

Allgemeine Hinweise Vorlesung PC III WS 2019

Vorlesung Fr 14:15-15:45 H1

Übungsgruppen:

Gruppe 1: Fr 11-12 N100/114	Alberto Collauto		
Gruppe 2: Fr 12-13 N100/114	Chavdar Slavov (Englisch)		
Gruppe 3:Fr 12-13 N H1	Matthias Brettschneider		

Website www.Prisner.de (Teaching/PCIII)

Allgemeine Hinweise, früheres Skript, Übungsaufgaben
Matlab Skripte zur Lösung

Übungsaufgaben:

Ausgabe jeweils Freitag auf Webseite

Besprechung: 1 Woche später in Übungsgruppen

70% der Klausuraufgaben basieren auf Übungsaufgaben!

**Optimale Klausurvorbereitung: 1 Stunde pro Woche
Übungsaufgaben selber probieren, dann 1 Stunde mit
Kommilitonen diskutieren, dann Übungsgruppe!**

Klausurtermin: Donnerstag 20.2 2020 13:00-16:00 OSZ/H2

Nachholtermin: Montag 6.4. 2020 13:00-16:00 OSZ/H3

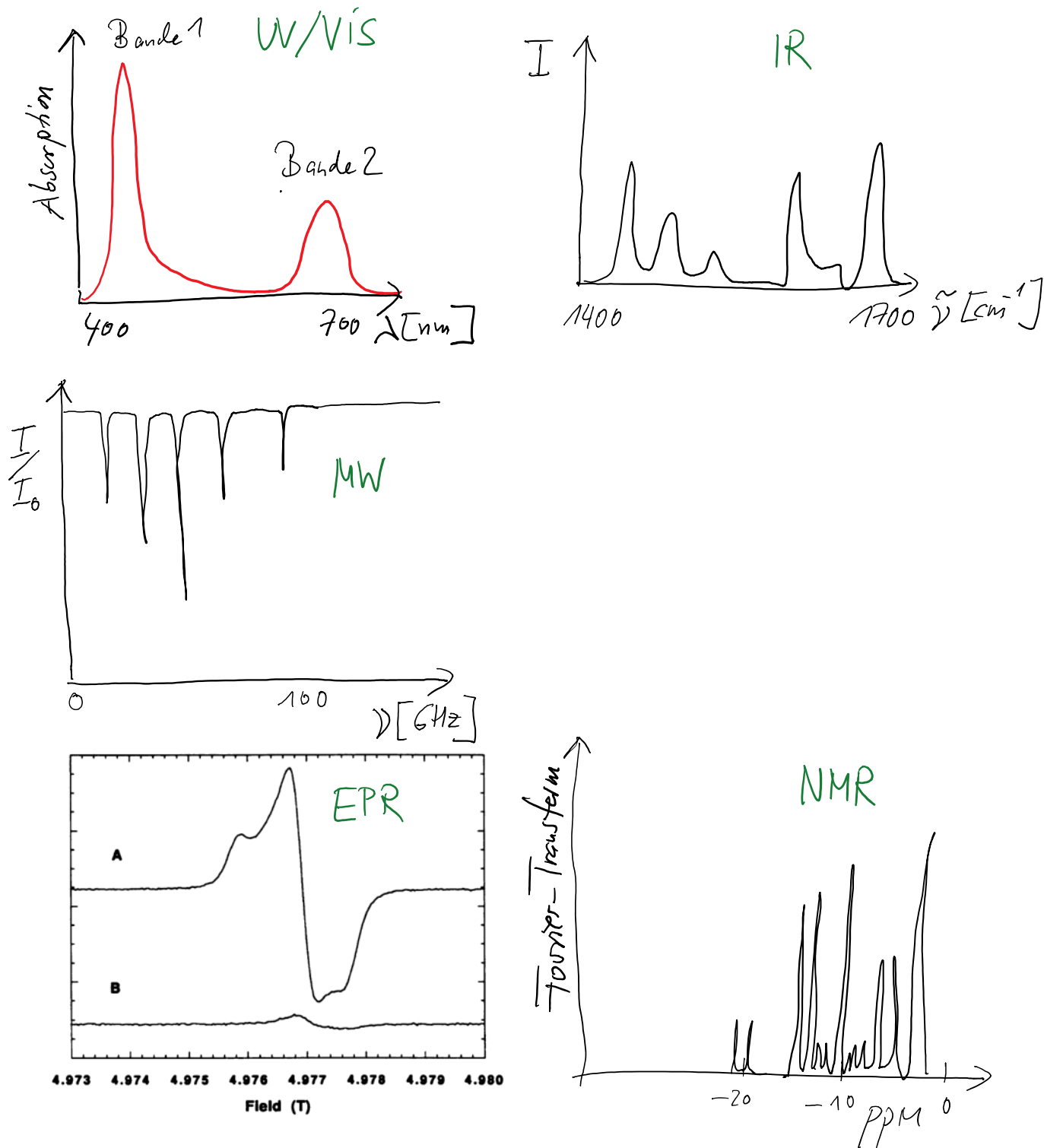
1 Handgeschriebenes DIN A4 Blatt mit Formeln kann
mitgebracht werden

Einführung in die Spektroskopie

Spektroskopie:

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

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



Historisch Spektrum



Newton:

Dispersion
(λ -abhängige
Brechung) von
weißem Licht
im Prisma



Fraunhofer:

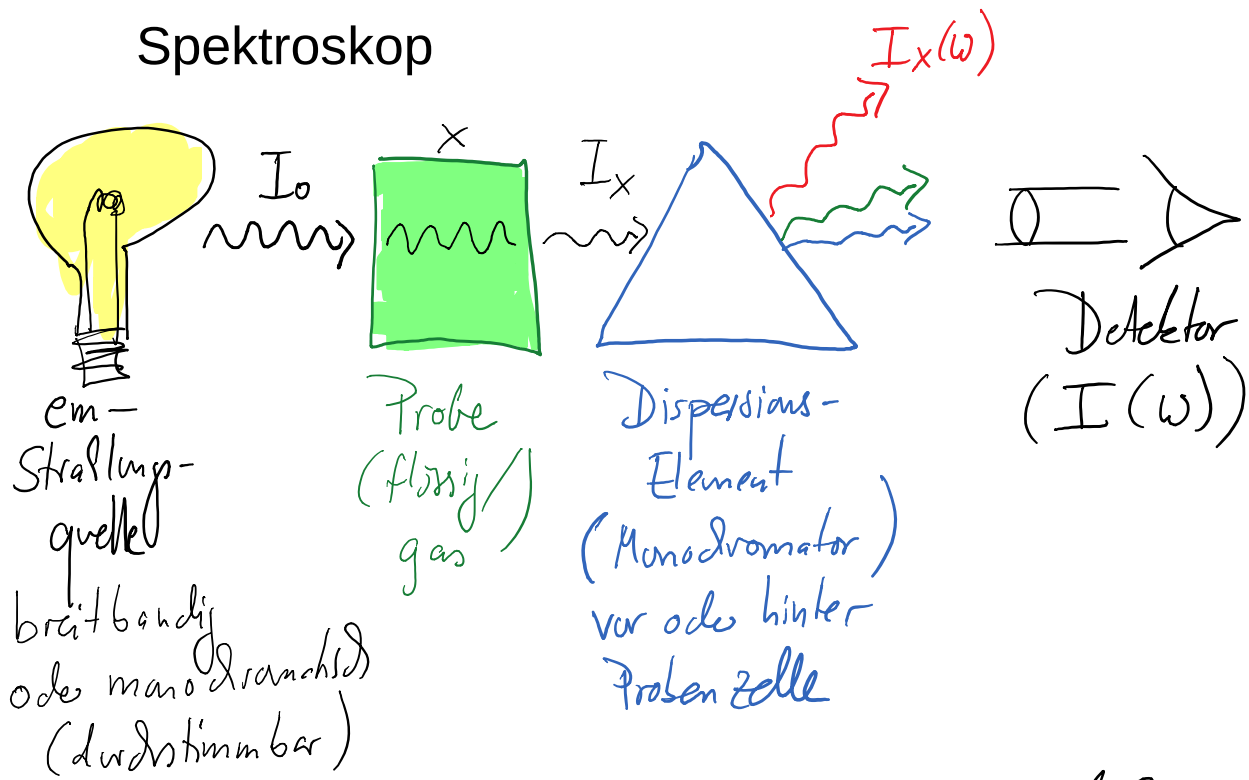
Scharfe schwarze
(Absorptionsbanden)
im sichtbaren
Spektrum von
Sonnenlicht



Kirchhoff & Bunsen

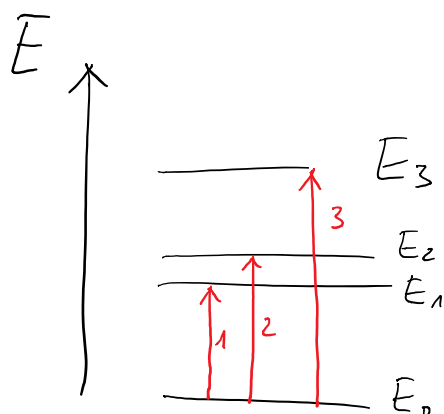
Einsatz als
analytische Methode
zur Detektion von
Molekülen/Atomen

Spektroskop



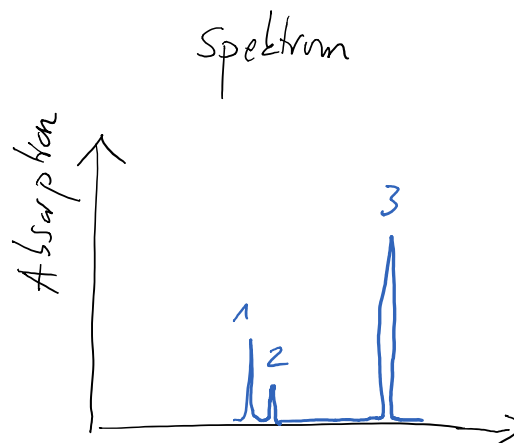
Zusätzlich: Referenz-Zweig (Glasröhren, Lösemittel)
: Anregung mit kurzen em-Pulsen

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!

Hilfsmittel 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
(Gruppentheorie!)

E-Skalen

Klassifizierung der Frequenzbereiche

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

W

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

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

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

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

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

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

QM WW mit em-Strahlung 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 $\Psi_n(\vec{r})$ die EF zur zeitunabhängigen SG mit den Eigenwerten E_n sind

Falls Ψ EF zu H alles wie vorher

Falls Ψ keine EF zu H ergeben sich zeitliche Interferenzen aus den Exponentialfaktoren

b) Mit Einstrahlung von em-Strahlung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

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

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E} \leftarrow \text{em-Welle mit } \omega_L$$

$$= -\mu_z E_0 \cos(\omega_L t)$$

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

$$\vec{\mu}_e = q_e \cdot z, \quad E_0 = \text{elektr. Feldamplitude}$$

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. Kurze Einführung in die Gruppentheorie
6. Raman-Spektroskopie
7. Rotations-Spektroskopie
8. Rotations/Schwingungs-Kopplung
9. Elektronische Anregungen
10. Termsymbole / Photoelektronen-Spektroskopie
11. Franck-Condon Prinzip, Jablonski-Diagramm
12. Zeit & Ortsaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie
13. Förster Resonanz Energie Transfer
14. Circular Dichroismus
15. Spin und magnetisches Moment
16. NMR Spektroskopie
17. 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

- Cohen-Tannoudji Quantum Mechanics Wiley

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 Nobelpreisträger 1907*



Elements of Chemical Philosophy (1820)

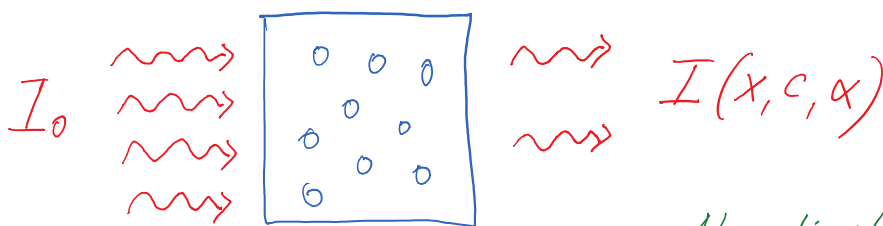
"Nothing tends so much to the advancement of knowledge as the application of a new instrument. The native intellectual powers of men in different times, are not so much the causes of success of their labours, as to the particular nature of the means of artificial resources in their possession"

*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
Arthur Ashkin P 2018 optische Pinzette
Gérald Mourou, Donna Strickland P 2018 Ultrakurze Laserpulse durch Chirp

Absorption von em-Strahlung



α : Absorptionskoeffizient
 { Molekülspezifisch, $f(\lambda)$ }

Lambert-Beer'sches Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot x}$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot c \cdot x$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot x \rightarrow$$

$$\epsilon = \frac{\alpha}{\ln 10} = \alpha / 2.303$$

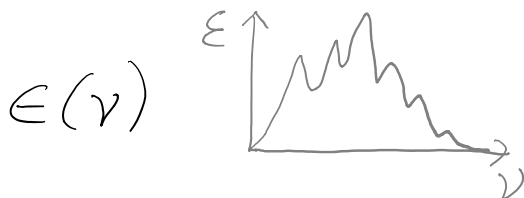
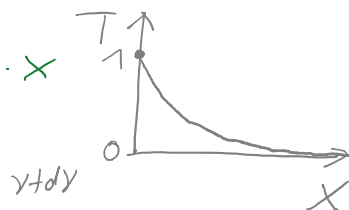
molarer dekadischer Absorptionskoeff.
Extinktionskoeffizient

$$[\epsilon] = \frac{1}{M \text{ cm}^{-1}} \quad M = \frac{\text{Mol}}{\ell}$$

Optische Dichte
Transmission

$$OD = \epsilon \cdot c \cdot x$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot c \cdot x}$$



$$A = \int \epsilon(\nu) d\nu$$

integraler Absorptionskoeffizient
 für electr. Übergang

Oszillatorstärke $f = \frac{4m_0 c \cdot \epsilon_0 \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A = 1.44 \cdot 10^{-19} \cdot A \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$

m_0 : Masse e^- , c : Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 : Dielekt. Konst., N_A : Los. Zahl, e : e-Lad.

(starke elektronische Übergänge: $f \approx 1$, $\epsilon \sim 10^4 - 10^5 \frac{1}{M \text{ cm}}$)

später: $f = \frac{8\pi^2 m_0 \nu}{3 h e^2} \mu_{21}^2$

$$\vec{\mu}_{21} = \int \psi_2^* \vec{e} r \psi_1 dV$$

Übergangsdipolmoment

Dipol-Näherung

$h\nu$

2 ψ_2 E_2

1 ψ_1 E_1

Vorher (initial)

$$\psi_i = \psi_1$$

$$E_{\text{vorher}} = E_1 + h\nu$$

—●—

—

Nachher (final)

$$\psi_f = \psi_2$$

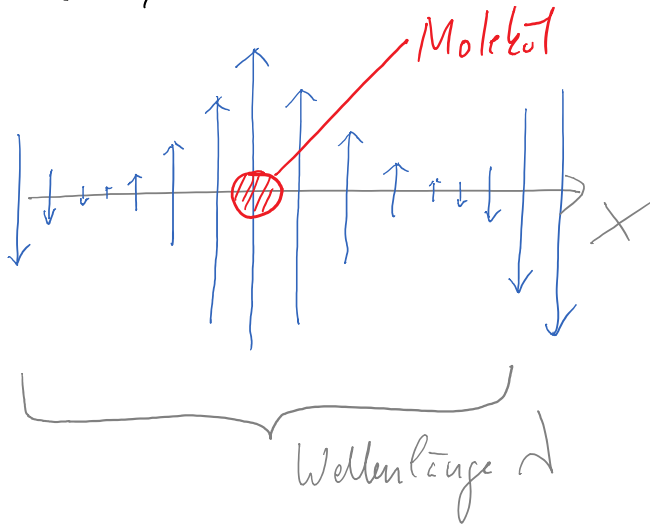
$$E_{\text{nachher}} = E_2$$

E-Erhaltung : $\hbar\omega_{em} = \Delta E = E_2 - E_1$
 $(\Theta_{21} = \Theta_{12} = \int \psi_2^* \psi_1 dV \neq 0)$

em-Welle { elektrisches Feld, linear polarisiert }

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \cdot \left\{ e^{i(kx - \omega t)} + e^{-i(kx - \omega t)} \right\}$$

$\cos(kx - \omega t)$



falls $\lambda \gg \text{Molekül}$

$$e^{-ikx} \approx 1$$

Dipol-Näherung für WW

$$\tilde{\mathcal{H}} = \underbrace{\tilde{\mathcal{H}}_0}_{\text{Molekül}} + \underbrace{\tilde{\mathcal{H}}_1(t)}_{\text{em-Welle / WW mit Molekül}}$$

Kin. + pot. (e^- + Kerne)

$\vec{E}(\vec{r})$ Felder

für e^- : $\underbrace{e \cdot z \cdot E_0 \cos(\omega_{em} t)}_{\mu_z \text{ Dipol}}$

QM-Beschreibung

$\tilde{\mathcal{H}}$ ist zeitabhängig $\{\tilde{\mathcal{H}}_1(t)\} \rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \tilde{\mathcal{H}} \cdot \psi(t)$$

Zeitabh. SG

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_0 + \tilde{\mathcal{H}}_1$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 \psi_v^0 = i\hbar \frac{\partial \psi_v^0}{\partial t} \quad \{\text{ohne em-Feld}\}$$

$$\psi_v^0(t) = e^{-i\omega_v t} \cdot \psi_v$$

$\hbar\omega_v = E_v$ Eigenenergien
 ψ_v = zeitunabh. EF zu $\tilde{\mathcal{H}}_0$
 v : QZ (1 oder mehrere!)

Ansatz für $\psi(t)$:

$$\psi(t) = \sum_v c_v(t) \cdot \psi_v^0$$

zu suchen $c_v(t)$

Ansatz in SG:

$$i\hbar \sum_v \dot{c}_v \psi_v^0 + \sum_v c_v \cdot E_v \cdot \psi_v^0 = \sum_v c_v \tilde{\mathcal{H}}_0 \psi_v^0 + \sum_v c_v \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_v^0$$

$$i\hbar \sum_v \dot{c}_v \psi_v^0 = \sum_v c_v \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_v^0$$

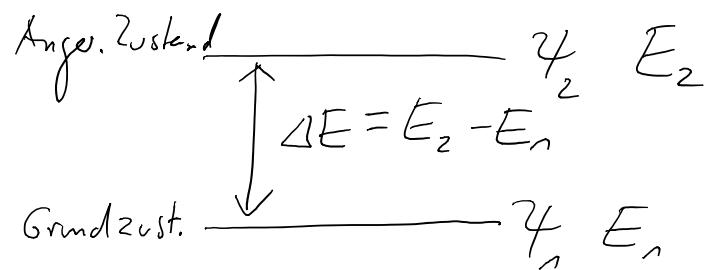
v gekoppelte Diff-Gleichungen

Benutze Orthogonalität von ψ_v^0 zur Vereinfachung:
 Multiplikation mit ψ_μ^{0*} :

$$\dot{c}_\mu(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_v c_v(t) H_{\mu v} \quad (1)$$

mit $H_{\mu v} = \int \psi_\mu^{0*} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_v^0 dV$ Matrixelemente der Störung

Zwei-Niveau System



$$\psi(t) = c_1(t) \cdot \psi_1^0 + c_2(t) \psi_2^0$$

$$c_1^*(t) c_1(t) = c_1^2(t) \equiv \text{Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand}$$

$$1 - c_1^2(t) = c_2^2(t) \equiv \text{Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Anregungszustand}$$

Einsetzen in ①:

gekoppelte
Diff-Gl

$$\begin{cases} \dot{c}_1(t) = \frac{1}{i\hbar} \{ c_1(t) \cdot H_{11} + c_2(t) H_{12} \} \\ \dot{c}_2(t) = \frac{1}{i\hbar} \{ c_1(t) \cdot H_{21} + c_2(t) H_{22} \} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_1^{0*} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_1^0 dV = \int \psi_1^{0*} e^{i\omega_1 t} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_1^0 e^{-i\omega_1 t} dV \\ &= \underbrace{\int \psi_1^{0*} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_1^0 dV}_{h_{11}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \psi_1^{0*} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_2^0 dV = \int \psi_1^0 e^{+i\omega_1 t} \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_2^0 e^{-i\omega_2 t} dV \\ &= e^{-i\Delta\omega t} \underbrace{\int \psi_1^0 \tilde{\mathcal{H}}_1 \psi_2^0 dV}_{h_{12}} \quad (\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1) \end{aligned}$$

usw.

Es kann gezeigt werden, dass $h = \begin{pmatrix} 0 & \hbar V \\ \hbar V^* & 0 \end{pmatrix}$

Rabi-Formel

$$\dot{c}_1(t) = -i V c_2(t) e^{-i\omega t} \quad (2)$$

$$\dot{c}_2(t) = -i V^* c_1(t) e^{+i\omega t} \quad (3)$$

Lösung durch $\frac{d}{dt}$ (3) und dann Einsetzen von (2) [z.Bsp]

homogene
Diff-Gl.
2. Ordnung

$$\ddot{c}_2(t) = -V^2 c_2(t) + i\Delta\omega \dot{c}_2(t)$$

allgemeine
Lösung:

$$c_2(t) = \left(A \cdot e^{i\Omega t} + B e^{-i\Omega t} \right) e^{i\frac{\Delta\omega}{2}t}$$

mit $\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\omega^2 + 4V^2}$

Anfangsbedingung: $\psi(t=0) = \psi_1^0 \leadsto \begin{matrix} c_1(0) = 1 \\ c_2(0) = 0 \end{matrix}$

$$\leadsto c_2(t) = -\frac{i|V|}{\Omega} \sin(\Omega t) e^{i\frac{\Delta\omega}{2}t}$$

genauso: $c_1(t) = \left[\cos(\Omega t) + \frac{i\Delta\omega}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right] e^{-i\frac{\Delta\omega}{2}t}$

Wahrscheinlichkeit
Molekül in
angereg. Zustand
zu finden

$$P_2(t) = |c_2(t)|^2 = \frac{V^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega t)$$

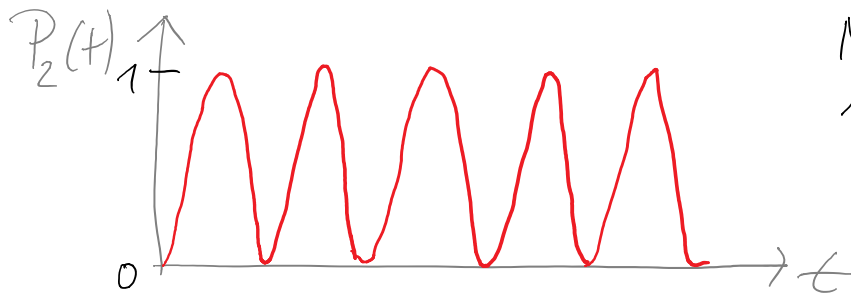
Rabi-Gleichung

Unterschiedliche Anregungen

I) falls $\Delta\omega = 0$ { entartete Zustände 1, 2 }

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\omega^2 + 4V^2} = |V|$$

$$P_2(t) = c_2(t)^2 = \frac{|V|^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega t) = \sin^2(|V|t)$$



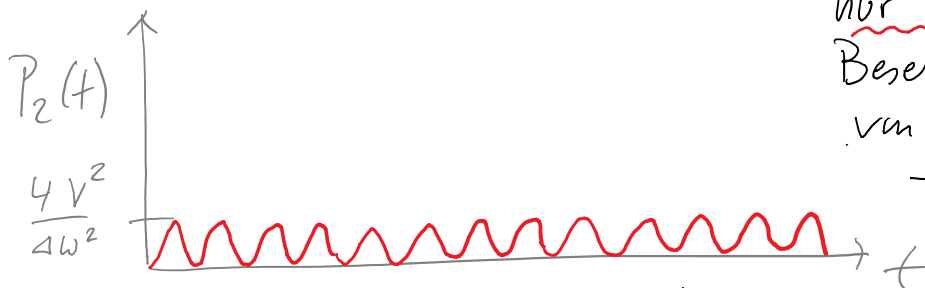
Molekül oszilliert zwischen
1) und 2)

$\sim$ WW-Stärke $|V|$

II) $\Delta\omega \gg |V|$ { WW Stärke $\ll$ E-Aufspaltung }

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\omega^2 + 4|V|^2} \approx \frac{\Delta\omega}{2}$$

$$\rightarrow P_2(t) \approx \frac{4V^2}{\Delta\omega^2} \sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)$$



nur kleine $\left(\frac{4V^2}{\Delta\omega^2}\right)$
Besetzungswahrscheinlichkeit
von |2>

Frequenz $\sim \Delta\omega$

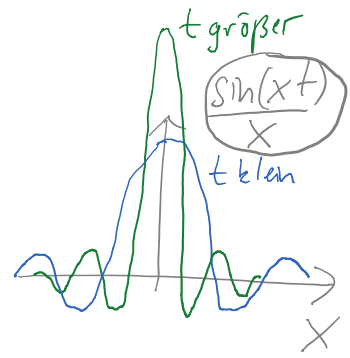
III) $h_{12} = \hbar V (e^{i\omega_{em}t} + e^{-i\omega_{em}t}) = 2\hbar V \cos(\omega_{em}t)$
em-Welle mit
Frequenz ω_{em}

Löse inhom. Diff-Gleichung:

$$c_2(t) = V \left\{ \underbrace{\frac{e^{i(\Delta\omega + \omega_{em})t} - 1}{\Delta\omega + \omega_{em}}}_{\text{sehr klein, kann vernachlässigt werden}} + \frac{e^{i(\Delta\omega - \omega_{em})t} - 1}{\Delta\omega - \omega_{em}} \right\}$$

Fermi's Goldene Regel

$$P_2(t) = \frac{4V^2}{(\Delta W - W_{em})^2} \sin^2(\Delta W - W_{em})t$$



P_2 wird groß für $\Delta W = W_{em} \leadsto \hbar W_{em} = E_2 - E_1$
 Resonanz-Bedingung

$$\lim_{\Delta W - W_{em} \rightarrow 0} P_2(t) = V^2 \cdot t^2 \quad \{ \text{für } V^2 t^2 \ll 1 \}$$

Übergangswahrscheinlichkeit $\sim V^2$

$$\text{Rate } R_{21} = \frac{dP_2(t)}{dt} = \frac{2V^2}{(\Delta W - W_{em})} \sin\{(\Delta W - W_{em})t\}$$

Für eine "kontinuierliche" Verteilung von Anregungszuständen (Bänder)



$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q S_q(E_f) |H_{qi}(0)|^2$$

Fermi's
Golden
Rule

S_q : Zustandsdichte von Anregungszuständen
 die durch $QZ q$ beschrieben werden

in Dipol-Näherung:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} S_q(E_f) \cdot E_0^2 \mu_{fi}^2$$

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu_z \psi_i dV$$

Lebensdauer angeregter Zustände

Natürliche Lebensdauer angeregter Zustände

Für angeregte Zustände findet man oft:

$$|\psi_e^* \psi_e| = \psi_e^2(0) e^{-t/\tau}$$

exponentieller Zerfall

stationärer Eigenzustand ψ_e hat selber Zeitabhängigkeit:

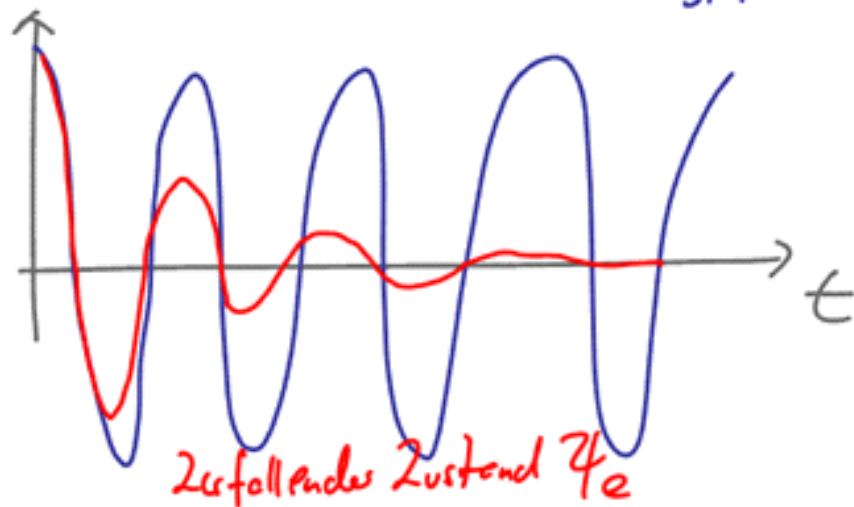
$$\psi_e(t) = \psi_e(0) \cdot e^{-iE_e t/\hbar}$$

zerfallende Wellenfunktion

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-iE_e t/\hbar - t/2\tau}$$

$\text{Re } \psi$

stat. Zustand ψ_e

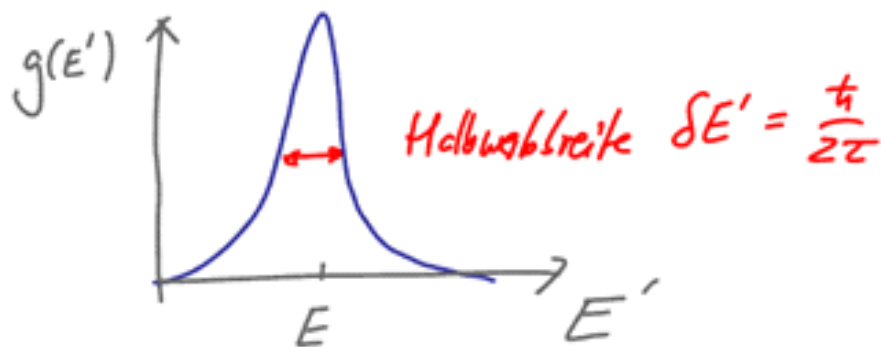


Lorentz-Linie

Der gedämpfte Zustand kann als Superposition von Zuständen mit fester E und Amplitude beschrieben werden

$$e^{-i\frac{Et}{\hbar} - \frac{t}{2\tau}} = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{g(E')}_{\text{Amplituden der einzelnen Komponenten}} e^{-i\frac{E'E}{\hbar}} dE'$$

$$g(E') = \frac{(\frac{t}{2\tau})}{(E - E') + (\frac{t}{2\tau})^2} \quad \text{Lorentz-Kurve}$$

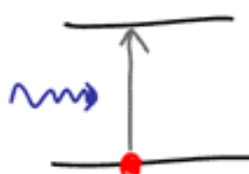


Je kürzer das ein angeregter Zustand ist,
um so ungenauer ist seine E definiert.

