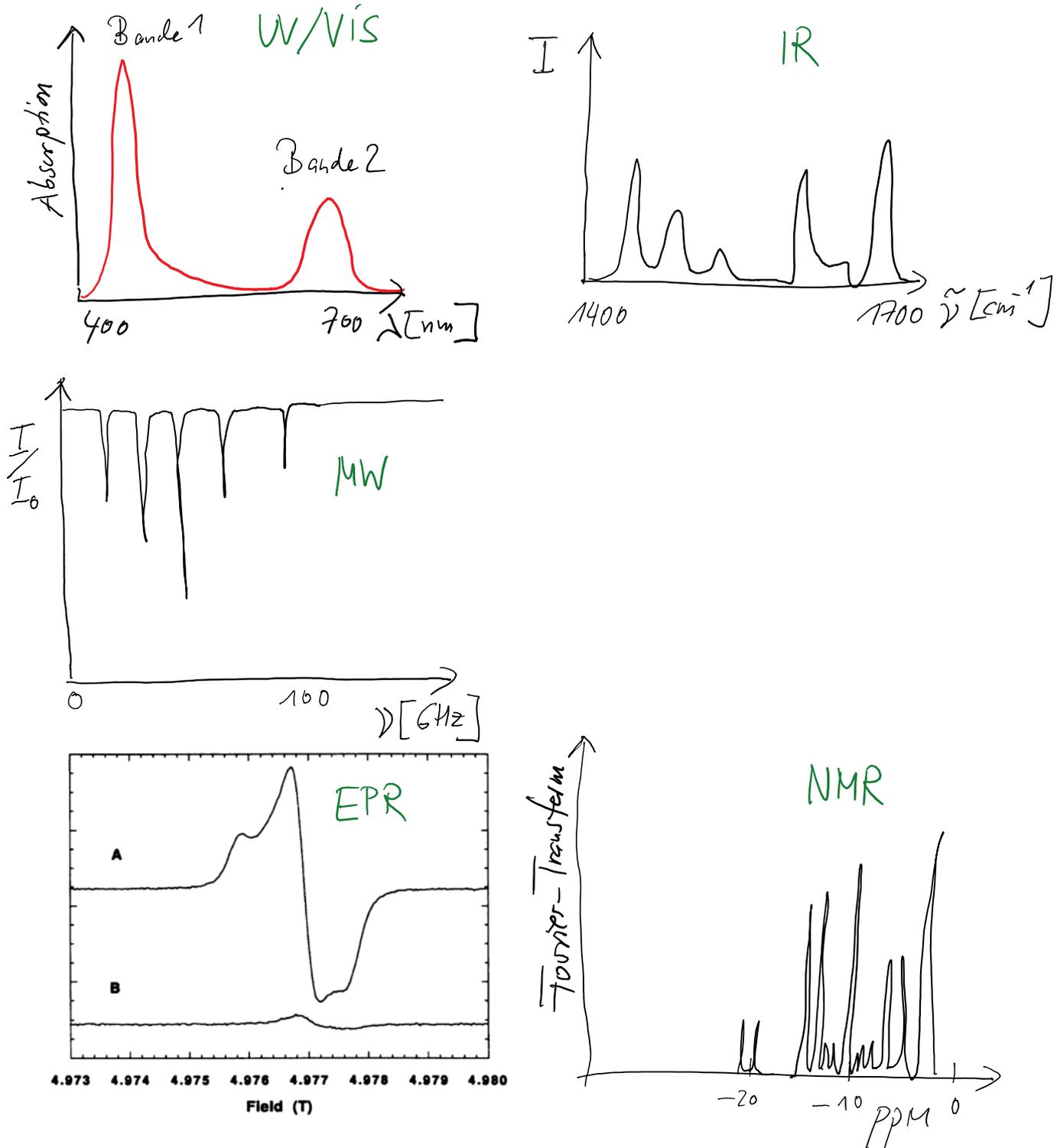
**Klausurtermin:** Freitag 23. Februar 2018 10:00-13:00 OSZ/H1  
**Nachholtermin:** Montag 26. März 2018 13:00-16:00 OSZ/H1

# Einführung in die Spektroskopie

Spektroskopie:

Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie (Atomen, Molekülen, Festkörpern)

Spectrum (lat. Bild, Erscheinung, Gespenst.... Vielfalt)



# Historisch Spektrum



Newton:

Dispersion  
( $\lambda$ -abhängige Brechung) von  
weißem Licht  
im Prisma



Fraunhofer:

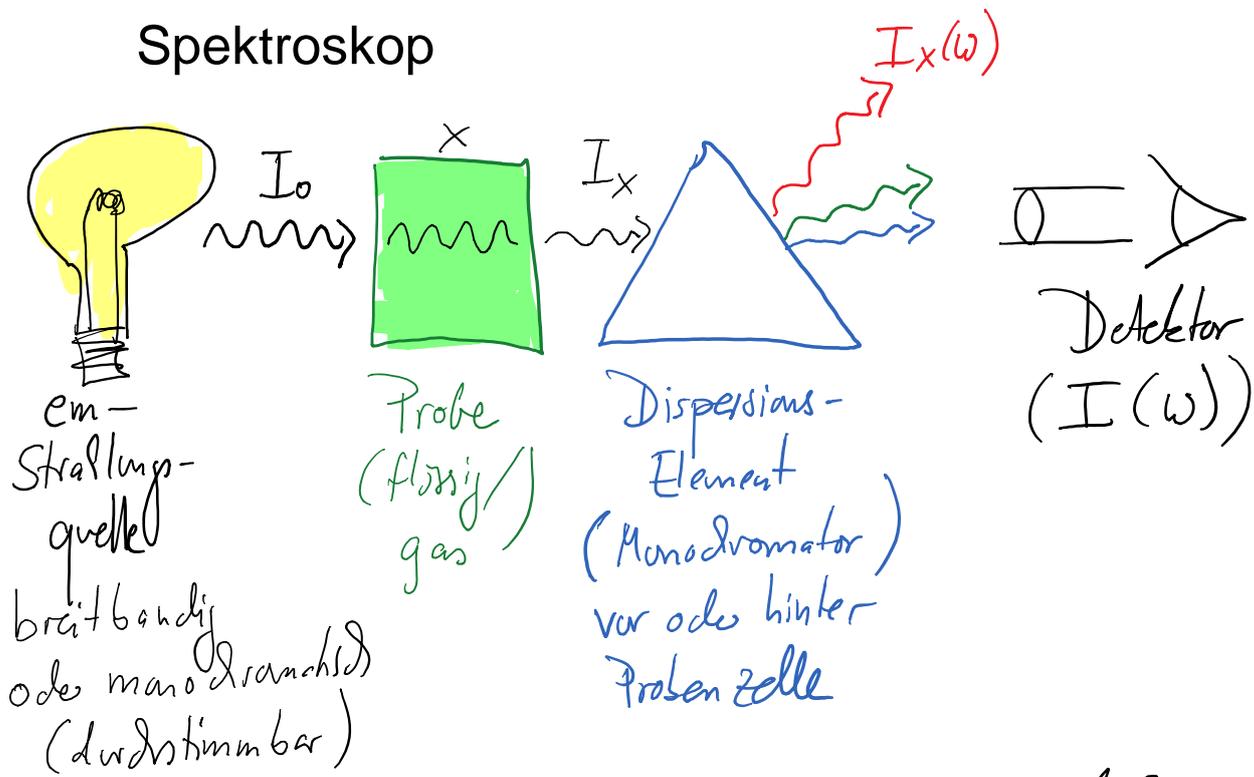
Scharfe schwarze  
(Absorptionsbanden)  
im sichtbaren  
Spektrum von  
Sonnenlicht



Kirchhoff & Bunsen

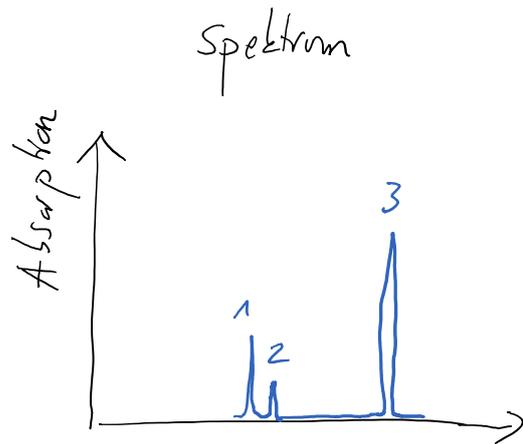
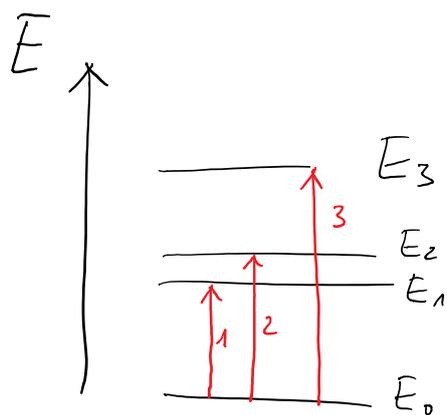
Einsatz als  
analytische Methode  
zur Detektion von  
Molekülen/Atomen

# Spektroskop



Zusätzlich: Referenz-Zweig (Glasröhren, Lösemittel)  
: Anregung mit kurzen em-Pulsen ....