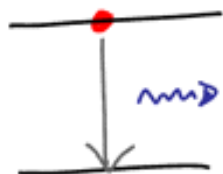
Einstein-Koeffizienten

Einstein - Koeffizienten

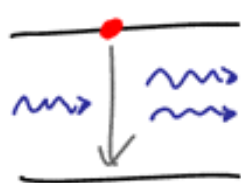
Absorption, Emission und stimulierte Emission können mittels Rategleichungen beschrieben werden



Absorptionsrate $B_{21} N_1 \cdot \underbrace{p(\Delta E)}_{\substack{\text{Strahlungsdichte} \\ \text{bei der res.} \\ E}}$



Emissionsrate $A_{12} N_2$



Stim. Emissionsrate $B_{12} N_2 p(\Delta E)$

im Gleichgewicht (konst. Temperatur)

Emission = Absorption

$$B_{21} N_1 p(\Delta E) = N_2 [A_{12} + B_{12} p(\Delta E)]$$

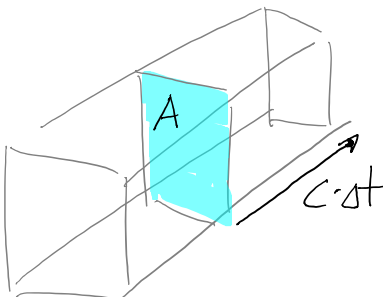
$$dE = \underbrace{I(\nu)}_{\text{Intensität}} \cdot \underbrace{A}_{\text{Fläche}} \cdot \underbrace{\Delta t}_{\text{Zeitintervall}} \cdot \underbrace{d\nu}_{\text{Frequenzbereich}}$$

$$\text{Volumen } V = c \cdot \Delta t \cdot A$$

Energiedichte
der Strahlung
im Intervall $d\nu$

$$g(\nu) d\nu = \frac{dE}{V} = \frac{I(\nu) A \cdot \Delta t \cdot d\nu}{c \cdot \Delta t \cdot A}$$

$$g(\nu) = \frac{I(\nu)}{c}$$



Boltzmann Gesetz gibt Besetzungszahlen:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

$$\Rightarrow \rho(\Delta E) = \frac{A_{12}}{B_{21} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} - B_{12}}$$

Vergleiche mit Planck'schem Strahlungsgesetz:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \left(\frac{\nu}{c}\right)^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\Rightarrow B_{21} = B_{12}, \quad A_{12} = 8\pi h c \tilde{\nu}^3 B_{21}$$

↓
bei kleinen Frequenzen
wenig spontane Emission

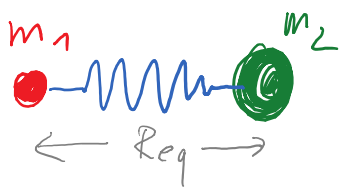
Vergleich mit Fermi's Goldener Regel:

$$A_{12} = \frac{16\pi^3 \tilde{\nu}^3 \mu_{12}^2}{3 h \epsilon_0}$$

Lebensdauer des angeregten Zustandes:

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

Harmonischer Oszillator



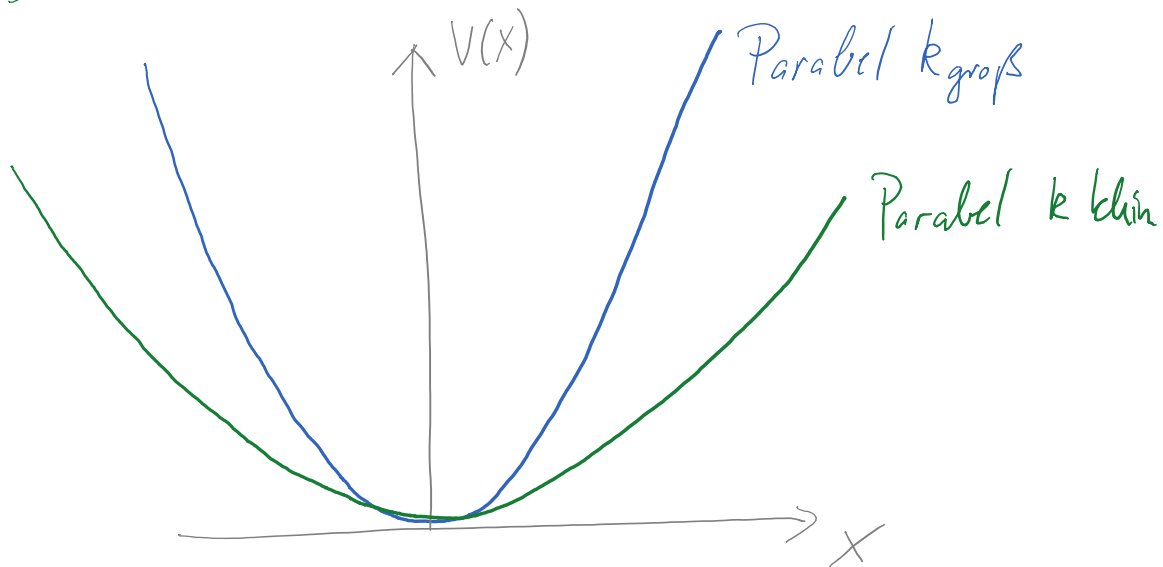
Zweiatomiges Molekül
klassische Beschreibung durch Feder

Rückstellkraft $F_R = -k(R - R_{eq})$ Hook'sches Gesetz

k : Kraftkonstante $[\frac{N}{m}]$

R_{eq} : Gleichgewichtslabstand ($x=0$)

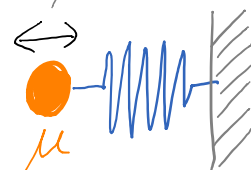
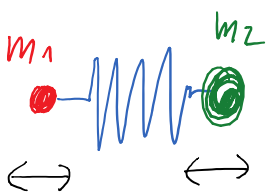
Potenhielle Energie $V(x) = -\int F(x) dx = \frac{1}{2} k x^2$



Bemerkung: • Der Schwerpunkt des Systems $R_s = \frac{R_1 m_1 + R_2 m_2}{m_1 + m_2}$ bleibt während der Schwingung erhalten

• Das System kann äquivalent durch Schwingung von einer "reduzierten" Masse μ beschrieben werden

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu v^2$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

Eigen-E und Funktionen

Hamilton-Operator für gm-Schwingung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

Schrödinger-Gleichung: $\hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}} \cdot \psi_v(x) = E_v \psi_v(x)$

$\psi_v(x)$: Eigenfunktionen zu $\hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}}$

E_v : Eigen-Energien

$v: \text{QZ} \in \{0, 1, \dots\}$

Lösung: $E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\text{vib}}$ mit $\omega_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
Schwingungsfrequenz

$$\psi_v(x) = \underbrace{N_v}_{\text{Normierungsfaktor}} \cdot \underbrace{H_v(y)}_{\text{Hermite'sches Polynom}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{y^2}{2}}}_{\text{Gauß-Funktion}}$$

$\int \psi^* \psi dx = 1$

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{a \sqrt{\pi} \cdot 2^v \cdot v!}}, \quad y = \frac{x}{a}, \quad a = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{\mu k}}$$

Hermite'sche Polynome

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

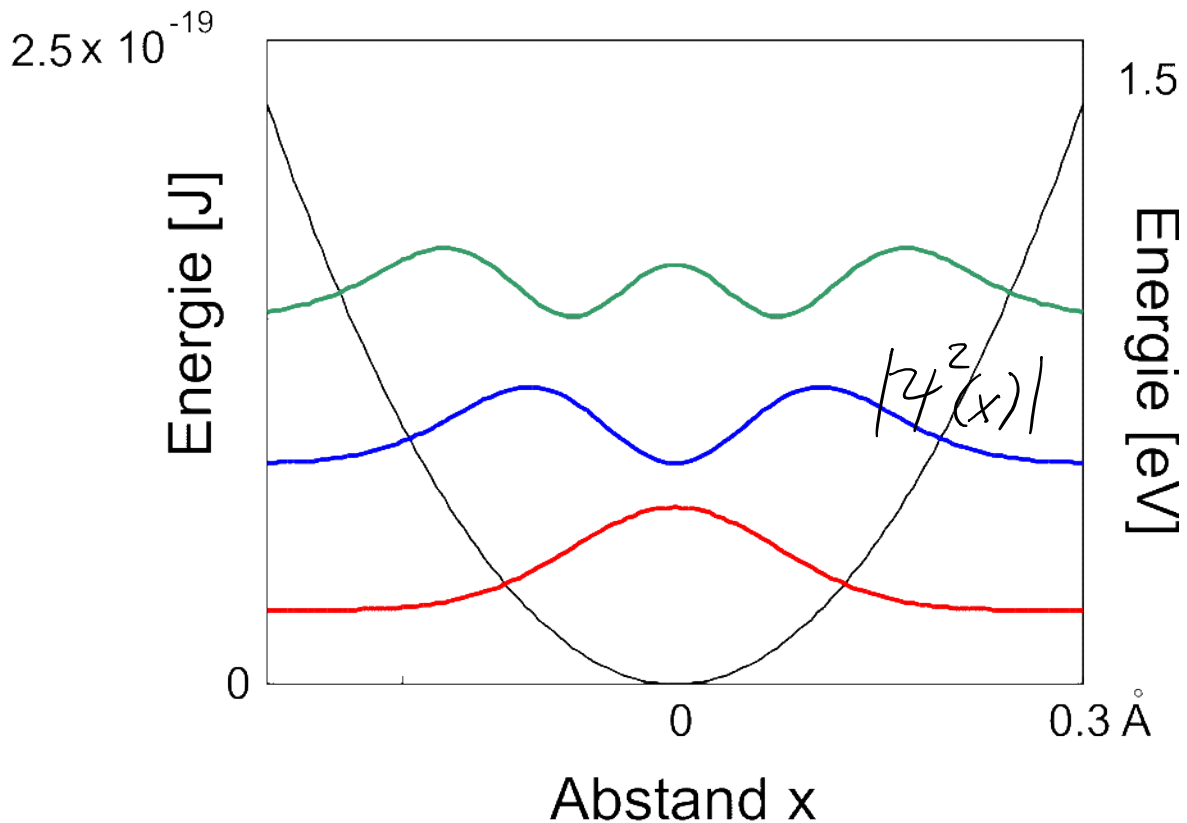
$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

höhere Terme ($v > 2$) durch
Rekursionsformel:

$$H_{v+2} = 2 \cdot y \cdot H_{v+1} - 2(v+1) H_v$$

Wellenfunktionen

Kraftkonstante $k = 500 \text{ N/m}$ $m = m(\text{Proton})$



- Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des "klassischen" Bereichs
- Max. Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand $|\psi_0(x)|^2$ bei $x = 0$
- für große v : max. $|\psi_n(x)|^2$ am Potentialrand
- $E_0 \neq 0$ ($= \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{vib}}$)
Grundzustands-Schwingungsenergie
Moleküle schwingen auch bei $T = 0 \text{ K}$!

Auswahlregeln

$$E_1 - E_0 = \Delta E = \hbar \omega_{\text{vib}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\hbar \nu_{\text{em}} = \hbar \omega_{\text{vib}} \quad \{0 \rightarrow 1\}$$

$$\nu_{\text{em}} = \omega_{\text{vib}} \quad \{IR\}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \exp\left\{\frac{-\Delta E}{kT}\right\} \quad \text{Boltzmann Gesetz}$$

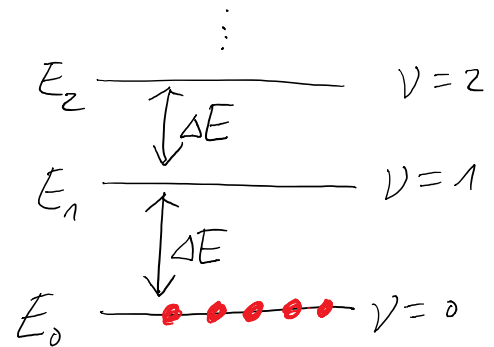
Beispiel: HF $k = 966 \frac{\text{N}}{\text{m}}$

$$\mu = \frac{1 \cdot 19}{20} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\hookrightarrow \Delta E = 8,25 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Praktisch nur Grundzustand ψ_0 besetzt

$$\hookrightarrow \frac{n_1}{n_0} = 2,2 \cdot 10^{-9}$$



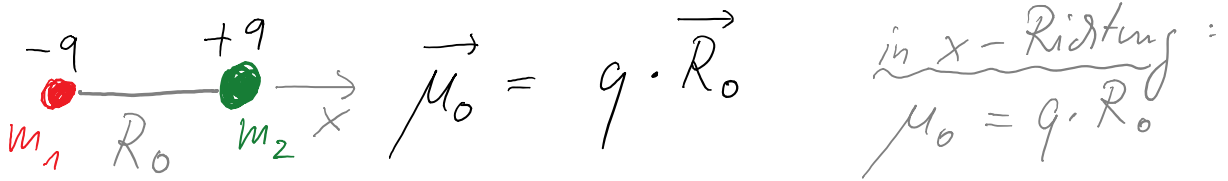
Übergangsmatrix-Element

$$I \sim \mu_{fi}^2 \quad \mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i dV$$

Elektrisches Dipolmoment $\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \cdot x + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \dots$

μ_0 : Dipolmoment für $R = R_0$

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0$: Änderung des Dipolmomentes bei Auslenkung von R_0

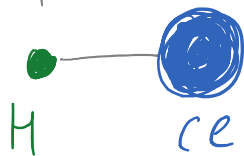


$\vec{\mu}_0 = q \cdot \vec{R}_0$ in x-Richtung: $\mu_0 = q \cdot R_0$

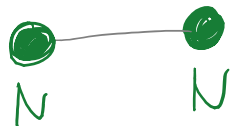
$$\mu_{fi} = \mu_{v'v} = \int \psi_{v'}^* \mu \psi_v dx$$

$$= \mu_0 \underbrace{\int \psi_{v'}^* \psi_v dx}_{=0 \text{ falls } v' \neq v} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0}_{\substack{\text{mu\ss} \neq 0 \\ \text{sein}}} \underbrace{\int \psi_{v'}^* x \psi_v dx}_{\text{mu\ss gerade sein}}$$

Beispiel:



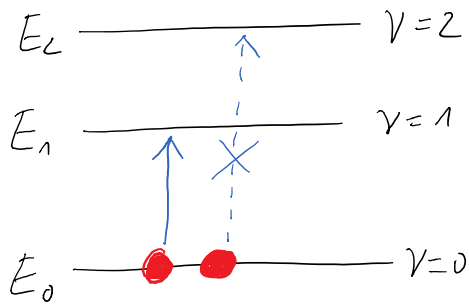
$$\rightarrow \mu_0 \neq 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \neq 0$$



$$\rightarrow \mu_0 = 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 = 0$$

Keine Absorption von IR-Strahlung
"IR-inaktiv"

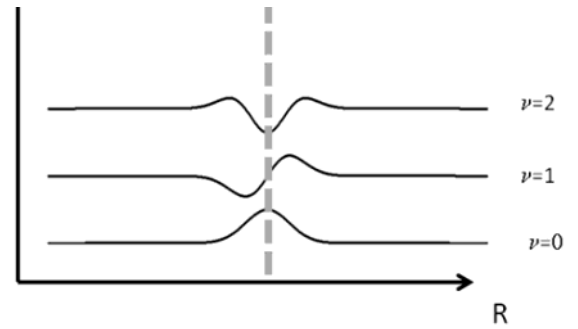
Auswahlregeln Vibration



für Anregung $E_0 \rightarrow E_2$ gilt:

$$\Delta v = \pm 1$$

für Anregung $E_0 \rightarrow E_{3,5,7}$ ebenfalls:



$$\int \underbrace{\psi_1}_g \times \underbrace{\psi_0}_g dx \neq 0$$

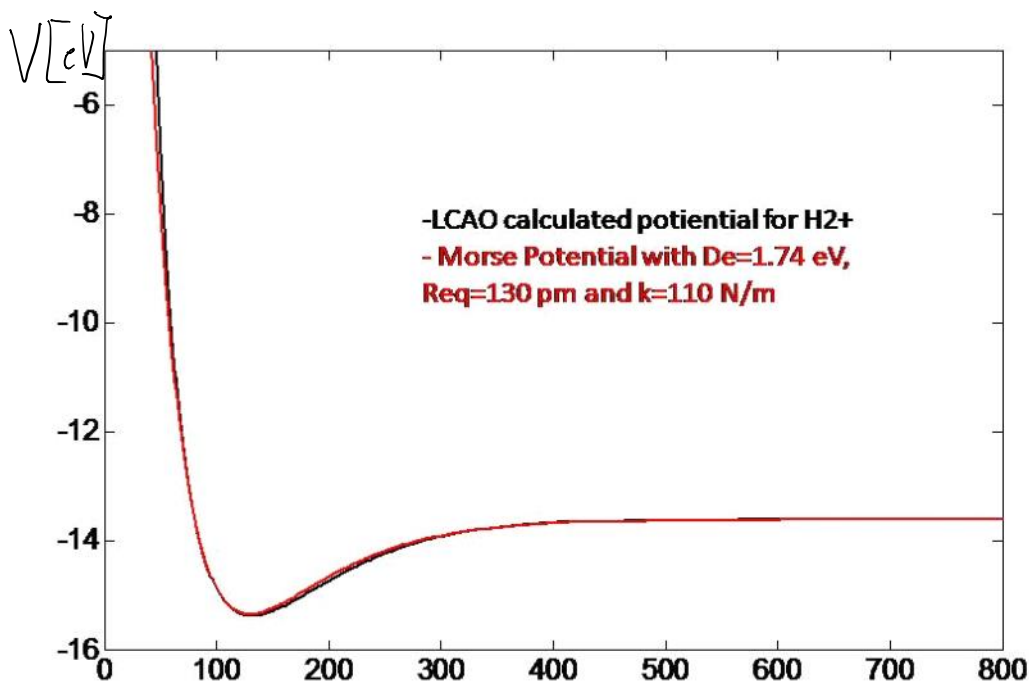
$$\nu_{\text{em}} = \frac{2 \cdot \Delta E}{h}$$

$$\int \underbrace{\psi_2}_g \times \underbrace{\psi_0}_g dx = 0 \quad \text{!} \quad \text{☹}$$

$$\int \psi_n \times \psi_0 dx = 0 \quad \text{!} \quad \text{☹}$$

siehe Rekursionsformel!

Morse Potential



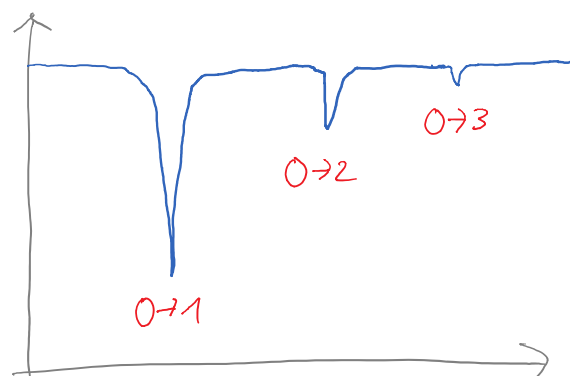
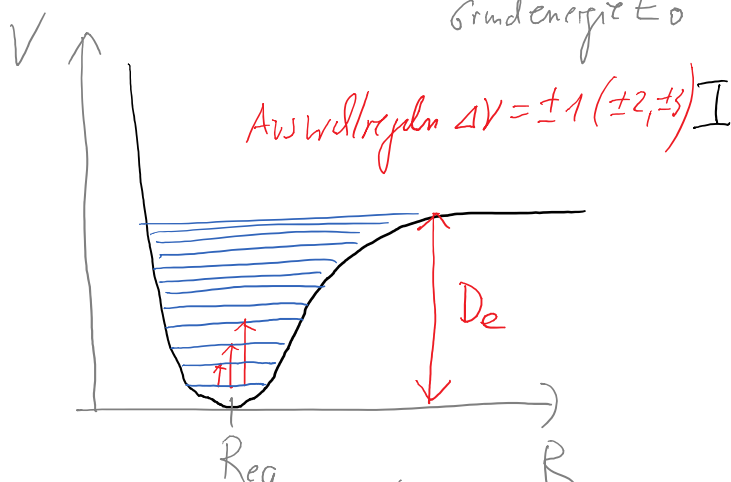
$$V(R) = D_e \cdot \left[1 - \exp(a(R_{eq} - R)) \right]^2$$

$\xrightarrow{\quad} R [pm]$
empirisch
analytisch in SG
lösbar

D_e = Dissoziationskonstante

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

$$E_{diss} = D_e - \underbrace{\frac{\hbar \omega_{vib}}{2}}_{\text{Grundenergie } E_0}$$



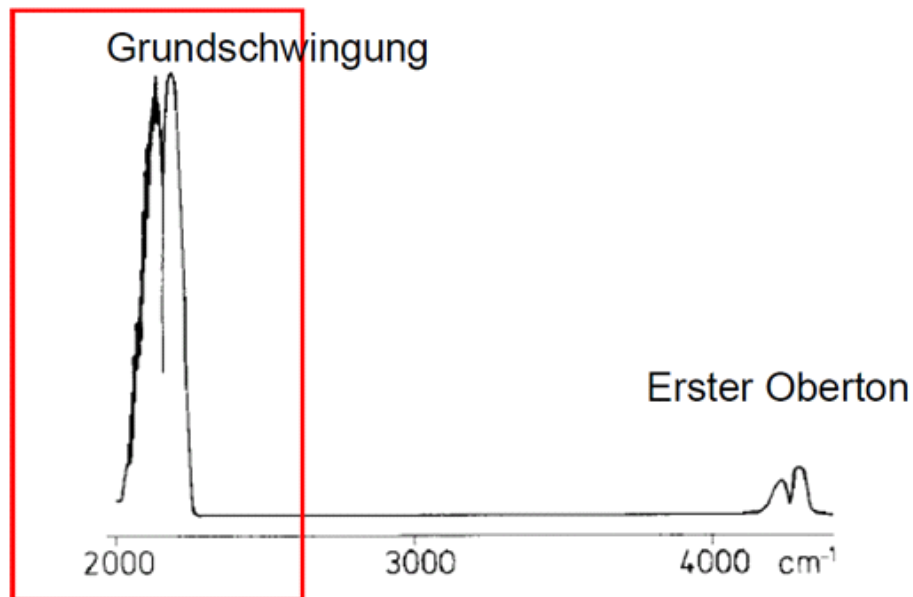
Lösung von SG liefert:

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

Anharmonizitätskonstante $x_e = \frac{\hbar \omega_{vib}}{4D_e} (\ll 1)$

Beispiele

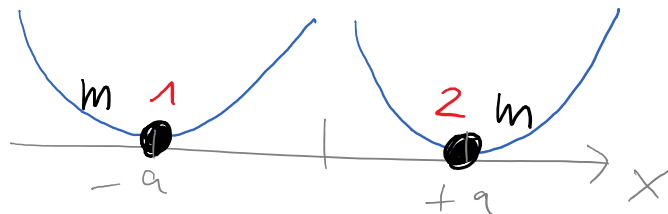
HCl



	$\tilde{\nu}_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}]$	$k [\frac{\text{N}}{\text{m}}]$	$D_e [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	x_e
HF	4138.5	966	135	0.0218
HBr	2649.7	412	87	0.0171
HI	2309.5	314	71	0.0172
CO	2169.7	1902	257	0.0061
NO	1904.0	1595	150	0.0273
N ₂	2330.7	2260	227	

Schwingung von mehreren Atomen

Einfaches Beispiel



$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k x_1^2 + \frac{1}{2} k x_2^2$$

2 Atome 1, 2 an $-a, +a$
in harm. Potentialen mit k

$$m \ddot{x}_1 = F_1 = -\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_1} = -k x_1$$

$$m \ddot{x}_2 = F_2 = -\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_2} = -k x_2$$

Zwei nicht-gekoppelte Diff-Gleichungen zweite Ordnung

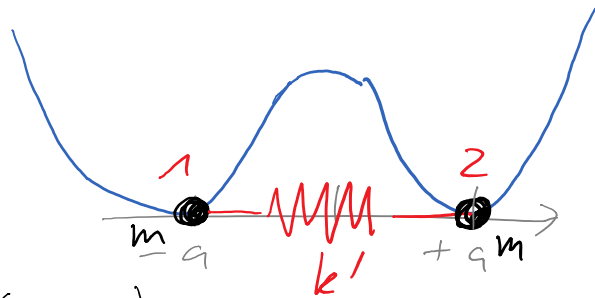
$$x_i(t) = x_i^0 \cdot (\cos(\omega \cdot t + \varphi_i))$$

mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ Schwingungsfrequenz

x_i^0, φ_i aus Anfangsbedingungen $x_i(0)$ und $\dot{x}_i(0)$

Nun das Ganze mit Kopplung zw. 1 & 2:

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k x_1^2 + \frac{1}{2} k x_2^2 + \frac{1}{2} k' (x_1 - x_2)^2$$



$$m \ddot{x}_1 = -\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_1} = -k x_1 - k' (x_1 - x_2)$$

$$m \ddot{x}_2 = -\frac{\partial V(x_1, x_2)}{\partial x_2} = -k x_2 + k' (x_1 - x_2)$$

Zwei gekoppelte Differential-Gleichung zweite Ordnung

Diff-Gleichungssystem

$$\ddot{\vec{x}} = \tilde{K} \vec{x}$$

mit $\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$,

$$\tilde{K} = \frac{1}{m} \begin{pmatrix} -(k+k') & +k' \\ +k' & -(k+k') \end{pmatrix} \quad \text{symmetrische Matrix}$$

Transformation des KS, so dass $\tilde{K}$ diagonal!

$$\ddot{\vec{u}} = \tilde{K}_D \vec{u}$$

mit $\tilde{K}_D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$

$$\tilde{K}_D = \tilde{M}^{-1} \tilde{K} \tilde{M}$$

$$\tilde{M} = (\vec{u}_1, \vec{u}_2) = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

λ_1, λ_2 : EW von $\tilde{K}$

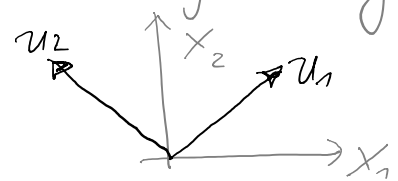
$\vec{u}_1, \vec{u}_2$: EV in denen $\tilde{K}$ diagonal

$$\tilde{M}^{-1} = \tilde{M}^t = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 = -\frac{k}{m}, \quad \vec{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_2 = -\frac{k+2k'}{m}, \quad \vec{u}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

aus Diagonalisierung



→ Zentkoppelte Diff. Gleichungen:

$$\ddot{\vec{u}} = \begin{pmatrix} \ddot{u}_1 \\ \ddot{u}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$$

$$\underbrace{\ddot{u}_1 = \lambda_1 u_1}_{\text{DG für Komponente 1}}$$

$$\underbrace{\ddot{u}_2 = \lambda_2 u_2}_{\text{DG für Komponente 2}}$$

Lösungen

Ansatz $u_1(t) = u_1^0 \cdot \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$

$$\dot{u}_1(t) = -u_1^0 \cdot \omega_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1)$$

$$\ddot{u}_1(t) = -\omega_1^2 u_1^0 \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$$

Ist Lösung wenn: $\omega_1^2 = -\lambda_1 = \frac{k}{m}$

u_1^0 und φ_1 aus Anfangsbedingungen $u_1(0), \dot{u}_1(0)$

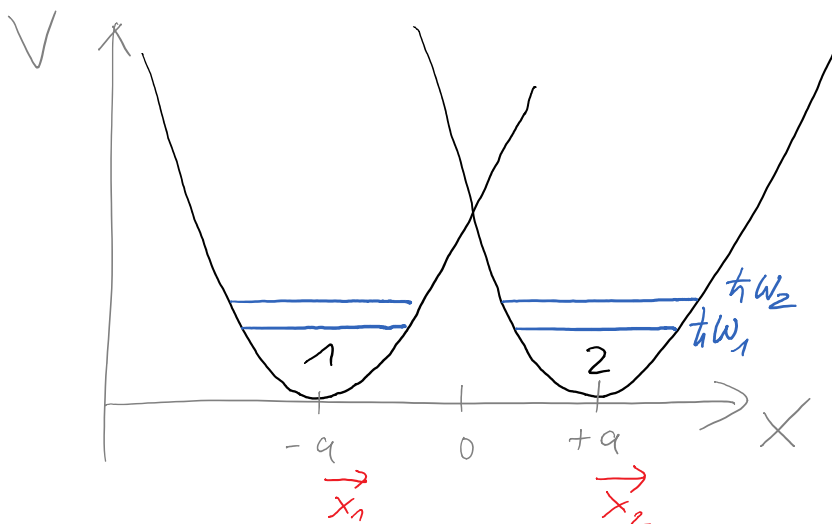
Genauso folgt:

$$u_2(t) = u_2^0 \cdot \cos(\omega_2 t + \varphi_2)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{k + 2k'}{m}}$$

höhere Schwingungsfrequenz

Anfangsbedingungen können so gewählt werden,
dass entweder $u_2^0 = 0 \rightarrow$ Nur Schwingung mit ω_1
oder $u_1^0 = 0 \rightarrow$ " mit ω_2

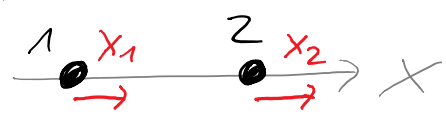


2 Normal-Schwingungen
von Kern 1 & 2

Zwei Schwingungsfrequenzen

Normalmoden

1) $u_2^0 = 0 \rightarrow u_2(t) = -x_1(t) + x_2(t) = 0$
 $\rightarrow \boxed{x_1(t) = x_2(t)}$ Synchrone Schwingung von 1 & 2



$$u_1(t) = x_1(t) + x_2(t) = 2x_1(t) = u_1^0 \cdot \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$$

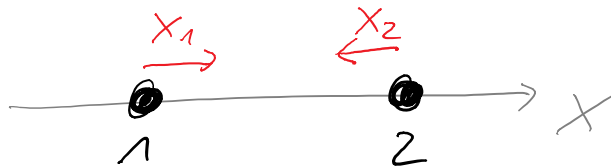
Anfangsbedingung $x_1(0) = 0 \rightarrow \boxed{\varphi_1 = 90^\circ}$

$$x_1(t) = \frac{u_1^0}{2} \cdot \sin(\omega_1 t)$$

$$\dot{x}_1(0) = v_0$$

$$\rightarrow \frac{\omega_1 u_1^0}{2} \underbrace{\cos(\omega_1 \cdot 0)}_1 = v_0 \rightarrow \boxed{u_1^0 = \frac{2v_0}{\omega_1} = \frac{2v_0 \sqrt{m}}{\sqrt{k}}}$$

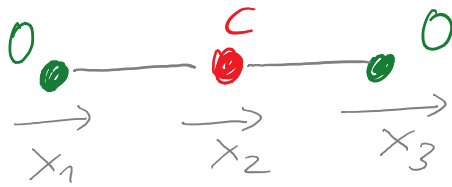
2) $u_1^0 = 0$ $u_1(t) = 0 = x_1(t) + x_2(t)$
 $\hookrightarrow \boxed{x_1(t) = -x_2(t)}$ 1 & 2 schwingen gegeneinander



$$\hookrightarrow x_1(t) = \frac{u_2^0}{2} \sin(\omega_2 t) \quad \text{mit } x_1(0) = 0$$

$$x_2(t) = -\frac{u_2^0}{2} \sin(\omega_2 t) \quad x_2(0) = 0$$

Beide Atome schwingen mit derselben Frequenz $\omega_2 = \sqrt{\frac{k+2k'}{m}}$
 Höhere Energie als Normalmode 1



$$V = \frac{1}{2} k (x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{2} k (x_2 - x_3)^2$$

$$K_{ij} = - \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} = - \frac{1}{m_i m_j} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

nur Bewegung in
x-Richtung
betrachtet.

$$\tilde{K} = -k \begin{pmatrix} \frac{1}{m_o} & -\frac{1}{\mu} & 0 \\ -\frac{1}{\mu} & \frac{2}{m_c} & -\frac{1}{\mu} \\ 0 & -\frac{1}{\mu} & \frac{1}{m_o} \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{matrix} K_{12}, K_{21} \\ K_{23}, K_{32} \end{matrix} \right\} \neq 0$$

$$\mu = \sqrt{m_o \cdot m_c}$$

$$q_1 = \sqrt{m_o} x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_c} x_2, \quad q_3 = \sqrt{m_o} x_3, \quad M = 2 \cdot m_o + m_c$$

Aufgabe: Diagonalisiere Matrix K ($\det |\tilde{K} - \lambda \cdot \tilde{I}| = 0$)
Liefert Eigenwerte λ_i ($i=1 \dots 3$)
und Eigenvektoren $\vec{u}_i$

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = -\frac{k}{m_o}, \quad \lambda_3 = -\frac{k \cdot M}{\mu^2}$$

$$\vec{u}_1 = \left(1, \frac{m_c}{\mu}, 1\right), \quad \vec{u}_2 = (-1, 0, 1), \quad \vec{u}_3 = \left(1, -\frac{2m_o}{\mu}, 1\right)$$

3 Lösungen mit $\omega_i^2 = -\lambda_i$, $Q_i(t) = Q_i^0 \cdot \cos(\omega_i t + \phi_i)$

QM:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}}^i = \sum_{i=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2$$

$$\psi_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^3 \psi_{\nu_i}(Q_i)$$

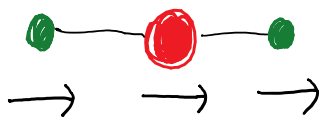
Produkt-Wellenfkn.

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^3 \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\text{vib},i}$$

Summe der E_i

3 QZ ν_1, ν_2, ν_3
jeweils $\in \{0, 1, \dots, \infty\}$

Schwingungen CO₂



$$N_1 = 0 \leadsto \omega_1 = 0$$

$X_1 = X_2 = X_3$ Translation in x-Richtung
(keine Schwingung)



$$N_2 = \frac{k}{m_0} \leadsto \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$$

$$X_1 = -X_3, \quad X_2 = 0$$

Symmetrische Streckschwingung

IR inaktiv, da $\frac{\partial \mu}{\partial Q_2} = 0$
 $\tilde{\nu}_2 = 1,33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$



$$N_3 = \frac{kM}{m_0 \cdot m_c} \quad \omega_3 = \sqrt{\frac{kM}{m_0 \cdot m_c}}$$

$$X_1 = X_3, \quad X_2 = -\frac{2m_0}{m_c} \cdot X_1$$

Asymmetrische Streckschwingung

IR aktiv, da $\frac{\partial \mu}{\partial Q_3} \neq 0$

$$\tilde{\nu}_3 = 2,35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

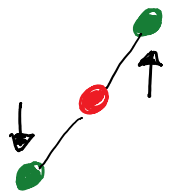
Lösung der Bewegungsgleichung in y & z-Richtung liefert zwei weitere echte Normalmoden:



Biegeschwingung in y und z-Richtung

IR-aktiv, da $\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0$, andere Kraftkonstante k'
 $\tilde{\nu}_{4,5} = 6,5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$

Weiterhin tauchen Translation in y, z-Richtung auf
+ Rotation des Moleküls um y, z-Achse



Im Allgemeinen gilt: N-atomiges Molekül

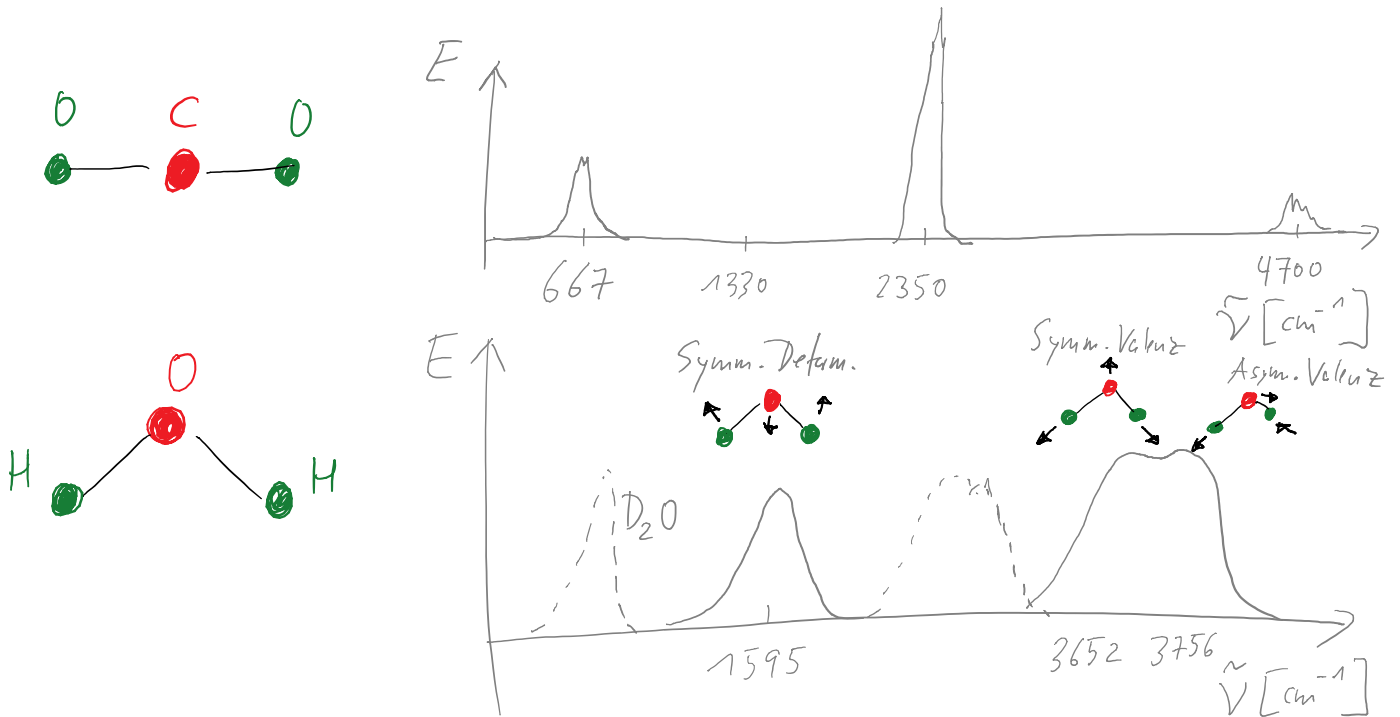
3N - Freiheitsgrade, davon 3 Translation (x, y, z)

3 Rotation (nicht-lineares Molekül) { 2 Rotation (lineares Molekül) }

$\rightarrow 3N - 6$ Normalmoden (nichtlinear) { $3N - 5$ linear }

$$\text{CO}_2: 9 - 5 = \underline{4}$$

Lokale Schwingungen



- CH₃ : Schwingung des H fast unabhängig von Restmolekül

2970 cm⁻¹ asym. stretch 2870 sym. stretch
1460 cm⁻¹ asym. deform 1375 sym. deform

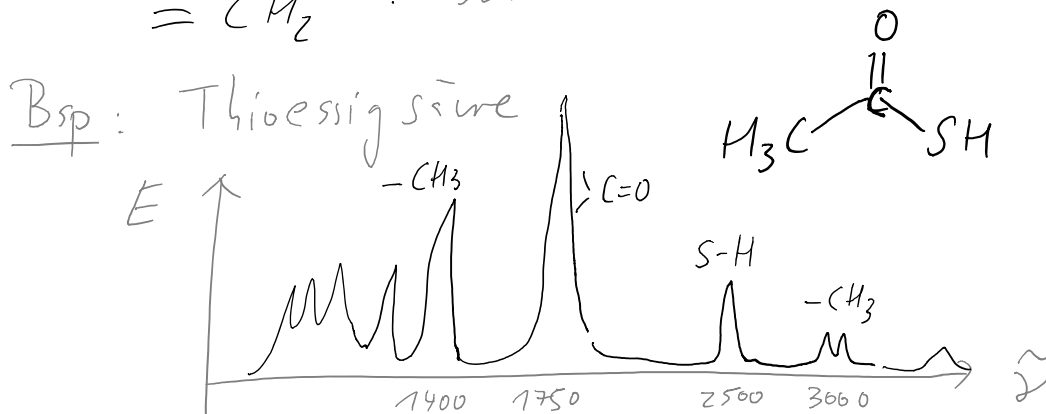
- SH : 2580 cm⁻¹

< C=O : 1750-1600 cm⁻¹

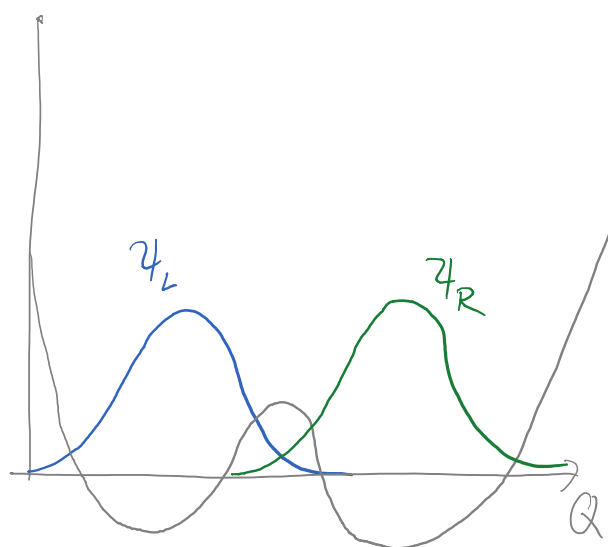
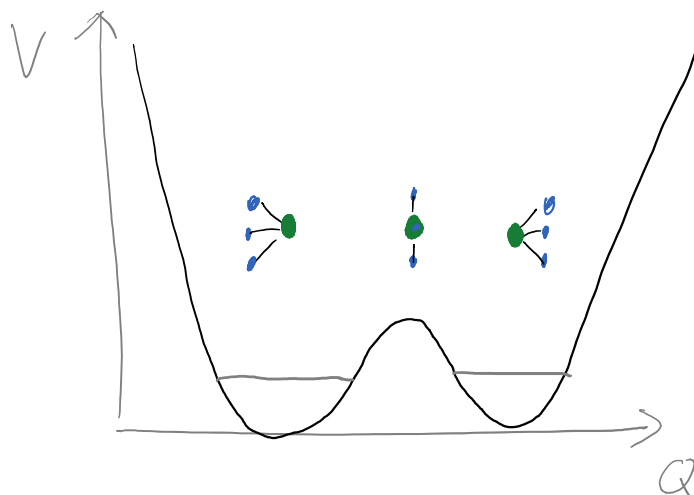
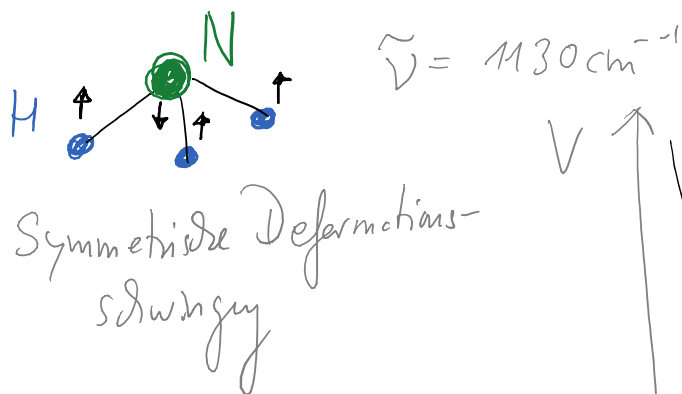
- NH₂ : 3400 cm⁻¹

- OH : 3600 cm⁻¹

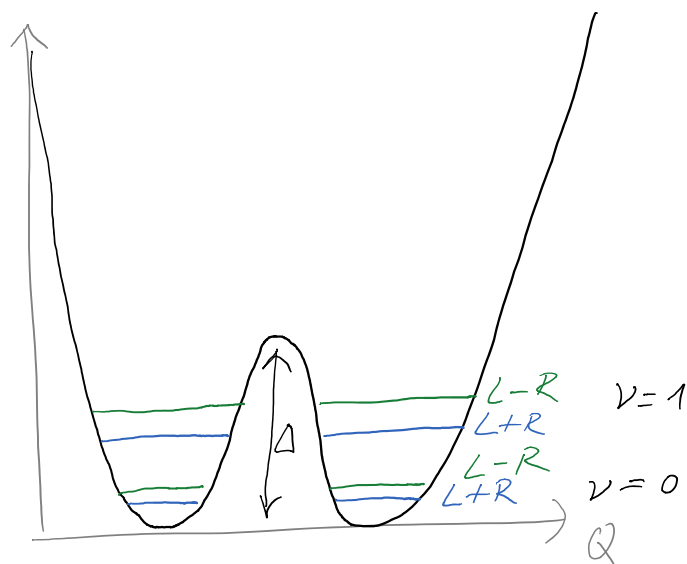
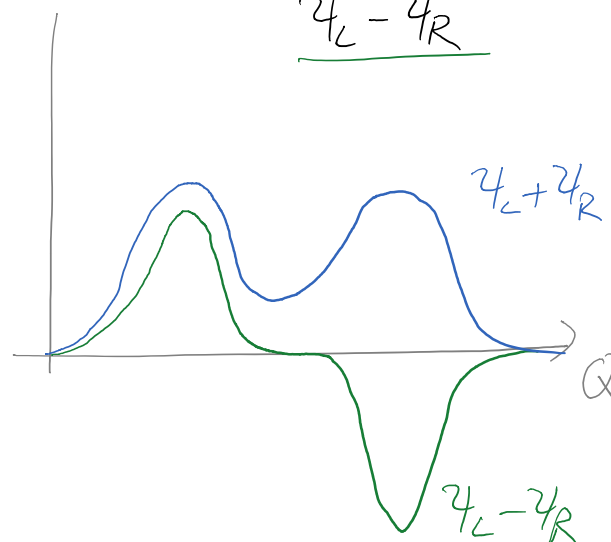
= CH₂ : 3030 cm⁻¹ ≡ CH 3300 cm⁻¹



Inversions-Verdoppelung



Zwei Lösungen $\frac{\psi_L + \psi_R}{\psi_L - \psi_R}$



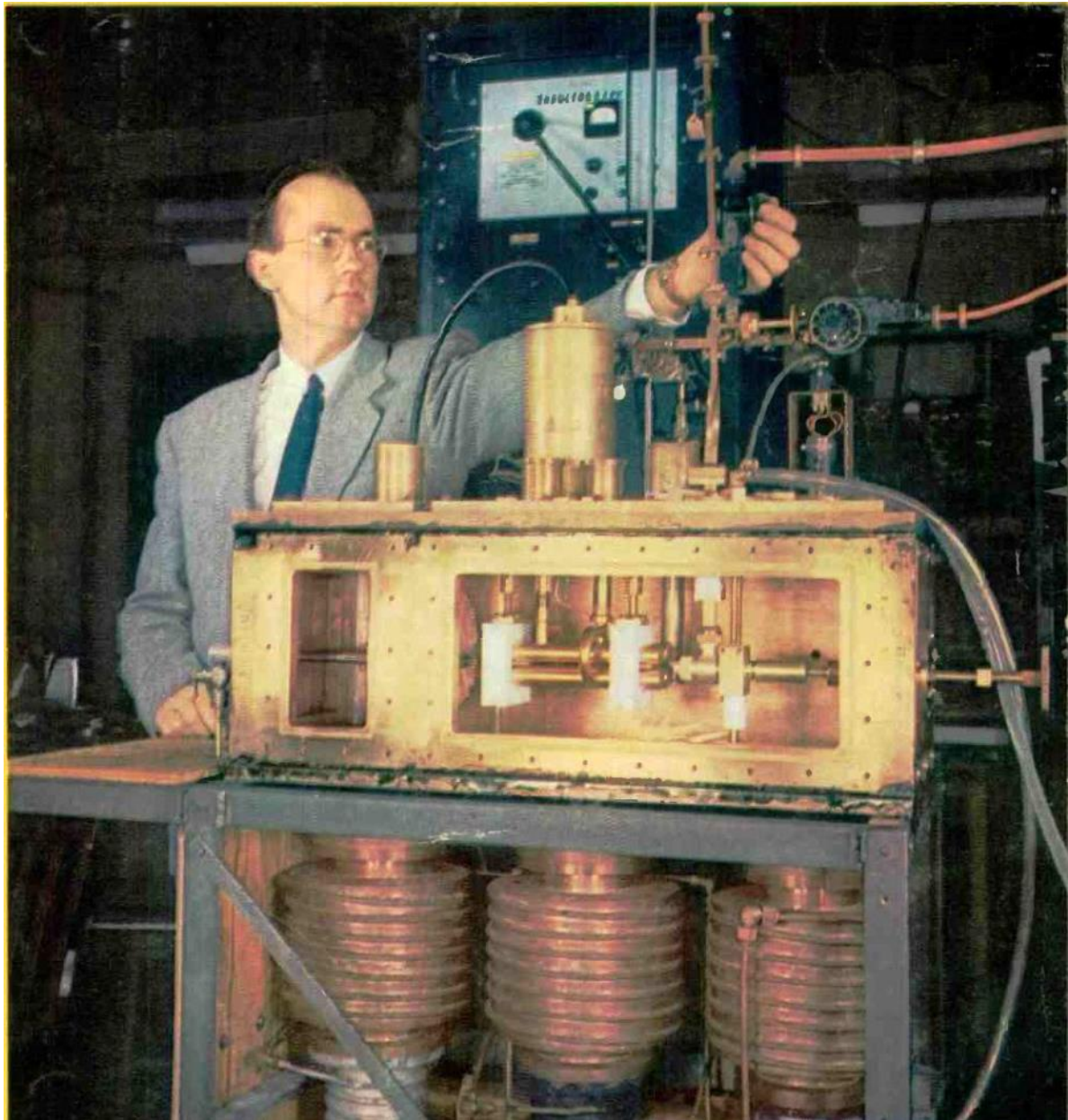
Aufspaltung $\sim \frac{E_y}{\Delta}$
und Überlapp der $\psi_{L,R}$

Splitting für $v=0$ Ammoniak $0.79 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 24 \text{ GHz}$

Erster Maser

Townes, Columbia Univ. 1951
1964 Nobelpreis Physik

Ammoniak Maser von Townes



Gruppentheorie in der Chemie

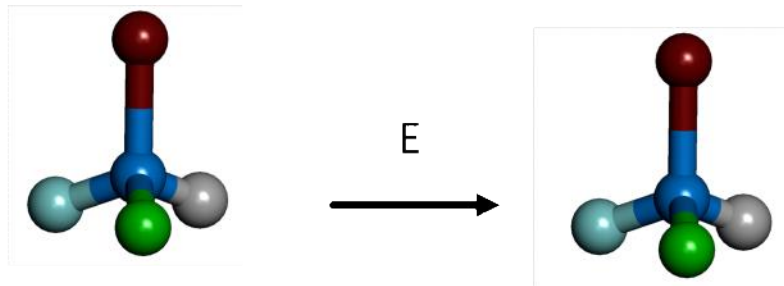
Alle physikalischen Eigenschaften eines Moleküls
bleiben bei Anwendung einer Symmetrie-Operation
unverändert !

- ↳ Molekülsymmetrie angepasste Koordinaten
- ↳ Auswahlregeln für em - Übergänge
- ↳ Normalmoden von Schwingungen
- ↳ Ligandenfeld - Theorie
- ↳ Dipolmoment
- ↳ Chiralität

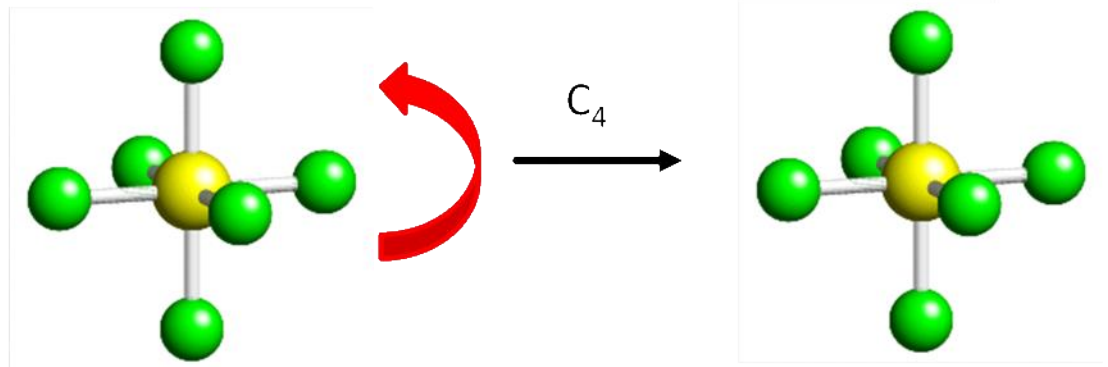
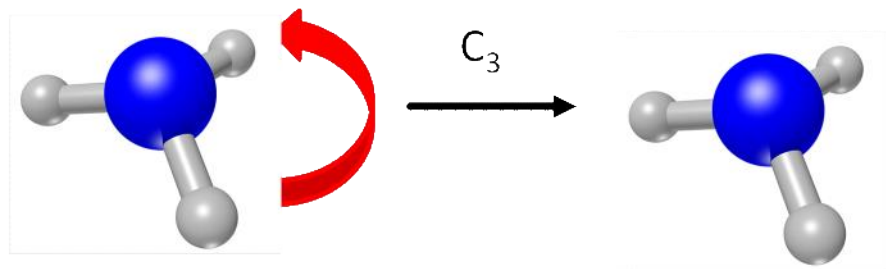
+ viele anderen fundamentalen
(qm) Eigenschaften

Symmetrie-Operationen

1. Identität:

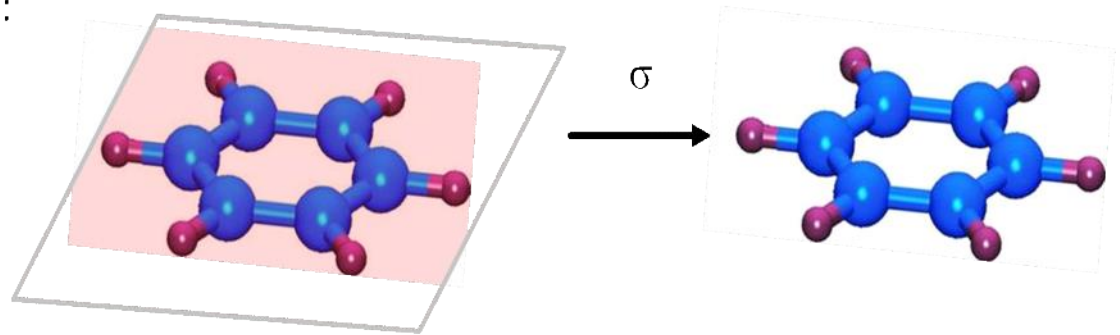


2. Rotation:

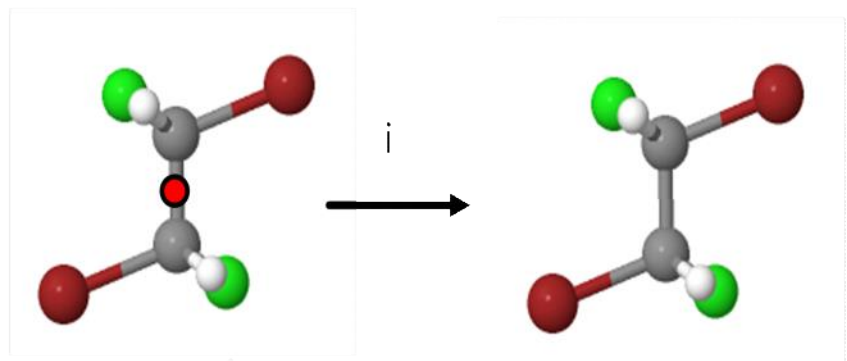


Symmetrie-Operationen

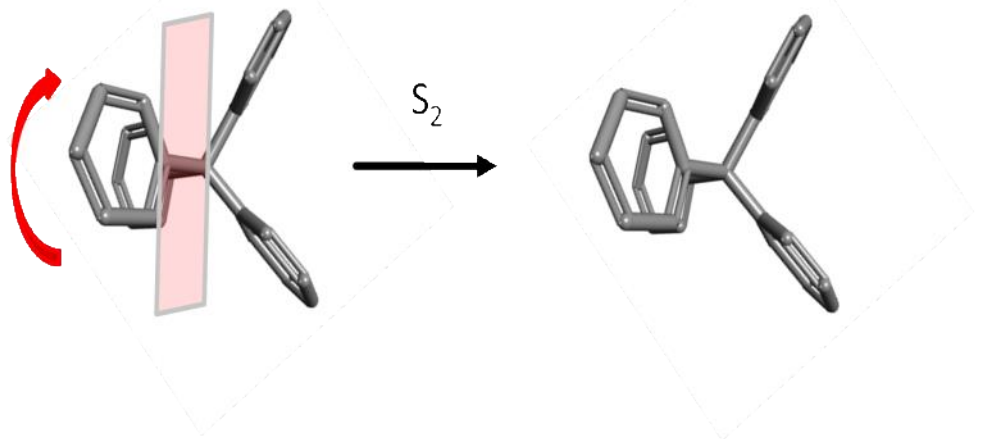
3. Spiegelung:



4. Inversion:

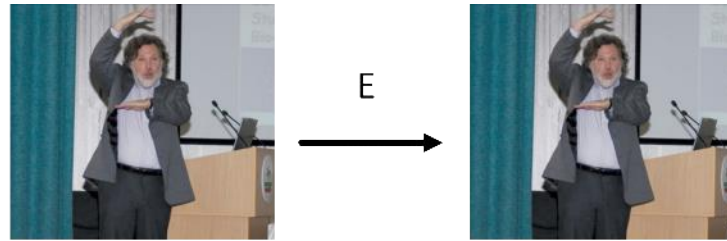


4. Drehspiegelung:

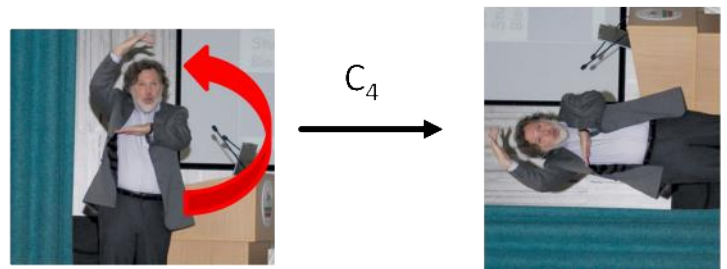
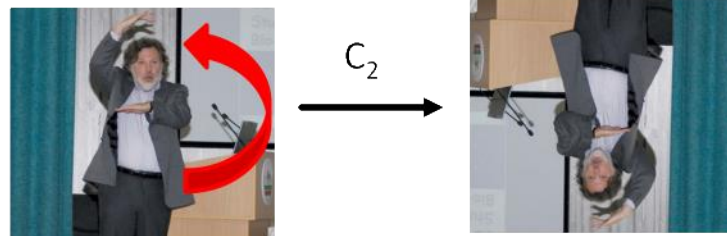


Symmetrie-Operationen

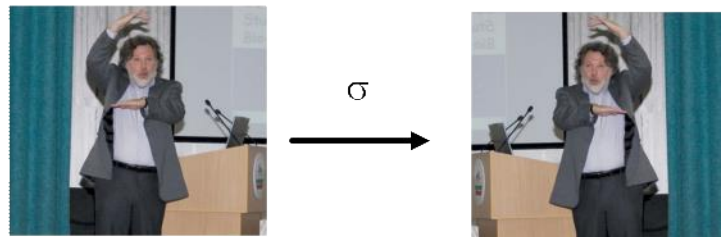
1. Identität:



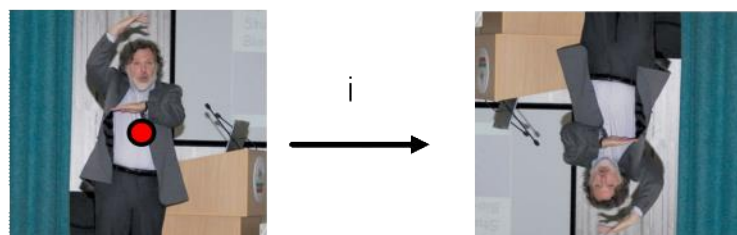
2. Rotation:



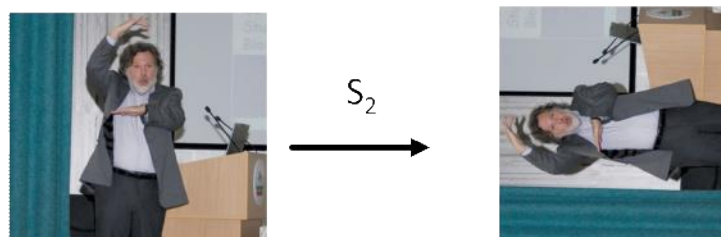
3. Spiegelung:



4. Inversion:

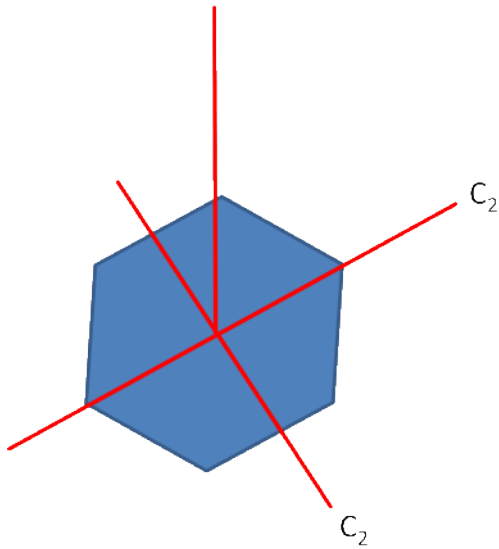


4. Drehspiegelung:

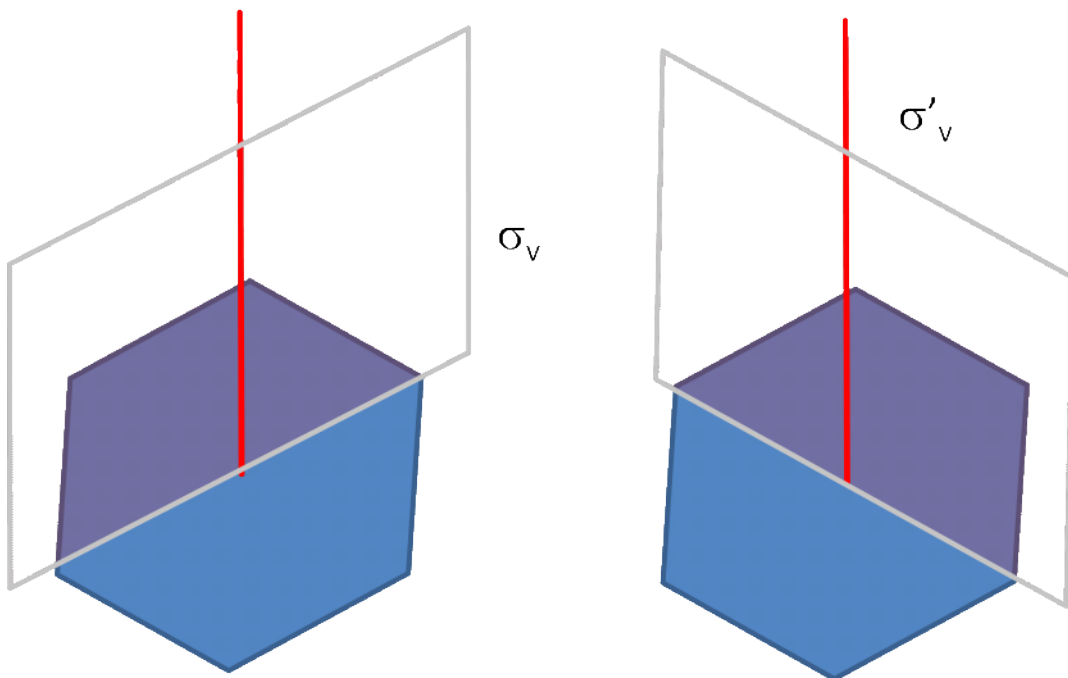


Nomenklatur

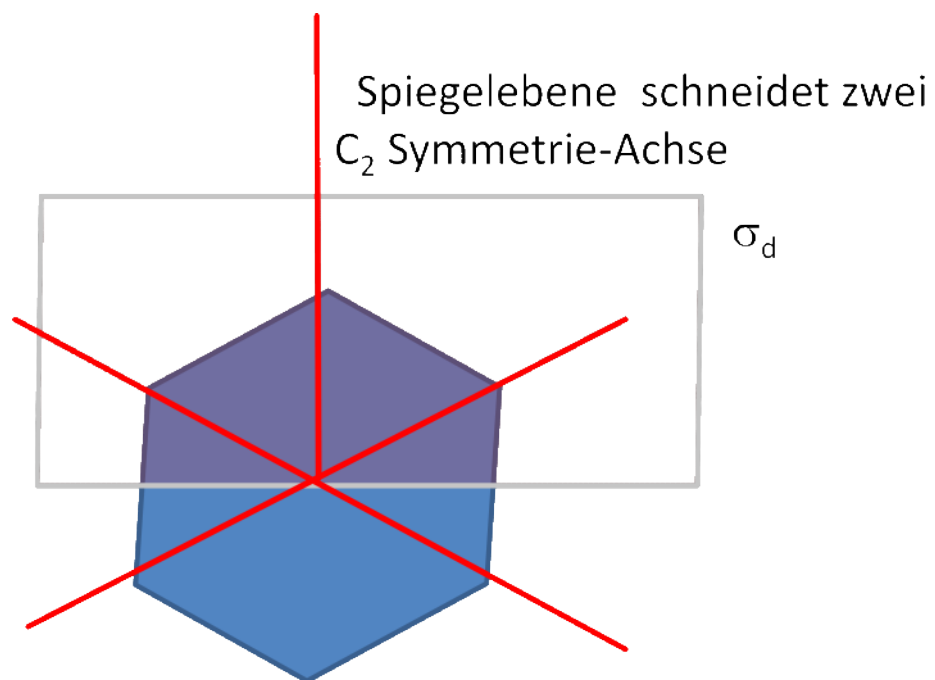
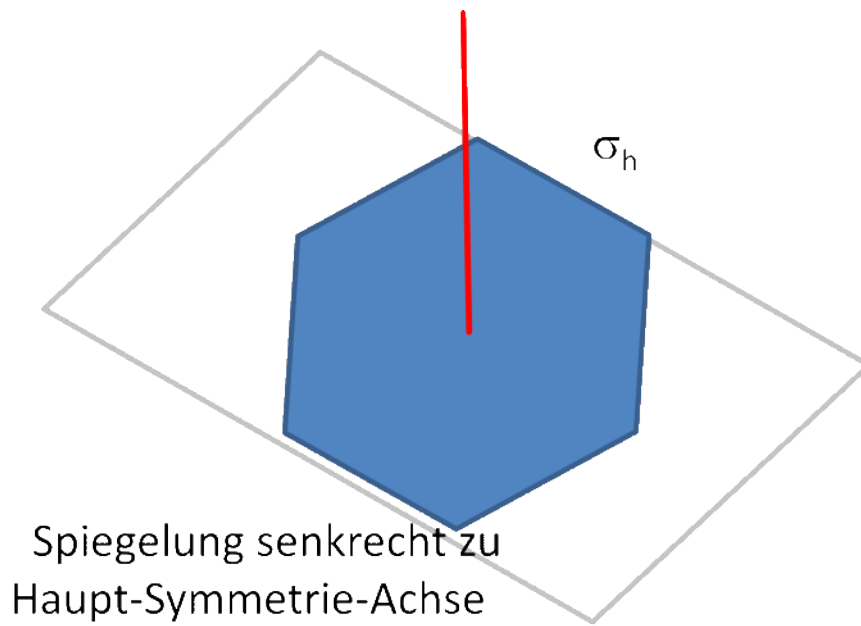
C_2, C_3, C_6 Haupt-Symmetrie-Achse



Spiegelung mit Haupt-Symmetrie-Achse

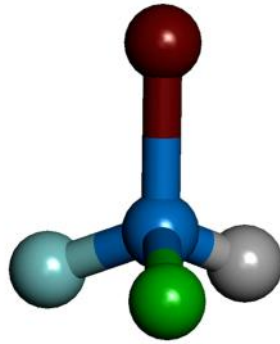
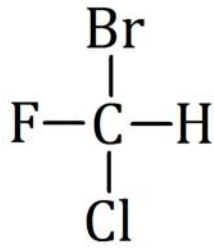


Nomenklatur 2

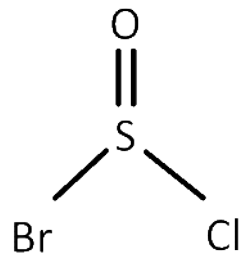


Punktgruppen

C_1 : E

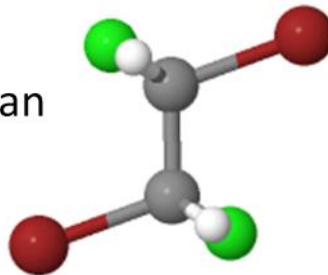


C_s : E, σ



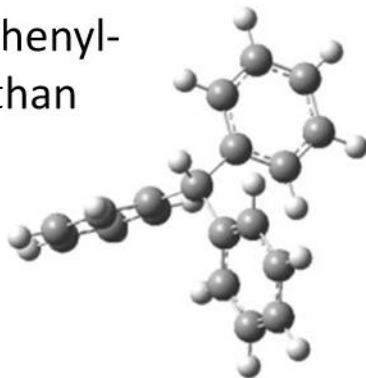
C_i : E, i

1,2-dibromo-
1,2-dichloroethan



C_n : E, C_n

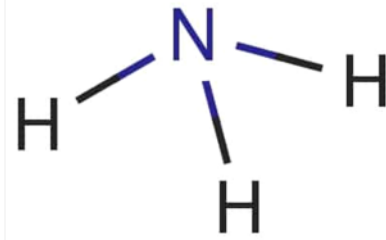
Triphenyl-
methan



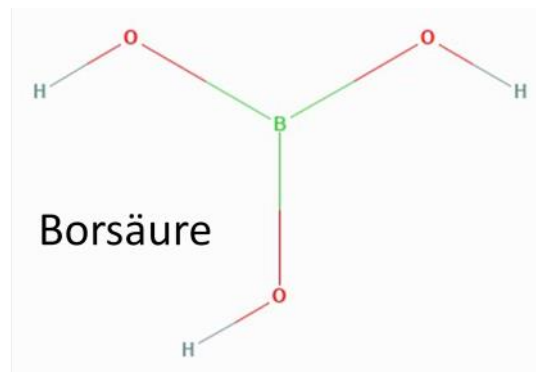
Punktgruppen 2

Ammoniak

C_{nv} : $E, C_n, n \sigma_v$

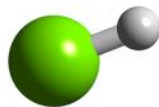


C_{nh} : E, C_n, σ_h



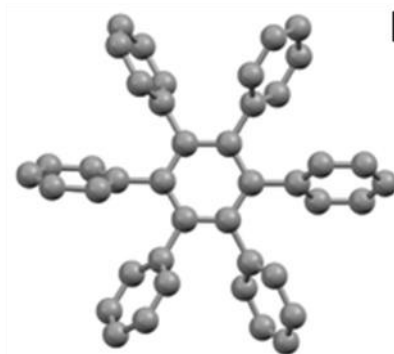
$C_{\infty v}$: $E, C_{\infty}, \infty \sigma_v$

HCl



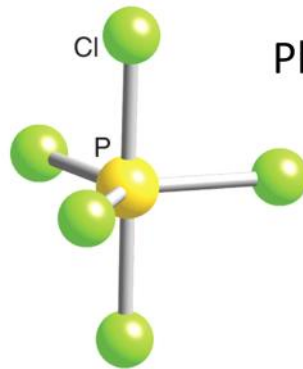
D_n : $C_n + n C_2$

Hexaphenylbenzol



Punktgruppen 3

$$D_{nh}: D_n + \sigma_h$$



Phosphorpentachlorid

$$S_n: E, S_n$$

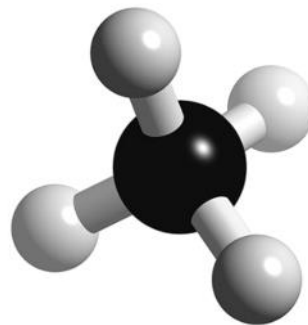
n gerade



Tetraphenylmethan

$$T, T_n, T_d$$

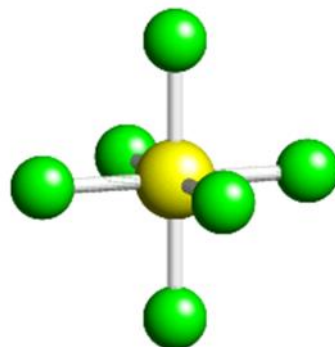
Tetraeder



Methan

$$O, O_n$$

Oktaeder

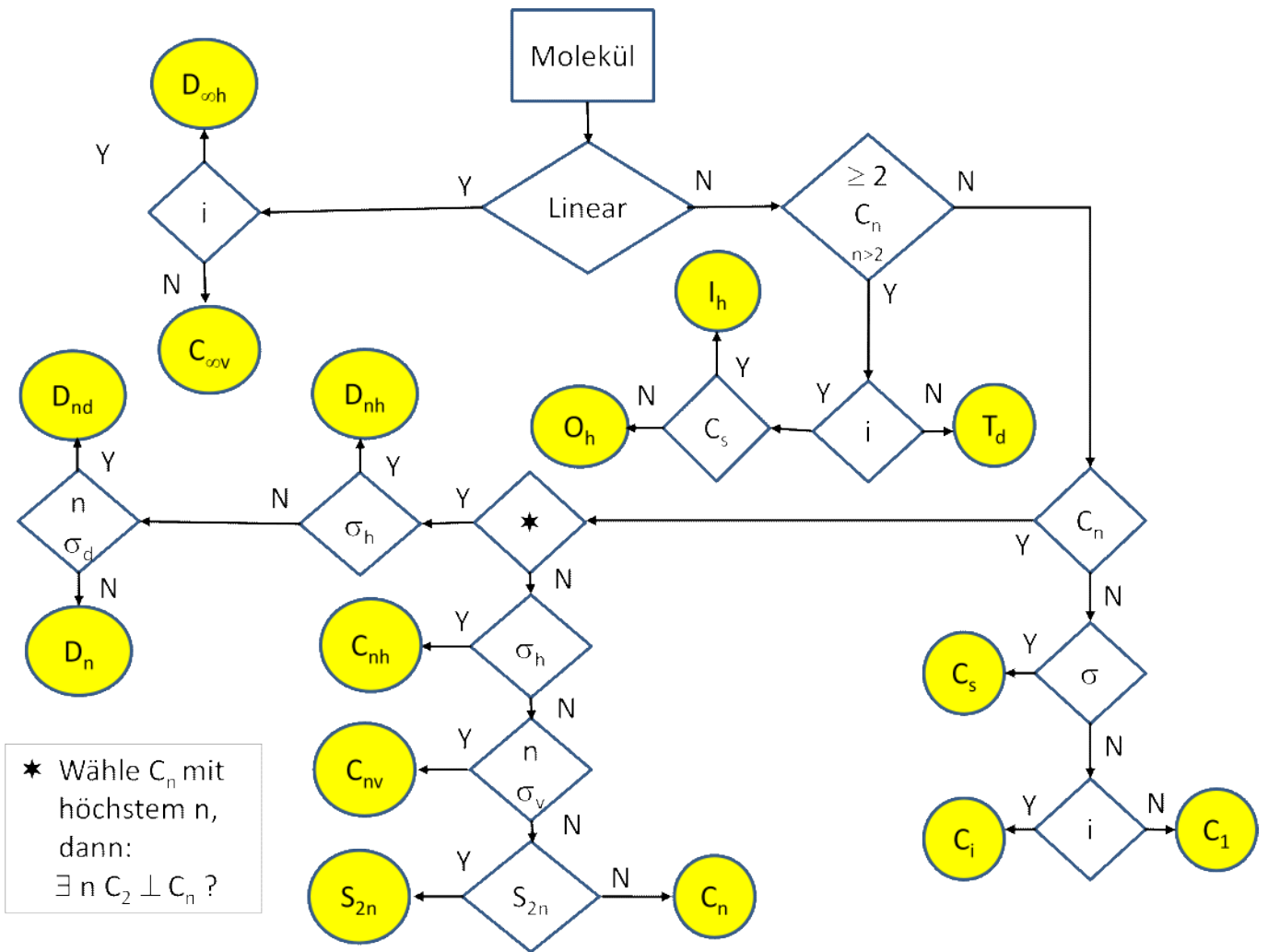


$$I, I_n$$

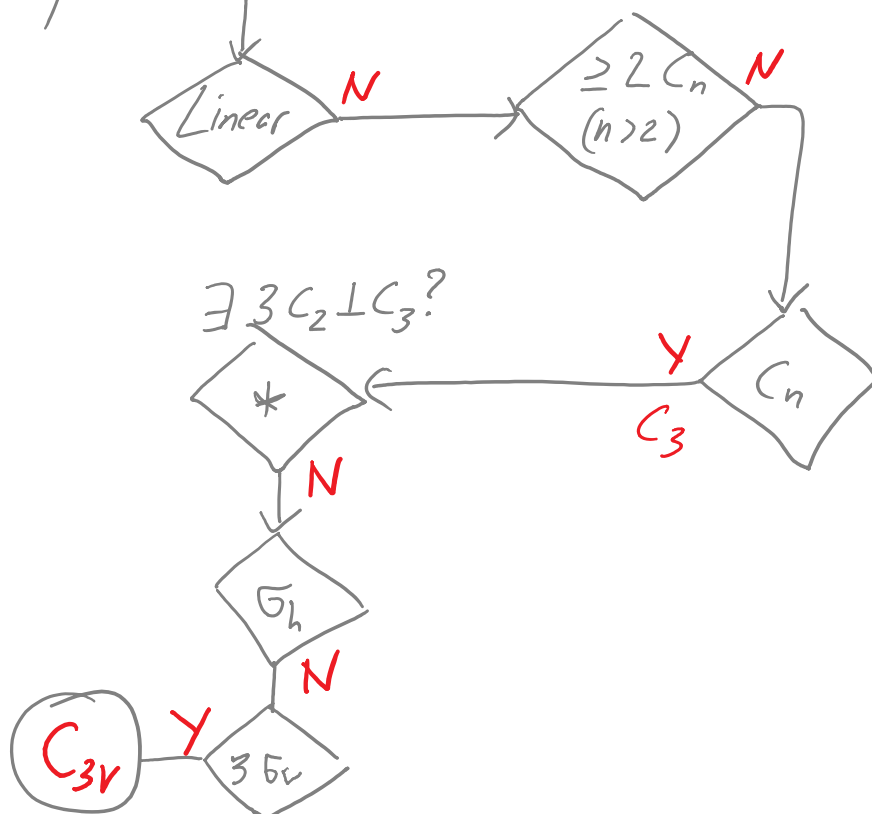
Isooktaeder



Bestimmung von Punktgruppe

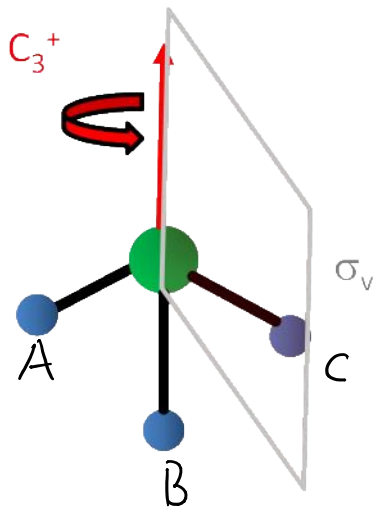


Beispiel NH_3



Darstellung von Symmetrie-Operationen

Beispiel: Ammoniak NH_3



Punktgruppe $C_{3v} \{ E \ C_3^+ \ C_3^- \ \sigma_v \ \sigma_v' \ \sigma_v'' \}$

6 Elemente (h)

Basisfunktionen

{ zur Beschreibung der Bindung z.Bsp }

(s_N, s_A, s_B, s_C)

Der Effekt einer Symmetrie-Operation auf diese Basis kann durch eine 4×4 Matrix beschrieben werden:

$$\hat{C}_v (s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & 1 \\ & & 1 & 0 \end{bmatrix} = (s_N, s_A, s_C, s_B)$$

Repräsentation der Gruppe C_{3v} in der Basis $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \quad \chi(E) = 4$$

$$\Gamma(C_3^+) = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & 0 & 1 \\ & 1 & 0 & \\ & & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(C_3^+) = 1$$

$$\Gamma(C_3^-) = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & 1 & \\ & & 0 & 1 \\ & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(C_3^-) = 1$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & 1 \\ & & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v) = 2$$

$$\Gamma(\sigma_v') = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & 1 & \\ & 1 & 0 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v') = 2$$

$$\Gamma(\sigma_v'') = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & 1 \\ & & 1 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v'') = 2$$

$\chi(g_i) = \text{Charakter der Operation } g_i \text{ in } C_{3v}$

Ähnlichkeitstransformation

Gruppe G mit Symmetrie-Operationen

$\{g_1, g_2, \dots, g_k\}$ k : Ordnung der Gruppe

- $\Gamma(g_i)$ hängt von Wahl der Basis ab!
- $\chi(g_i)$ Rang der Matrix $\Gamma(g_i)$
- $\chi(g_i)$ ändert sich bei Ähnlichkeit-Transformation von Basis nicht

$\vec{s} = (s_1, s_2, \dots, s_n)$ n -Basisfkt.