# QM Beschreibung von Spektren



Eigenzustände  
mit Eigen-Energien  
 $E_n$  charakterisieren  
Molekül eindeutig

**Fingerprint  
(Barcode)**

Experimenteller Zugang zu E-Diagramm  
 $h \nu_{\text{abs}} = \Delta E = E_f - E_i$   
 $E_i$ : Anfangszustand vor Abs.  
 $E_f$ : Endzustand nach Abs.

Jedoch: Abbildung von Absorptionslinien auf  
E-Diagramm nicht immer einfach!

Hilfreich zur Zuordnung:

- 1)  $h \cdot \nu_{\text{abs}} = \Delta E_{fi}$
- 2)  $I \sim \frac{n_i - n_f}{n_i + n_f}$
- 3)  $I \sim$  Übergangs-Wahrscheinl.

zu 2) : Boltzmann-Statistik auf PC II

zu 3) : QM-Berechnung / Auswahlregeln  
(Gruppen Theorie!)

# E-Skalen

## Klassifizierung der Frequenzbereiche

$\log \nu$	$\lambda$	Bereich	Prozess	Methode
8	3m	RF	Kern-Zeemann	NMR
10	3cm	MW	e-Zeemann Rotation	EPR MW
13	30 $\mu$ m	IR	Vibration	IR
15	300nm	UV-VIS	e-Anregung	Fluoreszenz UV-VIS UPS
18	0.3nm	X	innere e <sup>-</sup>	Röntgen Auger
20	3pm	$\gamma$	Kernzustände	Mössbauer $\gamma$ -Spekt.

$$E = h \cdot \nu, \quad c = \lambda \cdot \nu, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} (\tilde{\nu}) \hat{=} 30 \text{ GHz} (\nu) = 12 \text{ meV} (E)$$

$$(1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

$$\text{therm. Energie (300K)} \quad E_+ = k \cdot T = 26 \text{ meV}$$

$E_{\text{ex}} \gg kT$  : Stabilität d. Moleküle, Zersetzung

$E_{\text{ex}} \ll kT$  : kleine Besetzungswahrscheinl., Empfindlichkeit

## Wechselwirkung von Licht und Materie

Zur Beschreibung von Absorption und Emission von em-Strahlung wird die zeitabhängige SG benötigt:

$$\hat{H}\Psi(t, \vec{r}) = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t, \vec{r})$$

a) H nicht zeitabhängig sind die Eigenfunktionen:

$$\Psi_n(t, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

Wobei  $\Psi_n(r)$  die EF zur zeitunabhängigen SG mit den Eigenwerten  $E_n$  sind

Falls  $\Psi$  EF zu H alles wie vorher

Falls  $\Psi$  keine EF zu H ergeben sich zeitliche Interferenzen aus den Exponentialfaktoren

b) Mit Einstrahlung von em-Strahlung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \leftarrow \text{em-Welle mit } \omega_L$$

$\hat{H}_0$  Hamilton Operator des Moleküls

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E} = -\mu_z E_0 \cos(\omega_L t)$$

WW von elektr. Dipol des Moleküls mit E-feld von em-Strahlung (in z-Richtung linear polarisiert)

$$\vec{\mu}_e = qe \cdot z, \quad E_0 = \text{elektr. Feldamplitude konstant über Molekül wenn } \lambda_L \gg \text{Molekül}$$

# Inhaltsangabe

1. Einführung Molekulare Spektroskopie
2. Absorption und Emission
3. Vibrations-Spektroskopie I: 2-atomige Moleküle
4. Vibrations-Spektroskopie II: Mehratomige Moleküle
5. Raman-Spektroskopie
6. Rotations-Spektroskopie
7. Rotations/Schwingungs-Kopplung
8. Elektronische Anregungen
9. Termsymbole / Photoelektronen-Spektroskopie
10. Franck-Condon Prinzip, Jablonski-Diagramm
11. Zeit & Ortsaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie
12. FRET
13. CD-Spektroskopie
14. NMR Spektroskopie
15. EPR Spektroskopie

# Literatur

- Atkins, dePaula: Physikalische Chemie, Wiley-VCH
- Engel, Ried: Physikalische Chemie, Pearson
- Kuhn, Försterling: Principles of Phys. Chem. Wiley
  
- Haken, Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Springer
- Atkins, Friedmann: Molecular Quantum Mechanics, Oxford
- Banwell/McCash: Molekülspektroskopie, Oldenburg
- Skrabal: Spektroskopie, vdf Hochschulverlag
  
- McQuarrie: Quantum Chemistry, University Science Books
- Schäfer, Schmidt: Methods in Physical Chemistry, Wiley
- Lambert et al.: Spektroskopie, Pearson
- Winter, Noll: Methoden der Biophysik. Chemie, Teubner

# Statements von Wissenschaftlern zur Spektroskopie und Instrumentellen Methodik:



Light waves and there uses (1903)

*"Die wichtigsten Grundgesetze und Grundtatsachen sind alle schon entdeckt. Unsere zukünftigen Entdeckungen müssen wir in der 6. Dezimalstelle suchen!"*

Abraham Michelson (1852-1931)  
1. US Nobelpreis Träger 1907



Elements of Chemical Philosophy (1820)

*"Nothing tends so much to the advancement of knowledge as the application of a new instrument. The native intellectual powers of men in different times, are not so much the causes of success of their labours, as to the particular nature of the means of artificial resources in their possession"*

Sir Humphrey Davy  
(1778 - 1829)

# Nobelpreisträger auf dem Gebiet der Spektroskopie & Instrumentellen Methodik

Lorentz, Zeeman P 1902 Zeeman Aufspaltung  
Lenard P 1905 Elektronenstrahlröhre  
Michelson P 1907 Michelson-Interferometer  
von Laue P 1914 Beugung von Gamma-Strahlen  
Bragg P 1915 Beugung von em-Wellen  
Barkla P 1917 Röntgenbanden von Elementen  
Stark P 1919 Stark-Effekt  
Aston C 1922 Massenspektrographie  
Siegbahn P 1924 Röntgen-Spektroskopie  
Compton P 1927 Compton-Effekt  
deBroglie P 1929 Welleneigenschaften von Elektronen  
Raman P 1930 Raman-Spektroskopie  
Hess, Anderson P 1936 Kosmische Strahlung  
Debye C 1936 Dipolmomente  
Davison, Thomson, P 1937 Beugung von Elektronen  
Lawrence P 1939 Zyklotron  
Stern P 1943 Molekular-Strahl Methode  
Rabi P 1944 Resonanz-Methode zu magnetischen Eigenschaften  
Appleton P 1947 Physik der oberen Erdatmosphäre  
Bloch, Purcell P 1952 NMR-Spektroskopie  
Zernicke P 1953 Phasenkontrastmethode  
Lamb P 1955 Feinstruktur Wasserstoffspektrum  
Kusch P 1955 Bestimmung magnetisches Moment des Elektrons  
Mössbauer P 1961 Mössbauer-Spektroskopie  
Townes, Bassov, Prochorow P 1964 Maser & Laser  
Kastler P 1966 Atomspektroskopie  
Eigen, Norish, Porter C 1967 Zeitaufgelöste Laserspektroskopie  
Herzberg C 1971 Mikrowellen-Spektroskopie von Molekülen in Gasphase  
Penzias, Wilson P 1978 Kosmische MW Strahlung  
Bloembergen, Schawlow, P 1981 Laser-Spektroskopie  
Siegbahn P 1981 Elektronenspektroskopie  
Ruska P 1986 Elektronen-Optik  
Paul, Dehmelt P 1989 Ionen-Falle  
Ramsey P 1989 Atomuhr  
Ernst C 1990 FT-NMR Spektroskopie  
Cruzen, Molina, Rowland, C 1995 Ozon in Atmosphäre  
Zewail C 1999 Femtosekunden-Spektroskopie  
Fenn, Tanaka C 2002 Massenspektrometrische Techniken  
Wütrich C 2003 2D-NMR Spektroskopie Anwendungen  
Kuen Kao P 2009 Faseroptik  
Boyle, Smith, P 2009 CCD Sensortechnik  
Akasaki, Amano, Nakamura P 2014 Blaue Laserdioden  
Petzig, Hell, Moerner C 2014 Hochauflösende Lichtmikroskopie  
Weiss, Barish, Thorne P 2017 Gravitationswellen-Detektoren  
Dubochet, Frank, Henderson C 2017 Kryo-Elektronenmikroskopie