$\vec{s}' = (s'_1, s'_2, \dots, s'_n)$ neue Basis

mit $s'_j = \sum_{i=1}^n s_i C_{ij}$

$$\vec{s}' = \vec{s} \cdot \underbrace{\tilde{C}}_{n \times n \text{ Matrix}}$$

Ähnlichkeit-Transformation
von Basis

$$\Gamma'(g_i) = \tilde{C}^{-1} \cdot \Gamma(g_i) \cdot \tilde{C}$$

Transformation von
Matrix-Darstellungen

Multiplikations-Tafel

- Zwei nacheinander ausgeführte Operationen ergeben wieder ein Symmetrie-Element der Gruppe

Bsp: $C_3^+ C_3^- = E$, $E C_3^+ = C_3^+$, $\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$

Das kann durch Matrix-Multiplikation leicht festgestellt werden

Multiplikations-Tafel

Erste Operation	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
Zweite Operation						
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Bemerkung: $g_i g_j \neq g_j g_i$ nicht kommutativ!

$$(g_i \cdot g_j) g_k = g_i (g_j \cdot g_k) \text{ assoziativ}$$

Klassen

u ist konjugiert zu v falls ein w existiert mit

$$w^{-1} u w = v$$

- Jede Gruppe ist eindeutig in Klassen zerlegbar, in denen alle Elemente zueinander konjugiert sind.

Beispiel C_{3v} : E ist eine Klasse

$$x^{-1} E x = x^{-1} x = E \quad \checkmark$$

Inspektion der Gruppen-tafel $\rightarrow$ Blockbildg.!

	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	E	C_3	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^-	E	C_3^-	C_3	σ_v	σ_v'	σ_v''
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^-
σ_v'	σ_v	σ_v'	σ_v''	C_3	E	C_3^-
σ_v''	σ_v	σ_v'	σ_v''	C_3^-	C_3	E

$$\rightarrow (E, C_3^+, C_3^-) \sigma_v^s (E, C_3^+, C_3^-) = \sigma_v^s$$

$\rightarrow \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ bilden eine Klasse

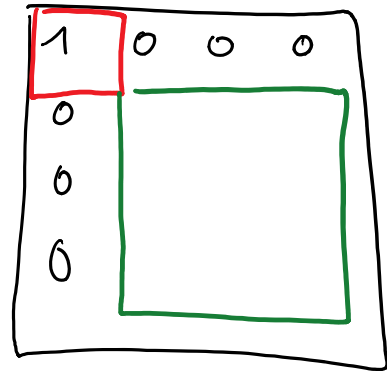
$\rightarrow \{C_3^+, C_3^-\}$ bilden eine Klasse

$$C_{3v} = \{\{E\}, \{C_3^+, C_3^-\}, \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}\}$$

Symmetrie-Operationen einer Klasse haben denselben Charakter χ !

Reduktion der Darstellung

Alle $\Gamma(g_i)$ von C_{3v} in der Basis $\{S_N, S_A, S_B, S_C\}$ sind Block-diagonal:



d.h. $\Gamma(g_i)$ kann geschrieben werden als

$$\Gamma^4(g_i) = \Gamma^3(g_i) \oplus \Gamma^1(g_i)$$

Direkte Summe

Man spricht von einer Reduktion der Repräsentation

	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''	
$\Gamma^1(g_i)$	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	1D-Repräsentation der Basis $\{S_N\}$
$\Gamma^3(g_i)$	$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3D-Repräsentation der Basis $\{S_A, S_B, S_C\}$

Frage: Kann $\Gamma^3(g_i)$ weiter reduziert werden?

Antwort: Ja $\{ \text{durch Wahl neuer Basisfkt.} (S_1, S_2, S_3) \}$

Reduktion durch Transformation

$$S_1 = S_A + S_B + S_C, \quad S_2 = 2S_A - S_B - S_C, \quad S_3 = S_B - S_C$$

$$(S_1, S_2, S_3) = (S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Transformations-Matrix $\tilde{C}$

$$\tilde{C}^{-1} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 3 & -3 \end{bmatrix}$$

In der neuen Basis folgt für Matrix-Darstellungen $\Gamma'(g_i)$

$$\Gamma'(g_i) = \tilde{C}^{-1} \Gamma(g_i) \tilde{C}$$

$$\Gamma'(E) = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \quad \Gamma'(C_3^+) = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \Gamma'(C_3^-) = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\Gamma'(S_v) = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & 1 & \\ & & -1 \end{bmatrix} \quad \Gamma'(S_v') = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \Gamma'(S_v'') = \begin{bmatrix} 1 & \text{---} & \\ \text{---} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

	E	C_3^+	C_3^-	S_v	S_v'	S_v''	
$\Gamma^{(1)}(g)$	1	1	1	1	1	1	S_n
$\Gamma^1(g)$	1	1	1	1	1	1	S_1
$\Gamma^2(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\{S_2, S_3\}$

Irreduzible Darstellungen

$$\Gamma^4(g_i) = \Gamma^2(g_i) \oplus \Gamma^1(g_i) \oplus \Gamma^1(g_i)$$

$S_2 \otimes S_3 \qquad S_1 \qquad S_N$

Es gibt keine Basis, dass $\Gamma^2(g_i)$ weiter reduziert werden kann

→ irreduzible Darstellungen der Gruppe C_{3v}

Namen für irred. Darstellungen

A 1D $\{\chi(C_n) = +1\}$

B 1D $\{\chi(C_n) = -1\}$

E 2D

T 3D

falls $i \in G \rightarrow \begin{matrix} g & (\chi(i) = +1) \\ u & (\chi(i) = -1) \end{matrix} \quad \{T_u, T_g\}$

falls $\sigma_h \in G \rightarrow \begin{matrix} ' & (\chi(\sigma_h) = +1) \\ '' & (\chi(\sigma_h) = -1) \end{matrix} \quad \{E', E''\}$

falls mehrere gleiche Buchstaben $\{A_1, A_2, A_3\}$

$C_{3v} : \Gamma^1(g) = A, \quad \Gamma^2(g) = E$

Grosses Orthogonalitäts-Theorem

Gruppe $G = \{g_1, \dots, g_h\}_m$:

Für irreduzible Darstellung $\Gamma_k(g)$ Ordnung h

$$\sum_g \Gamma_k(g)_{ij} \Gamma_k(g)_{ij} = \frac{h}{d_k} \quad \text{gilt:}$$

$\{d_k: \text{Ordnung der irr. Repräsentation } \Gamma_k\}$ (a)

Beispiel: C_{3v} $\Gamma_1(g) = (1, 1, 1, 1, 1, 1)$
 $d_1 = 1$

$$\sum_g \Gamma_1(g)_{11} \Gamma_1(g)_{11} = 6 = \frac{h}{d_1}$$

$$\Gamma_2(g) = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\}$$

$d_2 = 2$

$$\sum_g \Gamma_2(g)_{11} \Gamma_2(g)_{11} = 3 = \frac{h}{d_2}$$

$$\sum_g \Gamma_k(g)_{ij} \Gamma_k(g)_{i'j'} = 0 \quad (\text{falls } i \neq i' \text{ oder } j \neq j') \quad (b)$$

Bsp: $\sum_g \Gamma_2(g)_{11} \Gamma_2(g)_{12} = (0 + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} + 0 - \frac{1}{4} + \frac{1}{4}) = 0$

genauso: $\sum_g \Gamma_k(g)_{ij} \Gamma_m(g)_{ij} = 0 \quad (\text{falls } k \neq m) \quad (c)$

$$\sum_g \Gamma_k(g)_{ij} \Gamma_{k'}(g)_{i'j'} = \frac{h}{d_k d_{k'}} \delta_{kk'} \delta_{ii'} \delta_{jj'}$$

$$\delta_{kk'} = \begin{cases} 0 & \text{falls } k \neq k' \\ 1 & \text{falls } k = k' \end{cases}$$

Kleines Orthogonalitäts-Theorem

$$\sum_g \chi_k(g) \chi_m(g) = h \delta_{km}$$

oder, da χ_k identisch innerhalb einer Klasse:

$$\sum_c n_c \chi_k(c) \chi_m(c) = h \delta_{km} \quad n_c: \text{Elemente in Klasse}$$

mit $k=m$:

$$\sum_c n_c \cdot \chi_k(c)^2 = h$$

Beispiel:

$$\sum_c n_c \cdot \chi_1(c)^2 = 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot 1^2 = 6$$

$$\sum_c n_c \chi_2(c)^2 = 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2 = 6$$

Beide Theoreme zusammen:

$$\sum_l d_l^2 = h$$

l : irr. Repräsentation

d_l : Ordnung der Repr.

Beispiel: $\sum_l d_l^2 = 1^2 + 2^2 = 5 \neq 6 \rightarrow$ es muss noch eine weitere irr. Repräsent. für C_{3v} geben!

Bestimmung von irr. Darstellungen

Bestimmung der 3. irred. Darstellung $\Gamma_3(g), \chi_3(g)$:

$$\sum_c n_c \cdot \chi_3(c) \cdot \chi_3(c) = 6 = 1 \cdot \chi_3(E)^2 + 2 \cdot \chi_3(C)^2 + 3 \cdot \chi_3(G)^2$$

$$\sum_c n_c \chi_3(c) \cdot \chi_1(c) = 0 = 1 \cdot \chi_3(E) \cdot 1 + 2 \cdot \chi_3(C) \cdot 1 + 3 \cdot \chi_3(G) \cdot 1$$

$$\sum_c n_c \chi_3(c) \cdot \chi_2(c) = 0 = 1 \cdot \chi_3(E) \cdot 2 - 2 \cdot \chi_3(C) + 0 \cdot \chi_3(G)$$

3 Gleichungen / 3 unbekannte $\chi_3(E), \chi_3(C), \chi_3(G)$

$$\hookrightarrow \chi_3(E) = 1, \chi_3(C) = 1, \chi_3(G) = -1$$

$$\leadsto \Gamma_3(g) \hat{=} A$$

Character-Tafel von C_{3v}

C_{3v}	E	C_3^+, C_3^-	$\sigma, \sigma', \sigma''$	$h=6$
A_1	1	1	1	$(d_1 = 1)$
A_2	1	1	-1	$(d_2 = 1)$
E	2	-1	0	$(d_3 = 2)$

Reduktions-Koeffizienten

Es gilt: $\underbrace{\chi(g)}_{\text{allg. Repräsent.}} = \sum_c \underbrace{a_c \chi_c(g)}_{\text{irred. Repräsentation}}$

Bestimmung von a_e :

$$\sum_g \chi_k(g) \chi_m(g) = h \delta_{km}$$

$$\sum_g a_k \chi_k(g) \chi_m(g) = a_k h \delta_{km}$$

$$\sum_g \underbrace{\sum_k a_k \chi_k(g)}_{\chi(g)} \chi_m(g) = h \underbrace{\sum_k a_k \delta_{km}}_{a_m}$$

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_g \chi(g) \cdot \chi_m(g) = \frac{1}{h} \sum_c n_c \cdot \chi(c) \cdot \chi_m(c)$$

Beispiel: Bestimme a_m für ursprüngliche Repräsentation (S_V, S_A, S_P, S_C)

m	C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
1	A_1	1	1	1
2	A_2	1	1	-1
3	E	2	-1	0
	Γ	4	1	2

$$a_1 = \frac{1}{6} \sum_c n_c \cdot \chi_r(g) \cdot \chi_1(g) = \frac{1}{6} \{1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1\} = 2$$

$$a_2 = \frac{1}{6} \sum_c n_c \cdot \chi_r(g) \cdot \chi_2(g) = \frac{1}{6} \{1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 - 3 \cdot 2 \cdot 1\} = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{6} \sum_c n_c \cdot \chi_r(g) \cdot \chi_3(g) = \frac{1}{6} \{1 \cdot 4 \cdot 2 - 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 0\} = 1$$

$$\Gamma = 2 \cdot A_1 + 1 \cdot E$$

Symmetrie von Funktionen

(x, y, z) z.Bsp Translationsbewegung, oder Dipolmoment $q \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

oder p-Orbitale: $p_x = x \cdot f(r)$ $p_y = y \cdot f(r)$ $p_z = z \cdot f(r)$

$f(r)$ immer unverändert bei Punktgruppe

Wähle Basis (x, y, z) Punktgruppe

$$\sigma_v(x, y, z) = (-x, y, z) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\chi(\sigma_v) = 1$

$$C_3^+(x, y, z) = \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{y}{2}, z\right) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$(\sin(120^\circ) = +\frac{\sqrt{3}}{2}, \cos(120^\circ) = -\frac{1}{2})$

$\chi(C_3^+) = 0$

$$E(x, y, z) = (x, y, z) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\chi(E) = 3$

→ z ist diagonal :

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
z	1	1	1	→ A_1
x, y zusammen	2	-1	0	→ E

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (xy, x^2-y^2), (xz, yz)$

genauso können irr. Darstellungen für Rotationen R_x, R_y, R_z
oder für d-Orbitale bestimmt werden

Molekulare Bewegungen

N Atome $3N$ Koordinaten $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$

Bestimmung von Darstellung Γ in dieser Basis

(A) Wie verhält $f(x, y, z)$ bei NH_3
 $\rightarrow \Gamma_{3N}(g)$ 12×12 Matrizen $\rightarrow \chi_{3N}(g)$

(B) Einfeder Aus Character-Tabellen

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 C_2$	$h=6$
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)

Γ_{kart}	3	0	1	$\sum_{x,y,z} \chi$
------------------------	---	---	---	---------------------

q_{konst}	4	1	2	Anzahl der Atome die bei Operation nicht bewegt wird
--------------------	---	---	---	--

Γ_{3N}	12	0	2	$q_{\text{konst}} \cdot \chi_{\text{kart}}$
---------------	----	---	---	---

Aus welchen irr. Darstellungen setzt sich Γ_{3N} zusammen?

$$a_1 = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 - 3 \cdot 1 \cdot 2) = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 12 - 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2) = 4$$

$$\Gamma_{3N} = 3 A_1 + 1 A_2 + 4 E$$

Aus welchen irr. Darstellungen setzt sich Γ_{kart} zusammen?

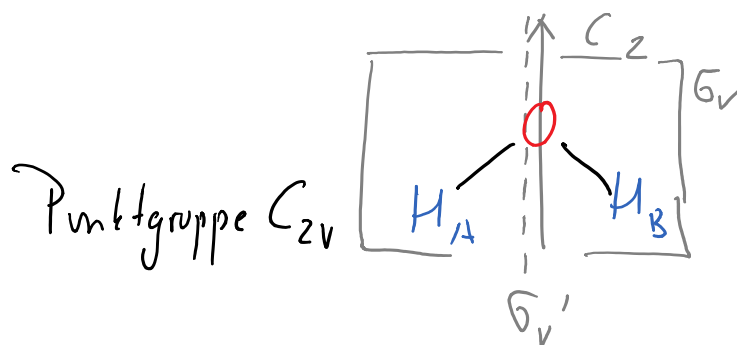
$$a_1 = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 - 3 \cdot 1 \cdot 1) = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 3 - 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1$$

$$\Gamma_{\text{kart}} = 1 A_1 + 1 E$$

H2O



Charaktertafel C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

$$\chi_{\text{cart}}(g_i) = \sum_{x,y,z} \chi_{\Gamma}(g_i) \rightarrow \Gamma_{\text{cart}} \quad 3 \quad -1 \quad 1 \quad 1$$

$$n_{\text{const}} \quad 3 \quad 1 \quad 3 \quad 1$$

$$\chi_{3N}(g_i) = n_{\text{const}}(g_i) \cdot \chi_{\text{cart}}(g_i) \rightarrow \Gamma_{3N} \quad 9 \quad -1 \quad 3 \quad 1$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{cart}} \rightarrow \Gamma_{\text{trans}} \quad 3 \quad -1 \quad 1 \quad 1$$

$$\chi_{\text{rot}}(g_i) = \sum_{R_x, R_y, R_z} \chi_{\Gamma}(g_i) \rightarrow \Gamma_{\text{rot}} \quad 3 \quad -1 \quad -1 \quad -1$$

$$\chi_{\text{vib}}(g_i) = \chi_{3N}(g_i) - \chi_{\text{trans}}(g_i) - \chi_{\text{rot}}(g_i) \rightarrow \Gamma_{\text{vib}} \quad 3 \quad 1 \quad 3 \quad 1$$

Darstellungen

Basis fktm $\{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}\}$

$\vec{E}$ -Feld z. Bsp.

oder Translation von Molekül

	$\vec{x}$	$\vec{y}$	$\vec{z}$
E	$\vec{x}$	$\vec{y}$	$\vec{z}$
$C_2(z)$	$-\vec{x}$	$-\vec{y}$	$\vec{z}$
$\sigma_v(yz)$	$-\vec{x}$	$\vec{y}$	$\vec{z}$
$\sigma_v(xz)$	$\vec{x}$	$-\vec{y}$	$\vec{z}$

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma(\sigma_v') = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$\chi = 3$ $\chi = -1$ $\chi = 1$ $\chi = 1$

$$\chi \stackrel{!}{=} \chi(\Gamma_{\text{trans}})!$$

ist Diagonal $\leadsto \Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_1^a \oplus \Gamma_1^b \oplus \Gamma_1^c$

$$\chi(\Gamma_1^a) = \begin{matrix} 1 & -1 & -1 & 1 \end{matrix} \leadsto B_1 \{x\}$$

$$\chi(\Gamma_1^b) = \begin{matrix} 1 & -1 & 1 & -1 \end{matrix} \leadsto B_2 \{y\}$$

$$\chi(\Gamma_1^c) = \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & 1 \end{matrix} \leadsto A_1 \{z\}$$

für Basis fktm $f = \{R_x, R_y, R_z\}$

ebenfalls Diagonal mit

$$\Gamma_{\text{rot}} = B_2 + B_1 + A_2$$

$$\chi(A_2) = \begin{matrix} 1 & 1 & -1 & -1 \end{matrix}$$

Irreduzible Darstellungen

$$\text{Es gilt } \Gamma_{\text{vib}} = \sum_k a_k \Gamma_k^{\text{irr}}$$

$$\chi_{\text{vib}}(g_i) = \sum_k a_k \chi_k^{\text{irr}}(g_i)$$

$$\hookrightarrow a_m = \frac{1}{h} \sum_{g_i} \chi_{\text{vib}}(g_i) \cdot \chi_m^{\text{irr}}(g_i)$$

		<u>E</u>	<u>C₂</u>	<u>σ_v</u>	<u>σ_v'</u>
Für C _{2v} :	Γ ₁ ^{irr} = A ₁	χ(A ₁)	1	1	1
	χ _{vib}	3	1	3	1

$$\hookrightarrow a_1 = \frac{1}{4} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 2$$

Γ ₂ ^{irr} = A ₂	χ(A ₂)	1	1	-1	-1
χ _{vib}		3	1	3	1

$$\hookrightarrow a_2 = \frac{1}{4} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 - 3 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 0$$

Γ ₃ ^{irr} = B ₁	χ(B ₁)	1	-1	1	-1
χ _{vib}		3	1	3	1

$$\hookrightarrow a_3 = \frac{1}{4} (3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 1$$

Γ ₄ ^{irr} = B ₂	χ(B ₂)	1	-1	-1	1
χ _{vib}		3	1	3	1

$$\hookrightarrow a_4 = \frac{1}{4} (3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 0$$

$$\hookrightarrow \Gamma_{\text{vib}} = 2 \Gamma_1^{\text{irr}} + 1 \Gamma_3^{\text{irr}} = 2 A_1 + 1 \cdot B_1$$

Darstellung Vibration

Vibrations-Grundzustand ist totalsymmetrisch (A_1)

Damit $\int \psi_{\nu'} \mu \psi_0 dv \neq 0$ muss gelten:

$$\hookrightarrow \Gamma(\psi_{\nu'}) = \Gamma(\mu)$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2 A_1 + B_1$$

$$\mu \sim \begin{matrix} x & \text{oder} & y & \text{oder} & z \\ (B_1) & & (B_2) & & (A_1) \end{matrix}$$

für Schwingungsmoden $A_1 \rightsquigarrow z$ -Richtung pol. $\vec{E}$ -Feld
 $B_1 \rightsquigarrow x$ -Richtung pol. $\vec{E}$ -Feld

Alle 3 Schwingungsmoden sind IR aktiv

Wie sehen diese 3 Schwingungsmoden aus?

Finde Symmetrie-angepasste Basisfktn. für A_1 & B_1

Start-Basisfktn sind $f = \{ \vec{X}_A, \vec{Y}_A, \vec{Z}_A, \vec{X}_O, \vec{Y}_O, \vec{Z}_O, \vec{X}_B, \vec{Y}_B, \vec{Z}_B \}$

f_i ($i = 1 \dots 9$) Dimension der Basis $9 = 3N$

Betrachte den Effekt der Symmetrioperationen g_m

auf diese Basisfktn ($g_m f_i$)

Normalmoden

C_{2v}	$\vec{X}_A, \vec{Y}_A, \vec{Z}_A, \vec{X}_O, \vec{Y}_O, \vec{Z}_O, \vec{X}_B, \vec{Y}_B, \vec{Z}_B$
E	$\vec{X}_A, \vec{Y}_A, \vec{Z}_A, \vec{X}_O, \vec{Y}_O, \vec{Z}_O, \vec{X}_B, \vec{Y}_B, \vec{Z}_B$
C_2	$-\vec{X}_B, -\vec{Y}_B, -\vec{Z}_B, -\vec{X}_O, -\vec{Y}_O, -\vec{Z}_O, -\vec{X}_A, -\vec{Y}_A, -\vec{Z}_A$
σ_v	$\vec{X}_A, -\vec{Y}_A, \vec{Z}_A, \vec{X}_O, -\vec{Y}_O, \vec{Z}_O, \vec{X}_B, -\vec{Y}_B, \vec{Z}_B$
σ_v'	$-\vec{X}_B, -\vec{Y}_B, \vec{Z}_B, -\vec{X}_O, \vec{Y}_O, \vec{Z}_O, -\vec{X}_A, \vec{Y}_A, \vec{Z}_A$

Berechne daraus die Projektionsoperatoren ϕ_i für eine irreduzible Darstellung Γ_k nach:

$$\phi_i^k = \sum_{g_m} \chi_{\Gamma_k}(g_m) \cdot (g_m \cdot f_i)$$

für A_1 $\chi(A_1) = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$ ☺

$$g_i \vec{X}_A = \vec{X}_A - \vec{X}_B \quad \vec{X}_A - \vec{X}_B$$

$$\hookrightarrow \phi_1 = \vec{X}_A - \vec{X}_B + \vec{X}_A - \vec{X}_B = 2(\vec{X}_A - \vec{X}_B)$$

Gegentläufige x-Beweg.
der beiden H-Atome

$$\hookrightarrow \phi_2 = \vec{Y}_A - \vec{Y}_B - \vec{Y}_A - \vec{Y}_B = 0 \quad \text{keine y-Beweg. des H's}$$

$$\phi_3 = \vec{Z}_A + \vec{Z}_B + \vec{Z}_A + \vec{Z}_B = 2(\vec{Z}_A + \vec{Z}_B)$$

Gleichgerichtete Bewegung
der H's in z-Richtung

$$\phi_4 = \vec{X}_O - \vec{X}_O + \vec{X}_O - \vec{X}_O = 0 \quad \text{keine x-Bewegung von O}$$

$$\phi_5 = \vec{Y}_O - \vec{Y}_O - \vec{Y}_O + \vec{Y}_O = 0 \quad \text{keine y-Bewegung von O}$$

$$\phi_6 = \vec{Z}_O + \vec{Z}_O + \vec{Z}_O + \vec{Z}_O = 4\vec{Z}_O \quad \text{Bewegung von O in z-R.}$$

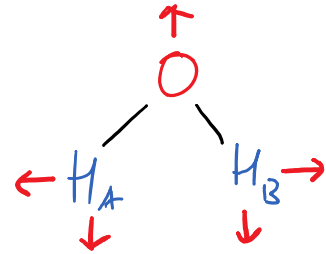
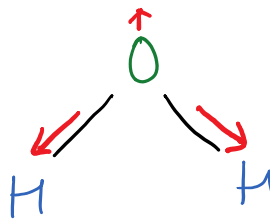
Normalmoden2

$$\phi_7, \phi_8, \phi_9 \text{ wie } \phi_1, \phi_2, \phi_3 \quad \{H_A \leftrightarrow H_B\}$$

Bewegung von Atomen bei A_1 :

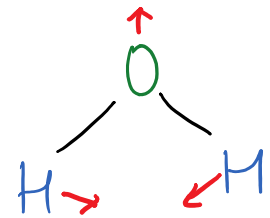
2 Möglichkeiten:

1)



Symmetrische
Streckschwingung

2)



Symmetrische
Biegeschwingung

für B_1

$$\chi(B_1) \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1$$

$$\phi_1 = 2(\vec{x}_A + \vec{x}_B)$$

$$\phi_2 = 0$$

$$\phi_3 = 2(\vec{z}_A - \vec{z}_B)$$

Gleichgerichtete Bewegung
der H's in x

keine y-Bew.

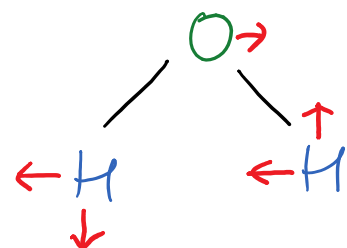
Gegen gerichtet in z-R.

$$\phi_4 = 4\vec{x}_0$$

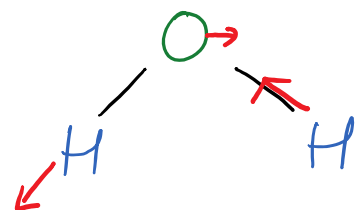
$$\phi_5 = 0$$

$$\phi_6 = 0$$

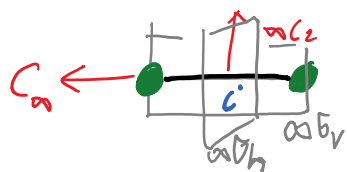
0 nur in x-Richtung



Entspricht der asymmetrischen
Streckschwingung



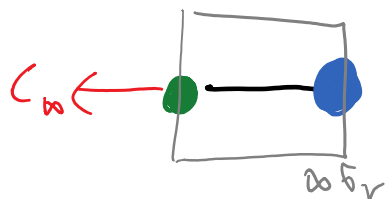
Lineare Moleküle



Homonuklear $\{H_2, N_2, O_2, Cl_2\}$

$D_{\infty h}$

$h = \infty!$



Heteronuklear $\{HCl\}$

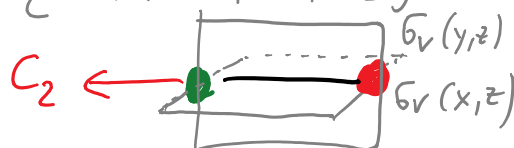
$C_{\infty v}$

$h = \infty!$

Suche Untergruppe, die die Funktionen x, y, z mit derselben Symmetrie enthält und die endlich ist!

$D_{\infty h} \rightarrow D_{2h} \{A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}\}$

$C_{\infty v} \rightarrow C_{2v} \{A_1, A_2, B_1, B_2\}$



C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	$x \quad R_y$
B_2	1	-1	-1	1	$y \quad R_x$

Γ_{cart}	3	-1	1	1
n_{const}	2	2	2	2
Γ_{3N}	6	-2	2	2
$\Gamma_{\text{rot x,y}}$	2	-2	0	0
Γ_{vib}	1	1	1	1

$\hookrightarrow \Gamma_{\text{vib}} = 1 \cdot A_1$

$x \rightarrow B_1$

$y \rightarrow B_2$

$z \rightarrow A_1$

IR aktiv mit $\vec{E} \parallel \vec{z}$

Normalmode

Basisfktm $f = \{ \vec{x}_A, \vec{y}_A, \vec{z}_A, \vec{x}_B, \vec{y}_B, \vec{z}_B \}$

	$\vec{x}_A$	$\vec{y}_A$	$\vec{z}_A$	$\vec{x}_B$	$\vec{y}_B$	$\vec{z}_B$
E	x_A	y_A	z_A	x_B	y_B	z_B
$C_2(z)$	$-x_A$	$-y_A$	z_A	$-x_B$	$-y_B$	z_B
$G_v(xz)$	x_A	$-y_A$	z_A	x_B	$-y_B$	z_B
$G_v(yz)$	$-x_A$	y_A	z_A	$-x_B$	y_B	z_B

$\hat{A}_g$

$\chi(A_g)$ 1 1 1 1

😊

$g_i \vec{x}_A$ $\vec{x}_A$ $-\vec{x}_A$ $\vec{x}_A$ $-\vec{x}_A$

$\phi_1 = 0$

$g_i \vec{y}_A$ $\vec{y}_A$ $-\vec{y}_A$ $-\vec{y}_A$ $\vec{y}_A$

$\phi_2 = 0$

$g_i \vec{z}_A$ $\vec{z}_A$ $\vec{z}_A$ $\vec{z}_A$ $\vec{z}_A$

$\phi_3 = 4 \vec{z}_A$

Bewegung in z-Richtung

genauso: ϕ_4 & $\phi_5 = 0$ und $\phi_6 = 4 \vec{z}_B$ Bewegung in z-Richtung



Gegentläufige Bewegung für SP-Erstellung

Raman Spektroskopie

Schwingungs-Moden mit $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 = 0$ sind IR inaktiv

Sie können jedoch durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden

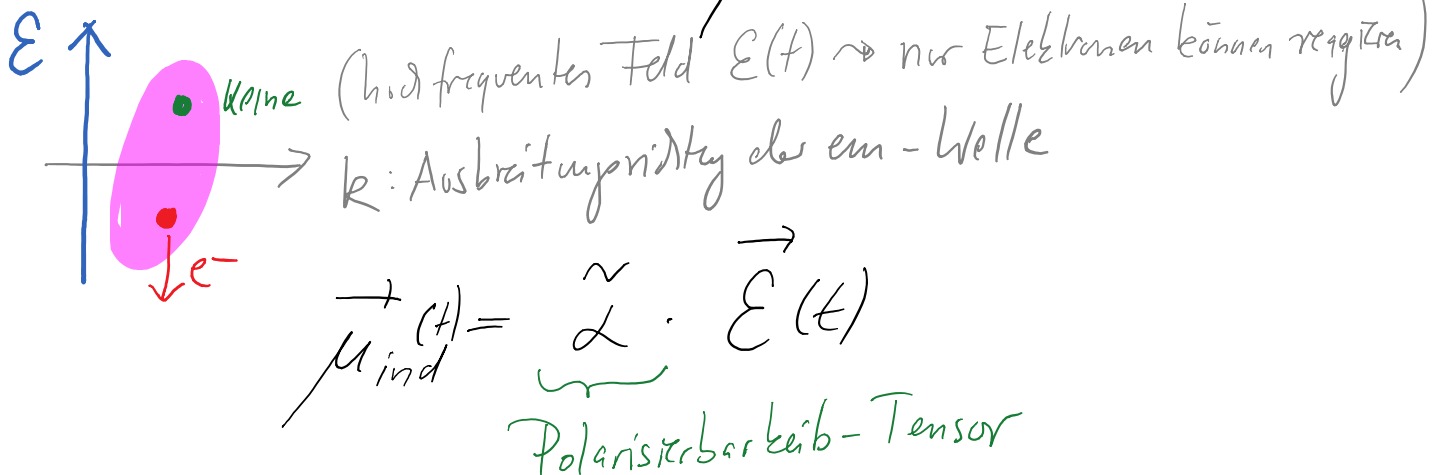


Sir Chandrasekhara Venkata Raman
(1888 - 1970) indischer Physiker
Nobelpreis Physik 1930

Unelastische Lichtstreuung an Molekülen
Effekt 1923 von Smekal vorhergesagt
von C.V. Raman und K.S. Krishnan
1928 an Flüssigkeiten experimentell
nachgewiesen
(Landsberg & Mandel'stam an Kristallen)



Durch das elektrische Feld $\vec{E}$ der em-Welle im sichtbaren Bereich wird ein Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ im Molekül induziert



Polarisierbarkeits-Tensor

$$\tilde{\alpha} = 3 \times 3 \text{ Tensor} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Symmetrisch: d.h. $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

→ Diagonalisierbar: d.h. es $\exists$ ein KS, so daß gilt

$$\tilde{\alpha}_D = \begin{pmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{z'z'} \end{pmatrix}$$

im HAS (x', y', z') : Sei $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix}$ z' -Richtung polarisiert

$$\Rightarrow \vec{\mu}_{ind} = \tilde{\alpha}_D \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha_{zz} E_z \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\mu_{z,ind} = \alpha_{zz} \cdot E_z}$$

falls $\vec{E}$ nicht $\parallel$ zu einer HA (x', y', z')

$\vec{\mu}_{ind} \nparallel \vec{E}$ (im Allgemeinen)

Dimensionen $[\mu]: [C \cdot m]$, $[E]: [V]$

$$\hookrightarrow [\alpha]: \left[\frac{C \cdot m}{V} \right] = \left[\frac{C^2 \cdot m^2}{J} \right] \quad (J = C \cdot V \cdot m)$$

Polarisierbarkeitvolumen $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ $[\alpha'] = [m^3]$

Vakuum-Permittivität $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{m \cdot J}$

Stokes & Anti-Stokes

$$E(t) = E_z \cdot \cos(\omega_{em} t)$$

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 (R - R_0) + \dots$$

Durch Schwingung von Molekül gilt: $R(t) = R_0 + \Delta R \cos(\omega_{vib} t)$

$$\leadsto \alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} t)$$

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E =$$

$$= \left\{ \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} t) \right\} \cdot E_z \cdot \cos(\omega_{em} t)$$

$$= \alpha(R_0) E_z \cdot \cos(\omega_{em} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot E_z \left\{ \cos(\omega_{vib} t) \cdot \cos(\omega_{em} t) \right\}$$

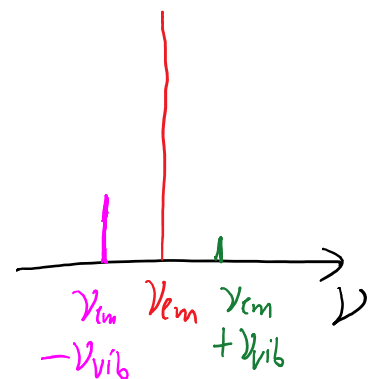
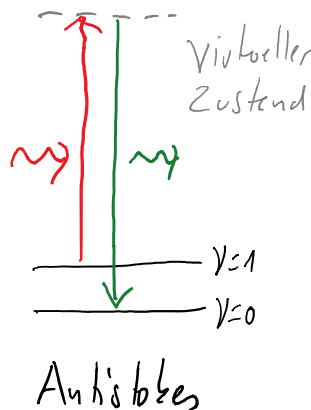
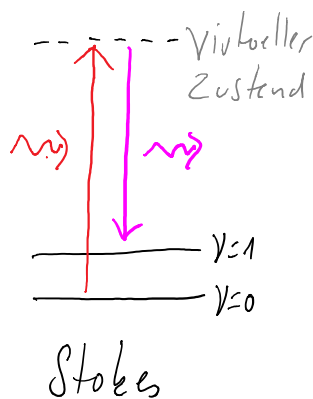
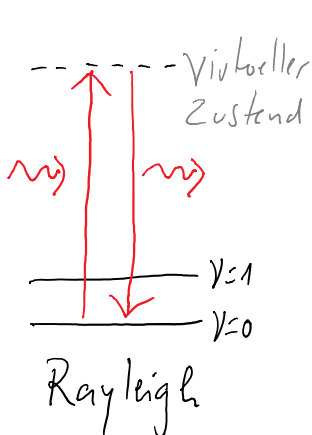
$$= \alpha(R_0) E_z \cdot \cos(\omega_{em} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \frac{\Delta R \cdot E_z}{2} \left\{ \cos(\omega_{em} - \omega_{vib})t + \cos(\omega_{em} + \omega_{vib})t \right\}$$

Oszillierender Dipol $\mu_{ind}(t)$ strahlt em-Wellen aus

Rayleigh - Streuung
mit derselben Frequenz

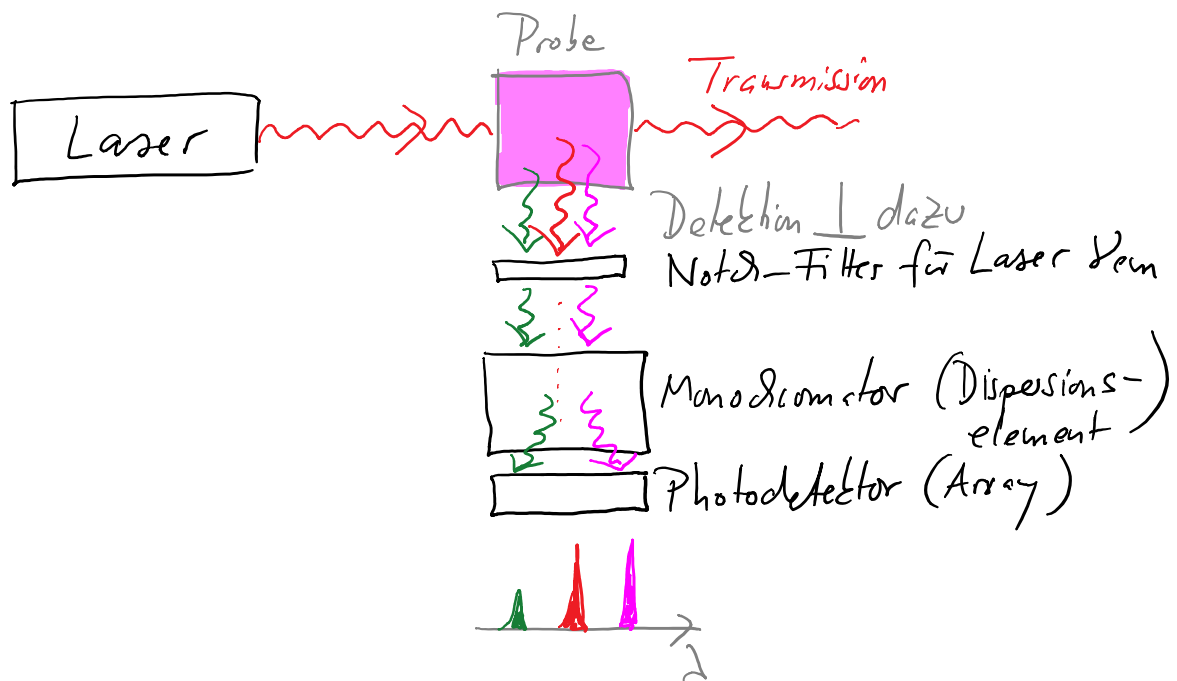
Stokes - Streuung
mit kleinerer
Frequenz

Anti-Stokes
Streuung mit
größerer Frequenz



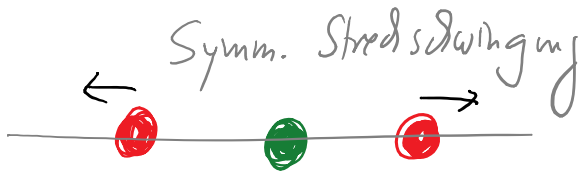
Experimentelles

- Die Intensität von Stokes-Linie ist viel kleiner als Rayleigh-Strahlung da $\alpha(R_0) \gg \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_0$ i. A.
 - Die Intensität von Anti-Stokes Linie ist viel kleiner als Stokes wegen kleiner Besetzung von $v=1$ Zustand.
- ⇒ Im Allgemeinen sind Stokes & Anti-Stokes schwer zu beobachten!
- Methode funktioniert mit monochr. Lasern sehr gut!



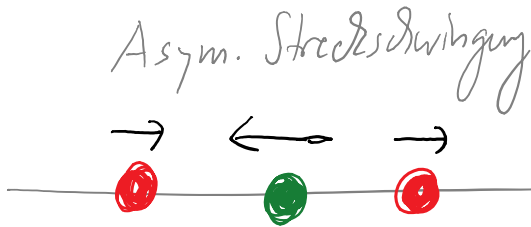
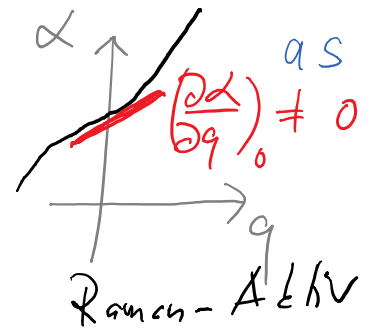
- Raman-Spektroskopie kann auch mit kurzen Laser-Pulsen durchgeführt werden (TR)
 - Verstärkte Signale wenn vom nahe Elektronische Anregung (RR)
Resonance Raman
- (TRRR: Time-resolved resonance Raman)

Beispiel CO2



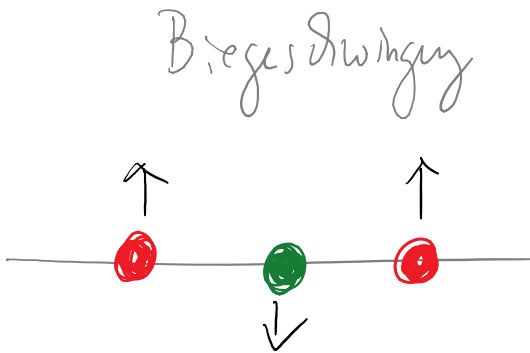
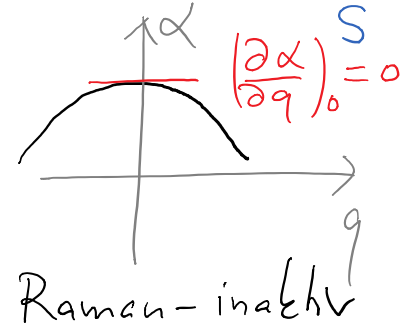
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 = 0$$

IR-inaktiv



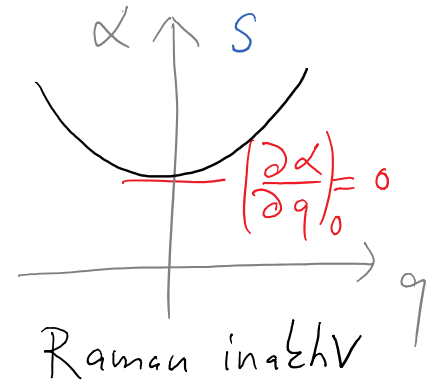
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

IR-aktiv



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

IR-aktiv



Aus Symmetrie-Gründen ableitbar!

Generell für alle Moleküle mit Inversionszentrum!

(CH₄, C₆₀, M_n(H₂O)₆ ...)

komplementäre
Information von
IR & Raman

FH-Theorem

Feynman - Hellmann Theorem

$$\frac{dE}{dP} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P} \right\rangle$$

P: Parameter von dem E abhängt

$$\mathcal{H}_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu_z \cdot E \quad \text{falls } \vec{E} \parallel \vec{z}$$

$$\boxed{\frac{dE}{dE} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_1}{\partial E} \right\rangle = -\langle \mu_z \rangle} \quad (1)$$

Taylorreihen-Entwicklung von E: entwickelt um $E=0$

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{dE} \right)_0 E + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 E}{dE^2} \right)_0 E^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 E}{dE^3} \right)_0 E^3 + \dots$$

$$(1) \quad \boxed{\langle \mu_z \rangle = - \frac{dE}{dE} = - \left(\frac{dE}{dE} \right)_0 - \left(\frac{d^2 E}{dE^2} \right)_0 E - \frac{1}{2} \left(\frac{d^3 E}{dE^3} \right)_0 E^2 + \dots} \quad (2)$$

andererseits folgt aus der Definition von μ_z und α :

$$\boxed{\langle \mu_z \rangle = \underbrace{\mu_{z0}}_{\text{permanent Dipol}} + \underbrace{\alpha_{zz}}_{\text{Polarisierbarkeit}} E + \frac{1}{2} \underbrace{\beta_{zzz}}_{\text{Hyper-Polarisierbarkeit (nicht weiter betrachtet)}} E^2} \quad (3)$$

Vergleich von (2) mit (3) liefert:

$$\boxed{\mu_{z0} = - \left(\frac{dE}{dE} \right)_0} \quad (4)$$

$$\boxed{\alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2 E}{dE^2} \right)_0} \quad (5)$$

$$\boxed{\beta_{zzz} = - \left(\frac{d^3 E}{dE^3} \right)_0}$$

Dies liefert einen Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften (μ, α) {Wichtig für Spektroskopie} mit den QM Energien des Moleküls

Eingesetzt in Taylor-Reihe

$$E = E(0) - \mu_{z0} E - \frac{1}{2} \alpha_{zz} E^2 - \frac{1}{6} \beta_{zzz} E^3 - \dots$$

Polarisierbarkeits-Tensor

α : Polarisierbarkeitstensor $\{3 \times 3 \text{ Matrix}\}$

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E}, \quad \text{falls } \vec{E} \parallel \vec{z} \text{ folgt: } \vec{E} = E \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\hookrightarrow \vec{\mu}_{\text{ind}} = \begin{pmatrix} \alpha_{xz} \\ \alpha_{yz} \\ \alpha_{zz} \end{pmatrix} E \quad \text{im allgemeinen } \vec{\mu}_{\text{ind}} \sim \parallel \vec{z}$$

$\alpha_{xz}, \alpha_{yz} \ll \alpha_{zz}$

Im Hauptachsensystem von $\tilde{\alpha}$:

$$\tilde{\alpha}_D = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & & 0 \\ & \alpha_{yy} & \\ 0 & & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Bei einem schnell rotierenden Molekül (flüssig oder gas-Phase):

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

QM Formulierung

Berechne μ_{z0} und α_{zz} für Grundzustand E_0 :

Störungs-Theorie Ansatz für $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \underbrace{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}_{1. \text{ Ord. Störungsenergie}} + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}}_{2. \text{ Ordnung Störungsenergie}}$$

$\{E_n^{(0)} : \text{EW für } \mathcal{H}_0\}$

mit $\mathcal{H}_1 = -\mu_z \mathcal{E}$ und $\Delta E_{n0} = E_n^{(0)} - E_0^{(0)}$:

$$E_0 = E_0^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \mathcal{E} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}} \mathcal{E}^2$$

④ $\mu_{z0} = - \left(\frac{dE_0}{d\mathcal{E}} \right)_0 = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle$ Das ist aus TC1 bekannt

erster Term rechts 0, da keine $\mathcal{E}$ abhängigkeit

dritter Term rechts 0, da um $\mathcal{E}=0$ entwickelt $\sim (\mathcal{E}=0)$

⑤ $\alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2 E_0}{d\mathcal{E}^2} \right)_0 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}}$

allgemein: $\alpha_{uv} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle 0 | \mu_u | n \rangle \langle n | \mu_v | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}} \quad u, v \in \{x, y, z\}$

$\alpha_{uv} \sim u \cdot v \quad \{xx, xy, xz, yx, \dots\}$

$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$

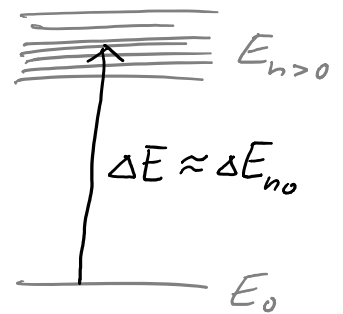
↳ $\alpha = \frac{2}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle 0 | \mu_x | n \rangle \langle n | \mu_x | 0 \rangle + \langle 0 | \mu_y | n \rangle \langle n | \mu_y | 0 \rangle + \langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}} = \frac{2}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\mu_{n0}|^2}{\Delta E_{n0}}$

Approximationen

$$\alpha \approx \frac{2}{3\Delta E} \sum_{n=1}^{\infty} \mu_{0n} \mu_{n0}$$

mit $\mu_{0n} = \langle 0 | \mu | n \rangle$ Dipol-Matrixelement

$$\left\{ \text{es gilt: } \sum_n A_{rn} B_{nc} = \underbrace{(A \cdot B)_{rc}}_{\text{Matrixprodukt}} \right\}$$



$$\hookrightarrow \alpha \approx \frac{2}{3\Delta E} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\mu_{0n} \mu_{n0}}_{\langle \mu^2 \rangle} - \underbrace{\mu_{00} \mu_{00}}_{\langle \mu^2 \rangle} \right\}$$

mit $\Delta\mu = \sqrt{\langle \mu^2 \rangle - \mu^2}$ Fluktuation von μ

$$\hookrightarrow \boxed{\alpha \approx \frac{2 \Delta\mu^2}{3 \Delta E}} \quad (7)$$

Atom: $\langle \mu \rangle = 0 \leadsto \langle \Delta\mu^2 \rangle = \langle \mu^2 \rangle \leadsto \alpha \approx \frac{2e^2 \langle r^2 \rangle}{3\Delta E}$

$$\langle r^2 \rangle \approx R_{\text{atom}}^2 \leadsto \alpha \approx \frac{2e^2 R_{\text{atom}}^2}{3\Delta E}$$

$$\Delta E \approx I \text{ Ionisierungsenergie} \leadsto \alpha \approx \frac{2e^2 R_{\text{atom}}^2}{3I}$$

mit $I \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_a}$ (Coulomb-Anziehung: $\alpha \approx \frac{2}{3} 4\pi\epsilon_0 R_a^3$)

großes Molekül (R_a groß) $\leadsto$ großes α

Polarisierbarkeitvolumen $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ $[\alpha'] = [\text{m}^3]$

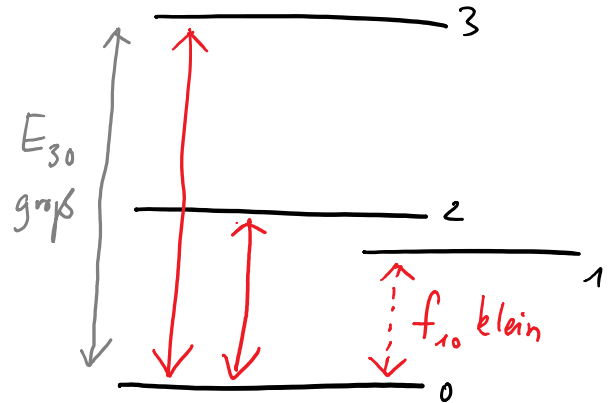
$$\hookrightarrow \alpha' \approx \frac{2}{3} R_a^3 \quad \boxed{\alpha' \approx V_a} \quad \left\{ V_a = \frac{4\pi}{3} R_a^3 \right\}$$

Oszillatorstärke

Erinnerung: Oszillatorstärke $f_{no} = \left(\frac{4\pi m_e}{3e^2 \hbar} \right) \nu_{no} |\mu_{no}|^2$

$$\hookrightarrow \alpha = \frac{\hbar e^2}{m_e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_{no}}{\Delta E_{no}^2} \quad \left. \begin{matrix} f_{no} \\ \Delta E_{no} \end{matrix} \right\} \text{exp. bestimmbar!}$$

Hauptsächlicher Beitrag zu α
kommt von tief liegendem
Anregungszustand mit
großem f



Farbige Moleküle haben eine große Polarisierbarkeit!

Wird Näherung $\Delta E \approx E_{no}$

$$\alpha = \frac{\hbar e^2}{m_e \Delta E^2} \sum_{n=1}^{\infty} f_{no}$$

mit $\sum_{n=1}^{\infty} f_{no} = N_e$ {Anzahl der Elektronen im Molekül}

$$\hookrightarrow \boxed{\alpha = \frac{\hbar e^2 N_e}{m_e \Delta E^2}}$$

$\alpha \sim \text{Anzahl der } e^-$

oft wird statt $N_e \rightarrow N_{\text{valenz}}$ genommen

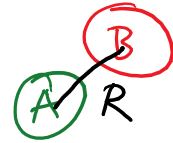
$$\boxed{\alpha \approx \frac{\hbar e^2 N_{\text{valenz}}}{m_e \Delta E^2}}$$

kleines ΔE
großes N_{valenz}

Andere Gebiete

London - Dispersions - Wechselwirkungen

$$E_{dis} \approx - \frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{(I_A + I_B)} \frac{\alpha'_A \alpha'_B}{R^6}$$



$$\left\{ \text{falls } R \ll \frac{hc}{2\Delta E} \right\} \text{ sonst } E_{disp} \sim \frac{1}{R^7}$$

Brechungsindex (unpolarer Moleküle)

$$n_r \approx 1 + \frac{\alpha N}{2\epsilon_0}$$

$$N = \frac{N}{V} \text{ Moleküldichte}$$

$$\epsilon_r = \frac{1 + 2\alpha N / 3k_B}{1 - \alpha N / 3k_B}$$

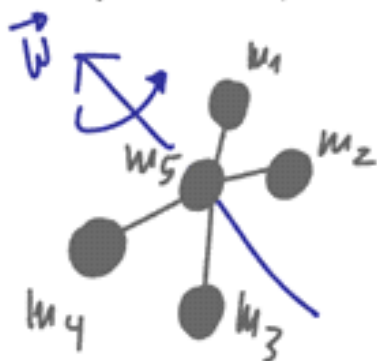
hier allerdings hochfrequentes α (für $E = E \cos \omega t$)

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\mu_{n0}|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

Optische Aktivität (Zirkulardichroismus)

$\vec{E} \neq \vec{B}$ Felder WW mit chiralen Molekülen
↳ Drehung von $\vec{E}$ Feld

Rotations-Spektroskopie von Molekülen



Rotation um den
Schwerpunkt

$$\vec{SP} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{M}$$

Rotationsenergie: $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_w \cdot \omega^2$

I_w : Trägheitsmoment um die Drehachse $\vec{w}$

Allgemein kann für Molekül ein Trägheitstensor $\tilde{I}$
berechnet werden (3×3 Matrix)

$$I_{xx} = \sum_i m_i (r_i^2 - x_i^2) = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

entsprechend I_{yy}, I_{zz}

$$I_{xy} = - \sum_i m_i x_i y_i = I_{yx}$$

entsprechend I_{xz} und I_{yz}

$$I_w = \vec{n}_w \cdot \tilde{I} \cdot \vec{n}_w$$

$\vec{n}_w$: Vektor der Länge 1 in Richtung von $\vec{w}$

Drehimpuls $\vec{L} = \tilde{I} \cdot \vec{\omega}$

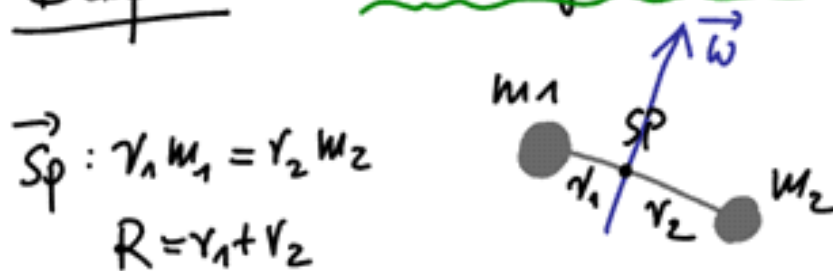
Trägheits-Tensor

Bemerkung: Es existiert ein orthonormiertes KS x', y', z' , so daß gilt

$$\tilde{I}' = \begin{pmatrix} I_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'z'} \end{pmatrix} \text{ diagonal}$$

In diesem KS sind x', y', z' Hauptachsen des Trägheitstensors. Rotation um diese Achsen ist stabil.

Beispiel: 2-atomiges Molekül



$$\hookrightarrow r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_1} R \quad \left(\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)$$
$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_2} R$$

KS: $\vec{x} \parallel \vec{R}$; $\vec{y} \text{ \& } \vec{z} \perp \vec{R}$

$$I_{xx} = 0, \quad I_{xy} = I_{yx} = I_{xz} = I_{zx} = 0$$

$$I_{yy} = I_{zz} = m_1 \cdot x_1^2 + m_2 \cdot x_2^2$$
$$= m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2$$
$$= \mu R^2$$

Drehmoment

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu R^2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu R^2 \end{pmatrix}$$

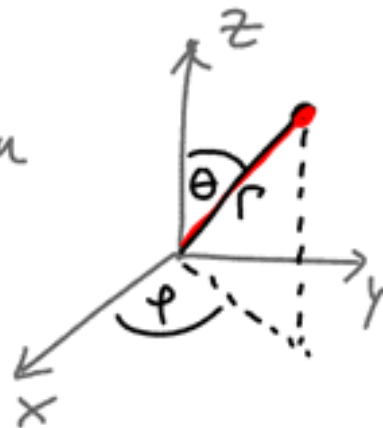
stabile Drehachse $\vec{\omega} \perp \vec{y}$ (oder $\vec{z}$)

$$\vec{L} = \mu R^2 \vec{\omega}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{\mu R^2}{2} \omega^2$$

Quantenmechanische Formulierung:

1) Wähle Kugelkoordinaten



$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \underbrace{\Delta_{r,\theta,\varphi}}_{\text{Laplace-Operator in Kugelkoordinaten}}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{r,\theta,\varphi} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &+ \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &+ \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned}$$

QM Rotation

Bei starrem Rotor ($R = \text{konst}$)

$$\rightarrow \text{erster Term } \frac{\partial}{\partial r} = 0$$

$$\hat{e}_r \psi_r(\theta, \varphi) = E_r \psi_r(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right\} = E_r \psi$$

Diese Gleichung entspricht vollständig dem Bahndrehimpuls des e^- im H-Atom

→ Gleiche mathematische Lösungen wie dort, aber jetzt Rotation von Molekül

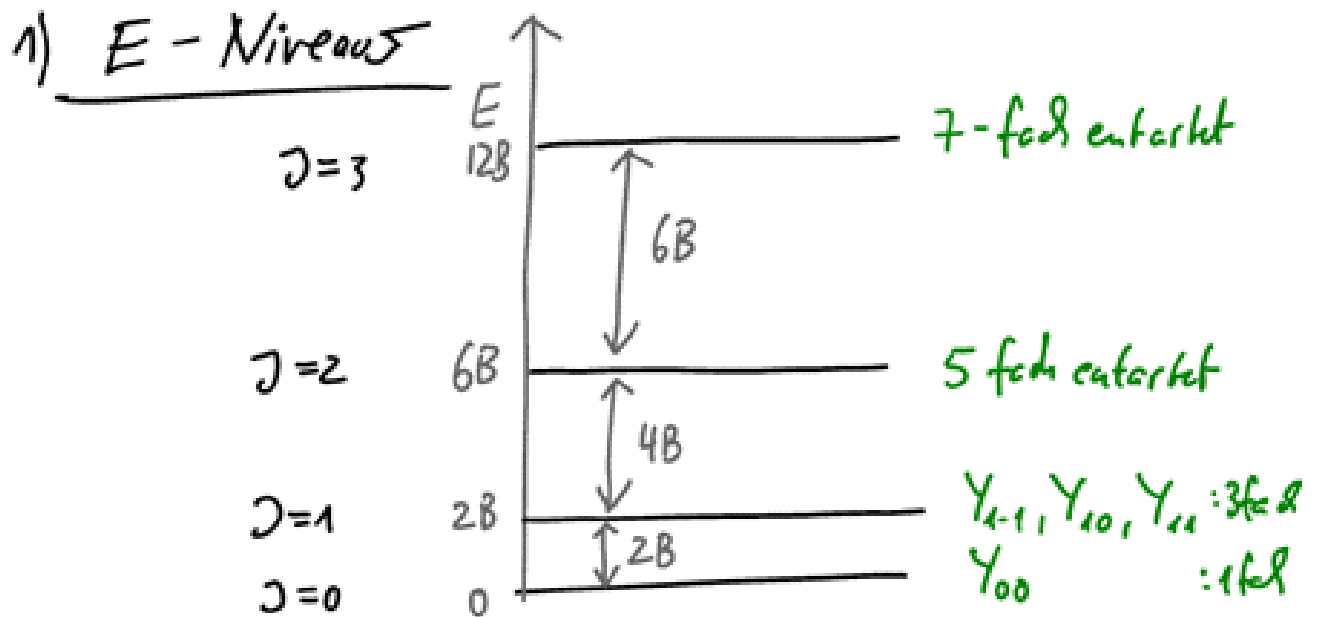
Lösungen: $E_r = J(J+1) \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I}}_{B: \text{Rotationskonstante in J}}$

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_r(\theta, \varphi) = Y_{J,K}$$

Kugelfunktionen

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



- E_{rot} ist ebenfalls diskret!
- E -Abstände steigen nach oben an
- E -Niveaus haben Entartungsgrad $(2J+1)$

2) Wellenfunktionen:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Normierungsbedingung

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{00}^* Y_{00} \underbrace{\sin \theta d\theta d\varphi}_{\text{in Kugelkoordin.}} = 1$$

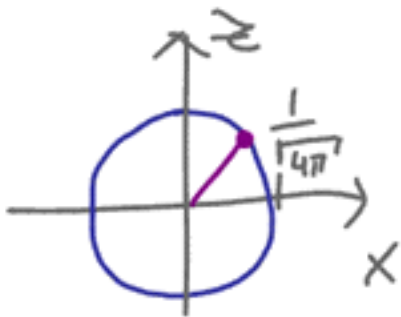
} komplex

Kugelwellenfunktionen

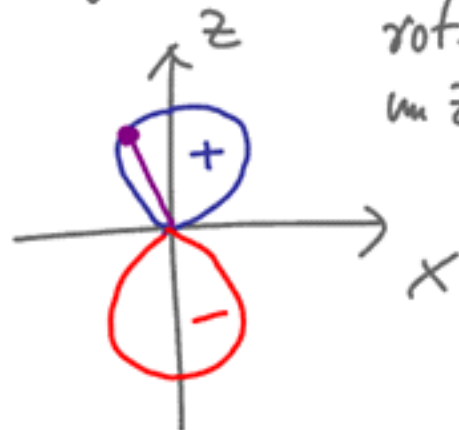
Darstellung von Y_{LK} :

Y_{L0} : reell, keine Abhängigkeit von φ

→ können in x, z Ebene dargestellt werden



Y_{00}



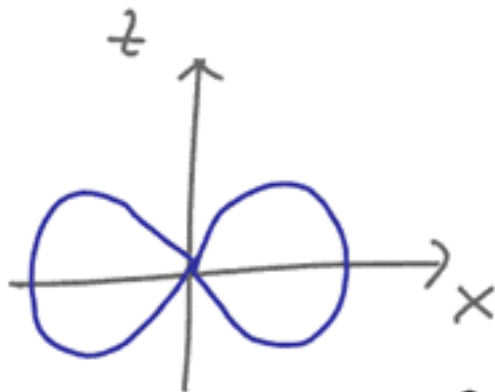
rot. Symmetrisch
um z -Achse

Y_{10}

Y_{LK} : komplex, aber $Y_{LK}^* Y_{LK}$: reell $\left(\frac{e^{i\varphi} \cdot e^{-i\varphi}}{1} \right)$

keine φ -Abhängigkeit

→ rot. Symm. um z -Achse



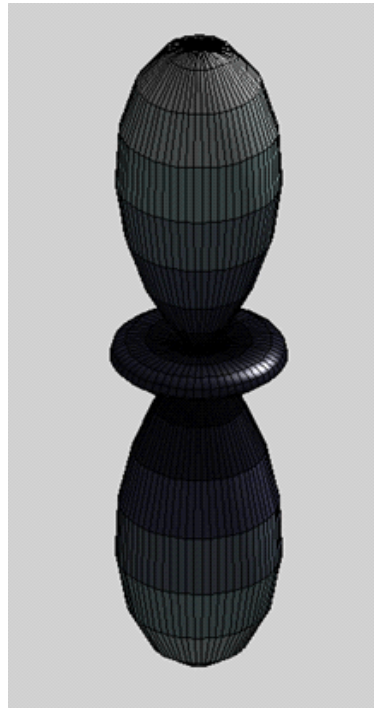
$|Y_{11}|^2, |Y_{1-1}|^2$

3D-Darstellung

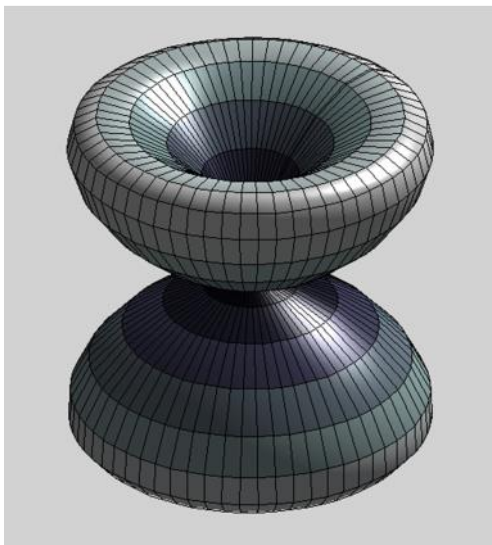
$$Y_{10}(\theta, \varphi)^2$$



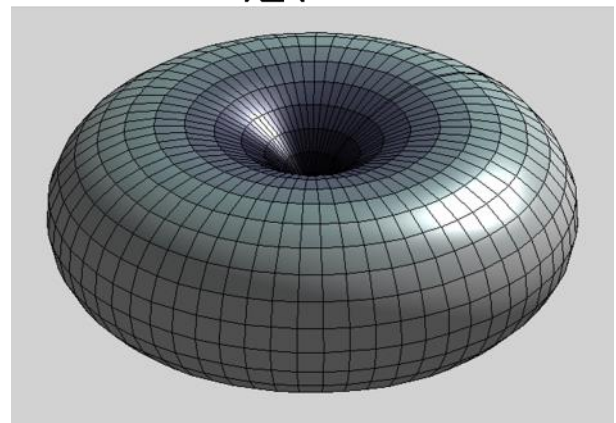
$$Y_{20}(\theta, \varphi)^2$$



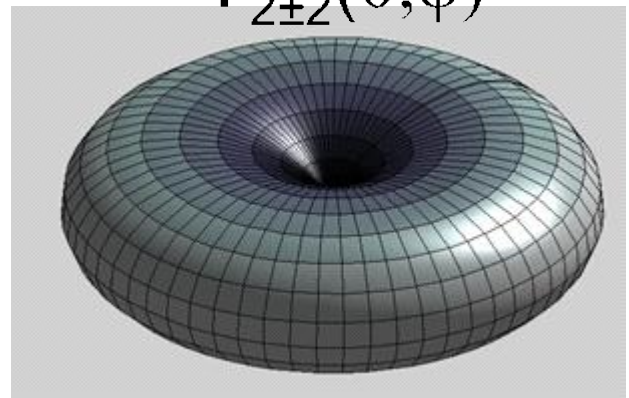
$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi)^2$$



Auswahlregeln

3) Auswahlregeln für em-Absorption

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

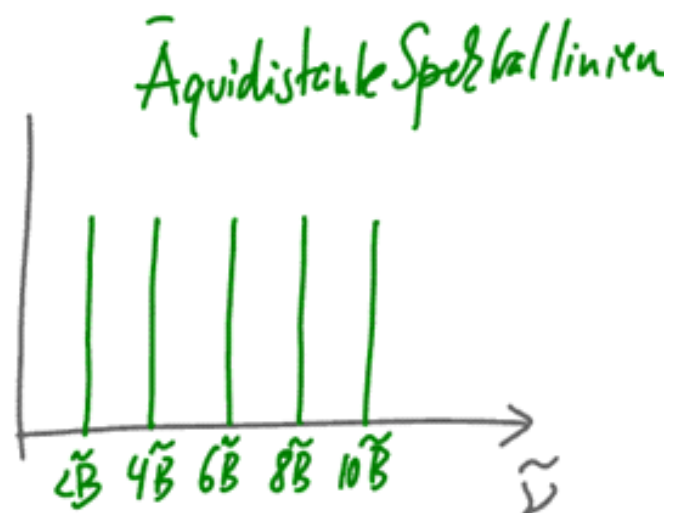
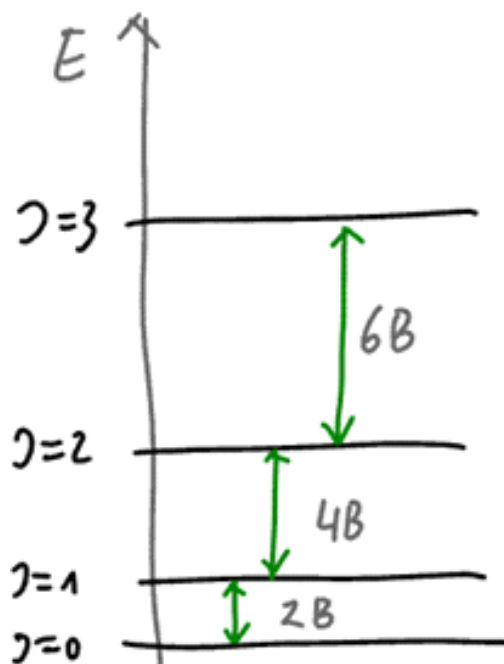
$$(\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}) \quad dV = \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\psi_f^* = Y_{L',K'}, \quad \psi_i = Y_{L,K}$$

Es folgt: $L' = L \pm 1$

also:

$$\tilde{B} = \frac{B}{h \cdot c}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}$$



Intensitäten

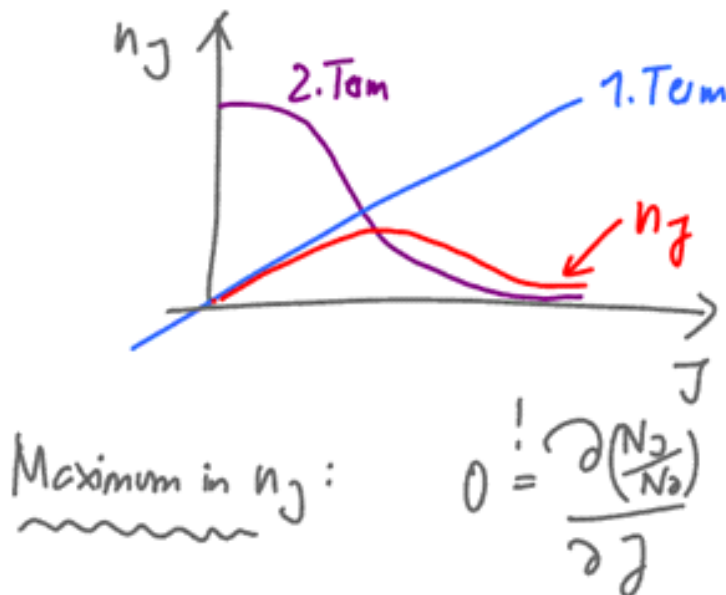
Die Intensitäten der Spektrallinien ergeben sich aus Besetzungszahl n_J der entsprechenden Niveaus

$$\frac{n_J}{n_0} = \left(\frac{g_J}{g_0} \right) \cdot e^{-\frac{(E_J - E_0)}{kT}}$$

g_0 : Entartungsgrad = $2J+1$

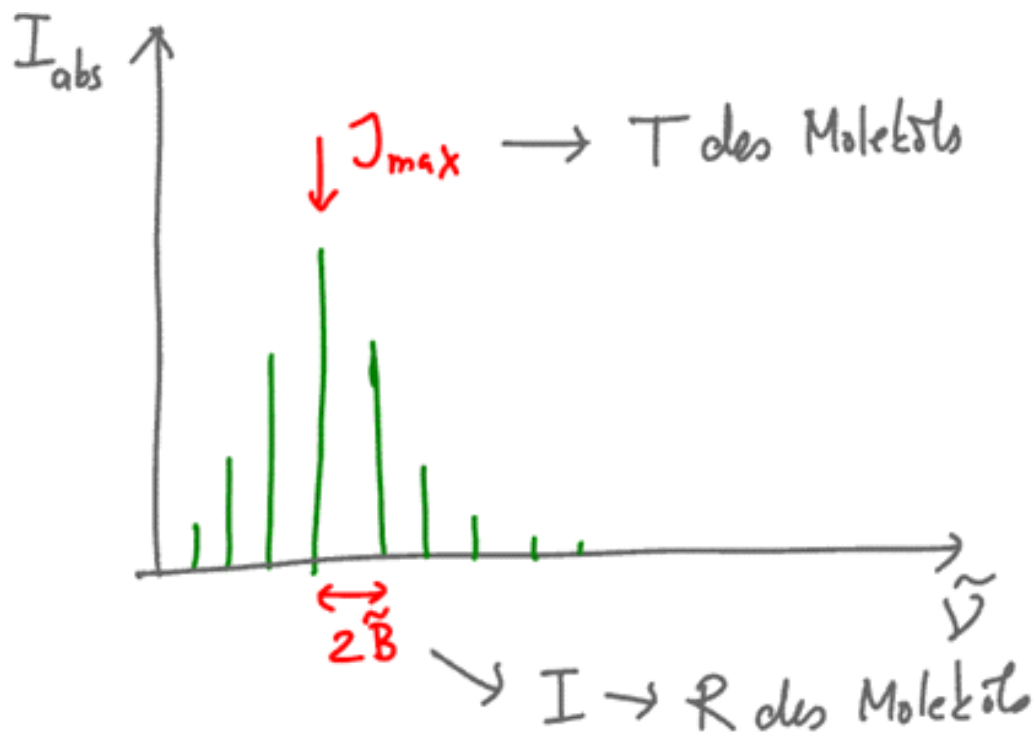
$$E_0 = 0(J+1)B, \quad E_J = 0$$

$$\hookrightarrow \frac{n_J}{n_0} = \underline{(2J+1)} \cdot e^{\underline{-\frac{J(J+1)B}{kT}}}$$



$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

T-Abhängigkeit



Typische Werte:

$$\tilde{B} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$

- (100 facher kleinere E_r als Vibration!)

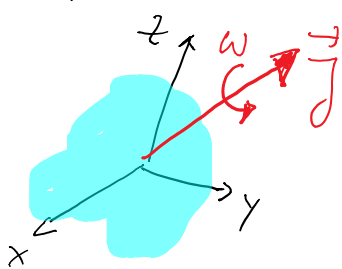
bei Raumtemperatur: $\frac{B}{kT} \leq 1$

- (d.h. $J = 0 \dots 10$ sind gut besetzt!)

Sphärischer Kreisel

Im Allgemeinen gilt für Moleküle $I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$

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

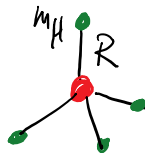


$$= \sum_{i=1}^3 \frac{J_i^2}{2I_{ii}}$$

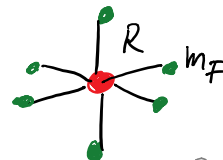
$$q_m: \hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{J}_x^2}{2I_{xx}} + \frac{\hat{J}_y^2}{2I_{yy}} + \frac{\hat{J}_z^2}{2I_{zz}}$$

$\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ Drehimpuls-Operator

Sphärischer Kreisel: $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I$
(Tetraeder CH_4 , oktaeder SF_6 , C_{60})



$$I = \frac{8}{3} m_H R^2$$



$$I = 4 m_F \cdot R^2$$

$$\hat{\mathcal{H}}_r = \frac{\hat{L}^2}{2I} ; E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

genauso wie lineares Molekül!

jedoch anderer Entartungsgrad! $g_J = (2J+1)^2$

Damit Übergangs-Dipol-Matrixelement $\neq 0$

$$\int Y_{J', m_J'} \hat{\vec{\mu}}_e Y_{J, m_J} \sin \theta d\theta \neq 0$$

mit $\hat{\vec{\mu}}_e$ permanentem elektrischem Dipol des Moleküls

Für sphärische Moleküle $\vec{\mu}_e = 0 \leadsto$ keine Rotationspektren!

Symmetrischer Kreisel

$$\underbrace{I_{xx} = I_{yy}}_{I_{\perp}} \neq \underbrace{I_{zz}}_{I_{\parallel}}$$

Beispiele: NH_3



$$I_{\parallel} = 2 m_H (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_H (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_H \cdot m_N}{M} (1 + 2 \cos \theta) R^2$$

CH_3Cl



$$I_{\parallel} = 2 m_H (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_H (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_H (m_C + m_{\text{Cl}})}{M} (1 + 2 \cos \theta) R^2 + \frac{m_{\text{Cl}}}{M} (3 m_H + m_C) R'^2 + \frac{6}{\sqrt{3}} \frac{m_{\text{Cl}} m_H}{M} \sqrt{1 + 2 \cos \theta} R' R$$

C_6H_6



$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2}{2 I_{\perp}} + \frac{\hat{J}_z^2}{2 I_{\parallel}} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2}{2 I_{\perp}} + \frac{\hat{J}_z^2}{2 I_{\parallel}}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{J}^2}{2 I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2 I_{\parallel}} - \frac{1}{2 I_{\perp}} \right) \hat{J}_z^2$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$$

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

$$\hat{J}^2 Y_{J,k} = J(J+1) \hbar^2 Y_{J,k}$$

$$\hat{J}_z Y_{J,k} = \hbar^2 k^2 Y_{J,k}$$

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

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

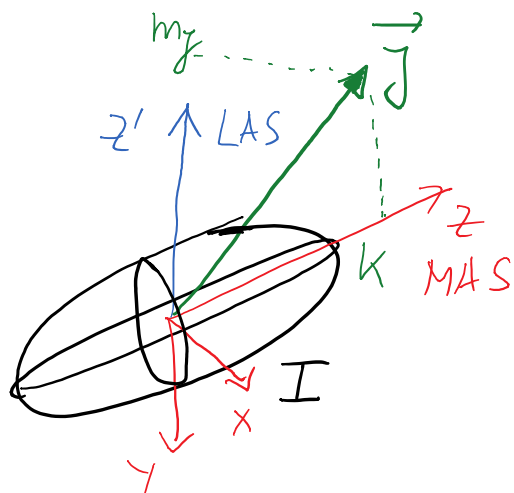
$$A = \frac{\hbar^2}{2 I_{\parallel}}$$

mit $J \in \{0, 1, \dots\}$

$k \in \{-J, -J+1, \dots, +J\}$

$m_J \in \{-J, \dots, +J\}$

Ammoniak-Molekül



3 Qz : J Betrag von J
 K Projektion auf z_{MAS}
 m_y Projektion auf z_{LAS}

Entartung für $K=0$: $\underbrace{(2J+1)}_{m_J}$

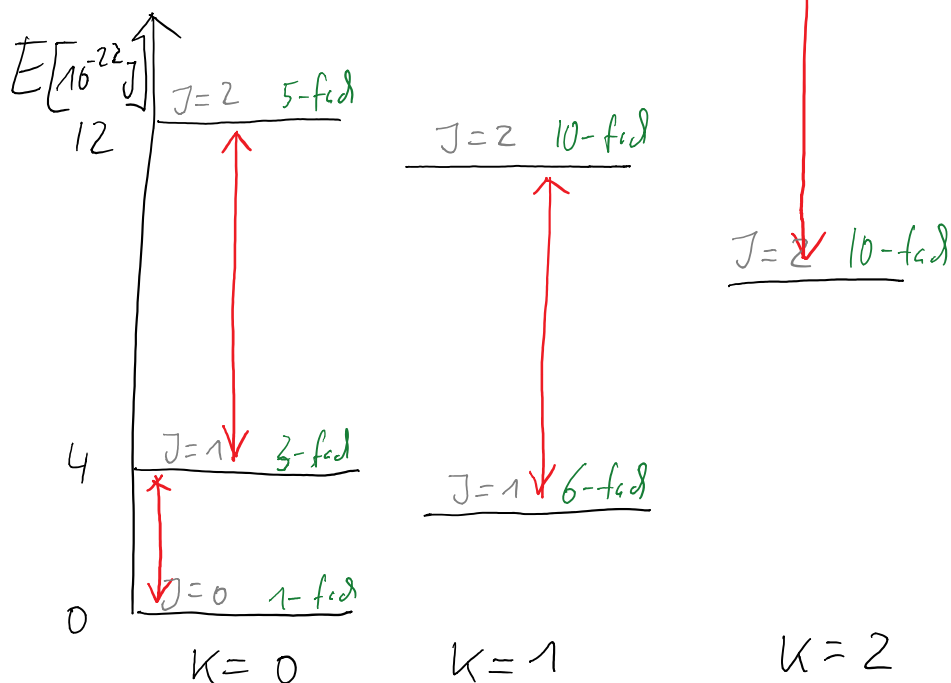
für $K \neq 0$: $\underbrace{2}_{\pm K} \underbrace{(2J+1)}_{m_J}$

Auswahlregeln für Rotationsübergänge

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

Beispiel NH₃

$$\left. \begin{array}{l} I_{\parallel} = 4.4 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \\ I_{\perp} = 2.8 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 1.3 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ B = 2 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ (A-B) = -0.7 \cdot 10^{-22} \text{ J} \end{array}$$



Der nichtstarre Rotor

- 1) Änderung von R_e durch Schwingung
 Schwingung ist viel schneller als Rotation
 $\rightarrow$ Mittelwert von $\overline{R_e^2}$ für B
 (allerdings: $\overline{R_e^2} \neq \overline{R_e}^2$)

- 2) Für größere Werte von $J \rightarrow$ hohe Erot
 Zentrifugalkräfte $V = \frac{b}{2} \underbrace{(R - R_e)^2}_{\Delta R}$

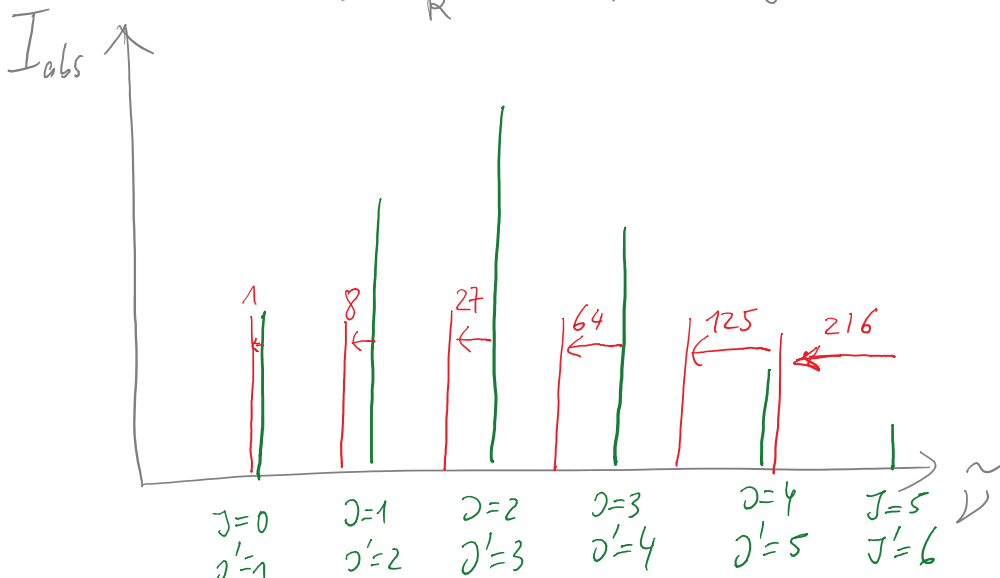
$$E_R = B \cdot J(J+1) - D_J \cdot J^2(J+1)^2$$

mit Zentrifugal-Störungskonstante $D_J = \frac{\hbar^2}{2k\mu^2 R_e^6}$

+ typischerweise $\frac{D_J}{B} \approx 10^{-4}$ kleiner Korrekturterm
 hat nur Bedeutung für größere Werte von J

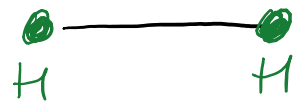
Korrekturterm für Übergang $J \rightarrow J' = J+1$

$$\Delta E_R^{ZF}(J \rightarrow J+1) = 2D_J (J+1)^2(J+2) \approx 2D_J \cdot J'^3$$



Abstände der Linien
 nehmen mit höheren
 Werten von J' ab!

Symmetrische lineare Moleküle



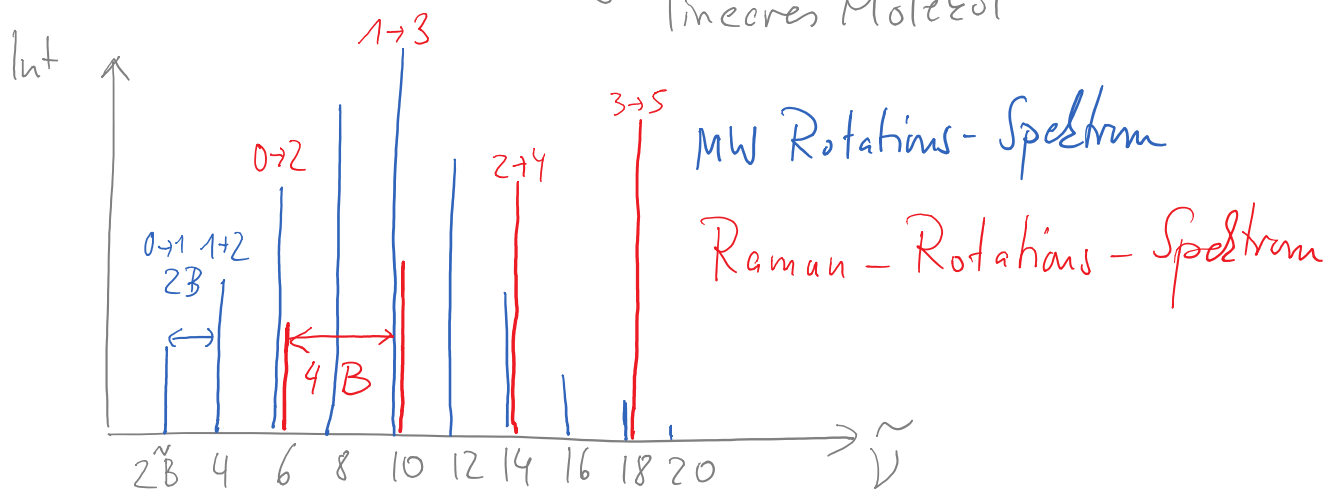
Kein Dipolmoment $\rightarrow$ keine direkten MW-Übergänge beobachtbar.

Raman-Rotations-Spektroskopie {siehe Vibration}

Notwendige Bedingung $\tilde{\alpha}$ anisotrop

Auswahlregeln: $\Delta J = \pm 2, \pm 1, \Delta K = 0$

($\Delta J = \pm 1$ verboten wenn $K=0$)
lineares Molekül



Allerdings gilt für homonukleare lineare Moleküle:

$$\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1)$$

Vertauschung von 1 & 2

$$\Rightarrow \boxed{\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)}$$

"Pauli-Prinzip"

- + für ganzzahlige Spin-Teilchen (Bosonen)
- für halbzahlige Spin-Teilchen (Fermionen)



O, C : Spin $I=0$ (immer für gerade n, gerade p)

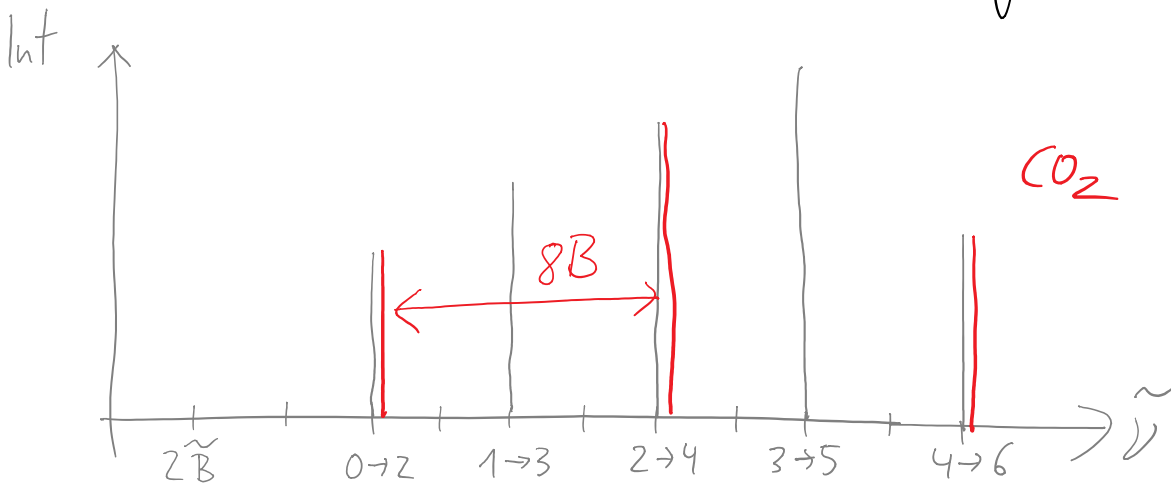
$$\psi_R(1,2) = \psi_R(2,1) \quad \text{muss symmetrisch bei Vertauschung von } 1 \leftrightarrow 2 \text{ sein!}$$

$$\psi_{J, m_J}(\theta, \varphi)$$

Symmetrie von ψ_{J, m_J} bei 180° Rotation

$$\psi_{J, m_J}(180^\circ) = (-1)^J \psi_{J, m_J}(0^\circ)$$

nur gerade QZ $J \in \{0, 2, 4, 6, 8, \dots\}$
erfüllen die Symmetrie anforderung!



Para/Ortho-Wasserstoff



H-Atom hat einen Kernspin $I = \frac{1}{2}$

2 EW und Spin-Funktionen $m_I = +\frac{1}{2} |\alpha\rangle$
 $m_I = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$

Besitzen ohne äußeres Magnetfeld
 die gleiche Energie (2-fach entartet)

2 H-Atome:

4 mögliche Spinwellenfunktionen: $|\alpha, \alpha\rangle, |\beta, \beta\rangle$
 $|\alpha, \beta\rangle, |\beta, \alpha\rangle$

Symmetrische Spinwellenfunktionen (bei Vertauschung von 1 & 2)

χ_{Triplet}
 ortho- H_2

$$\begin{cases} |\alpha\alpha\rangle & m_I = +1 \\ |\beta\beta\rangle & m_I = -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \} & m_I = 0 \end{cases} \quad (I=1)$$

antisymmetrische Spinwellenfunktionen

χ_{Singlet}
 para- H_2

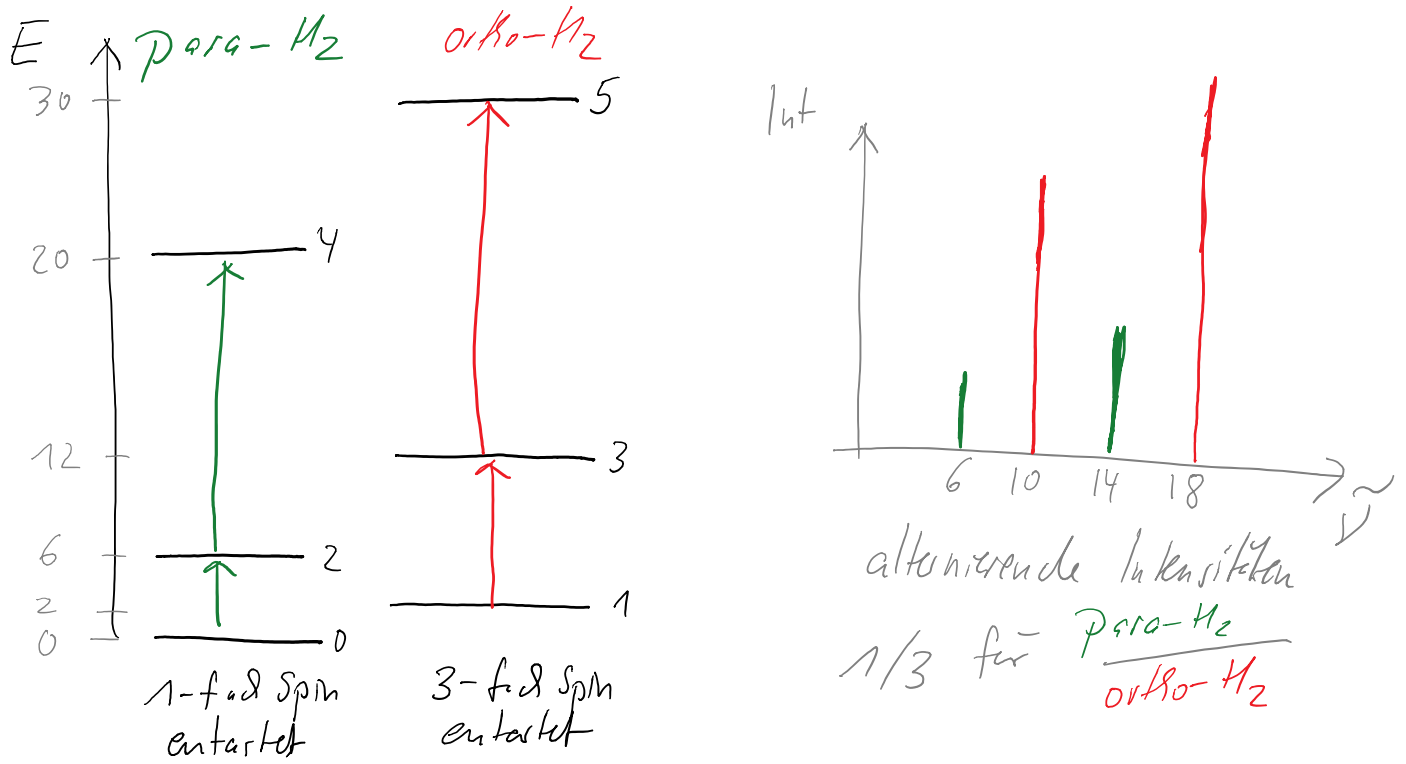
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle \} \quad m_I = 0, I = 0$$

Gesamtwellenfunktion $\Psi(1,2) = Y_{J,m_J} \cdot \chi(1,2)$

muss antisymmetrisch sein (Fermionen)

$\rightarrow \chi_S \cdot \underbrace{Y_{J,m_J}}_{\text{symmetrisch} \rightarrow J=0,2,4,\dots}$ oder $\chi_T \cdot \underbrace{Y_{J',m_{J'}}}_{\text{antisymmetrisch} \rightarrow J'=1,3,5,\dots}$

PHIP



Bei tiefen T (20 K) wird nur noch $J=0$ beobachtet

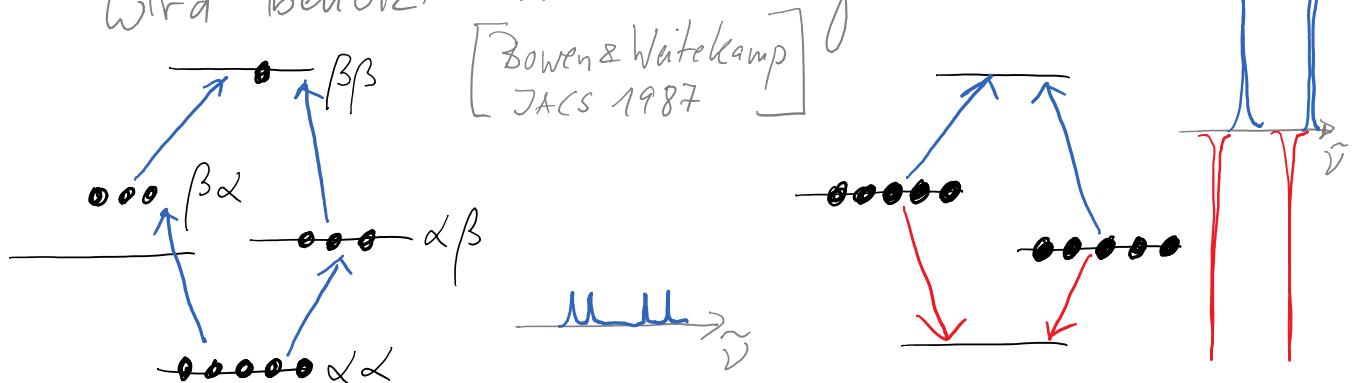
Para-H₂ (mit nicht-statistischer Kernspin-Besetzung)

Konversion von $\text{ortho-H}_2 \rightarrow \text{para-H}_2$ sehr langsam

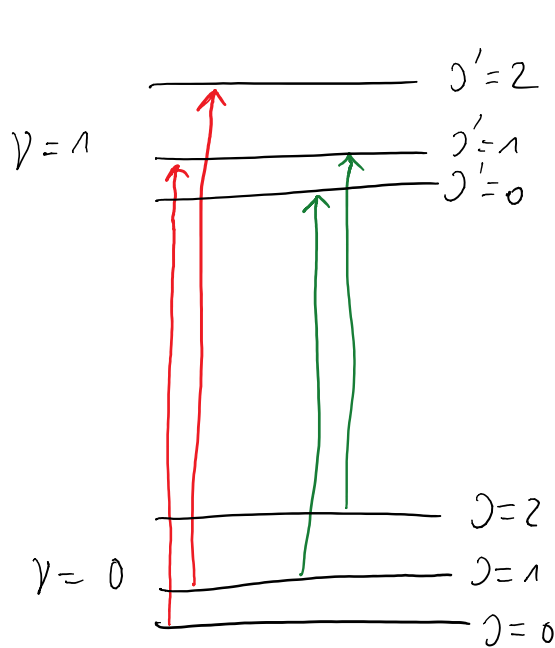
da $\Delta I = \pm 1$, durch Katalysator-Oberflächen-Reaktion (atomarer H) oder Stößen mit param. Molekülen

PHIP (Parahydrogen Induced Polarization)

wird benutzt um NMR Signale zu verstärken



Kopplung Rotation-Schwingung

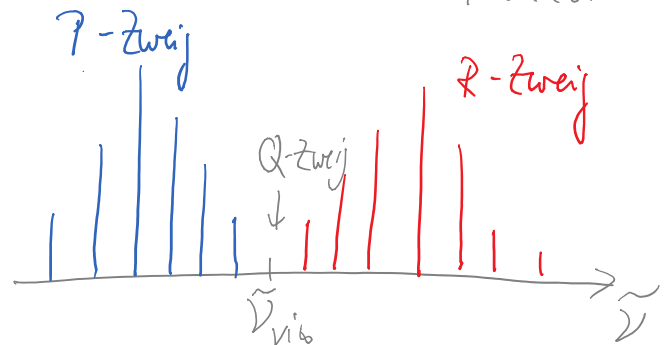


Auswahl-Regeln

$$\Delta v = \pm 1 \quad (\text{harm. Oszill})$$

$$\pm 2, \pm 3 \quad \text{Morse-Potential}$$

$$\Delta J = \pm 1, \quad (0 \text{ falls nicht lineares Moleköl})$$



$$E = E_{vib} + E_{rot}$$

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

$$+ B J(J+1) - D_0 J^2 (J+1)^2$$

1) Rotationskonstante hängt von v ab

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

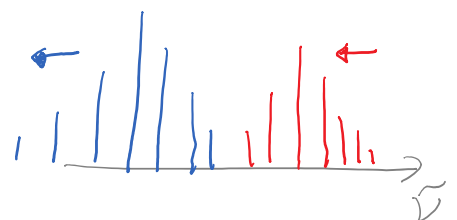
$$\alpha = \frac{3 \hbar^2 \tilde{\nu}_{vib}}{16 \pi^2 \mu R_e^2 D_e} \cdot \left(\frac{1}{a R_e} - \frac{1}{a^2 R_e^2} \right)$$

i. Allg. $\alpha > 0 \leadsto B_1 < B_0$ a aus Morse-Potential D_e

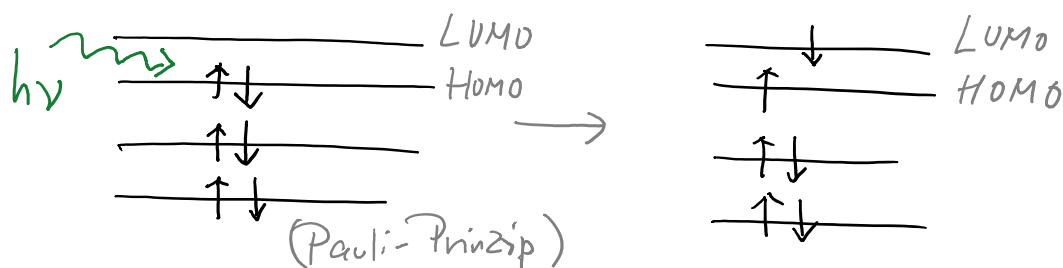
2) Zentrifugalstrochungskonstante hängt von v ab

$$D_{J,v} = D_0 + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

im Allg. $\beta > 0 \rightarrow D_{J,1} > D_{J,0}$



Elektronische Anregung



- Anregungswellenlängen im sichtbaren / UV Bereich

Metall-Komplexe, Farbstoffe $\{400 - 800 \text{ nm}\}$
 $(n \rightarrow \pi^*)$

Konjugierte, aromatische Kohlenstoff-Verb. $\{200 - 400 \text{ nm}\}$
 $(n \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \sigma^*)$

gesättigte Kohlenstoff-Verbindungen $\{< 200 \text{ nm}\}$
 $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$

Es gilt: $\Delta E_{\text{elektr.}} \approx 10^3 \Delta E_{\text{vib}} \approx 10^6 \Delta E_{\text{rot}}$

$h\nu_{\text{abs}}$ Grobstruktur d. Absorption Feinstruktur d. Absorption

- $1e^-$ Anregung mit $\Delta S = 0$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{S}_i \quad \text{Gesamtspin d. Molekols}$$

- $h\nu_{\text{ex}} = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

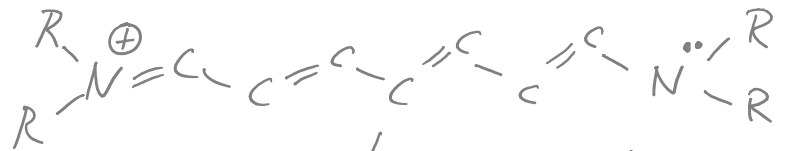
E_i der elektr. Anregungszustände aus

QM-Rechnungen (MO, LCAO)

- für Übergangsmetall-Komplexe (Lig. Feld-Theorie)
- für Farbstoffe, arom. Verbind (Hückel, ...)

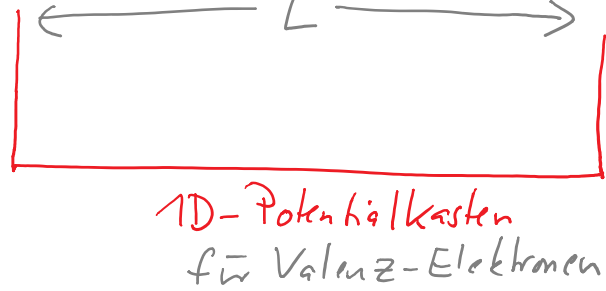
Lineare Kohlenstoff-Verbindungen

Cyanin - Farbstoff



Anzahl der Valenz- e^- :

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ konj. Doppelbind.} & 8e^- \\ 1 \pi \text{ Elektronenpaar N} & 2e^- \\ \hline \text{insgesamt } N & = 10e^- \end{array}$$



$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2} \quad n \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad \text{1D-Potentialkasten}$$

$$n_{LUMO} = \frac{N}{2}, \quad n_{HOMO} = \frac{N}{2} + 1 \quad L = N \cdot d_0 \quad (d_0 = 140 \text{ pm})$$

$$\Delta E = E_{n_{LUMO}} - E_{n_{HOMO}} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N+1)$$

$$\lambda_{ex} = \frac{c}{\nu_{ex}} = \frac{c h}{\Delta E} = \frac{c \cdot 8m_e N^2 d_0^2}{h (N+1)} \approx \frac{c 8m_e d_0^2}{h} N \quad \{ \text{falls } N \gg 1 \}$$

N	λ_{ex} [1D Modell]	λ_{ex} [exp.]	Farbe _{ex}	Farbe _{molekül}
6	332	313	UV	—
8	459	416	V	—
10	587	516	g	—
12	716	625	o	—
14	844	735	r	—
16	973	848	ir	—

Ähnlich für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentalen

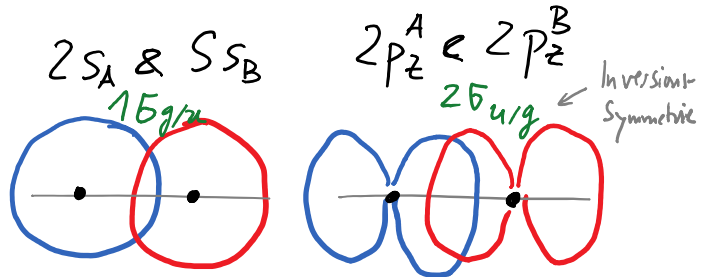
(2D - Kastenmodell)

MO von 2-atomigen homoatomaren Molekülen

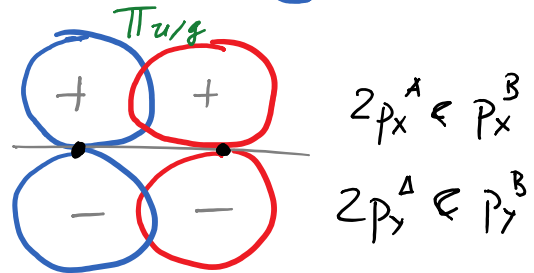
2. Hauptperiode : $2s$ & $2p$ Atomorbitale



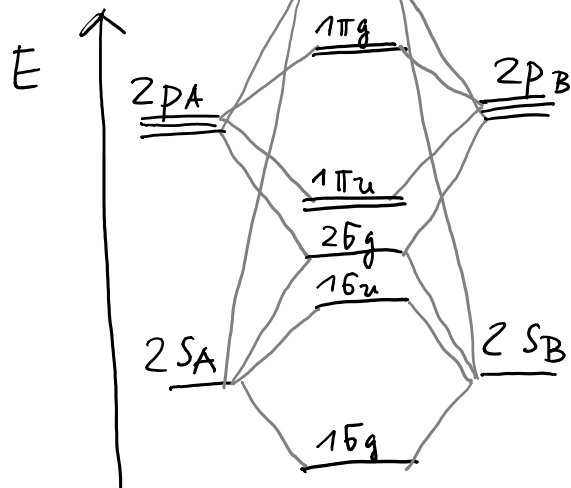
σ -Orbitale



π -Orbitale



Bsp O_2 :

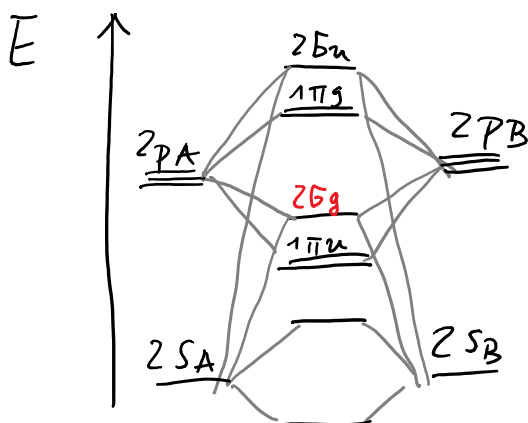


$16e^-$, davon $4e^-$ in $1\sigma_A, 1\sigma_B$

$12e^-$ in MOs aus $2s, 2p$

Konfiguration: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$
 2 Orbitale mit je $1e^-$
 Hund'sche Regel : $S=1$ (Triplet Zustand)
 $m_s = +1, 0, -1$

Sehr einfache Näherung (ohne $e-e$ WW!) !
 Reihenfolge der E-Niveaus bis N_2 anders !



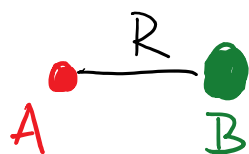
N_2 : $14e^-$ ($4e^-$ in $1s$ AO)

Konfiguration $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$

alle MO's doppelt besetzt !

$\rightarrow S=0, L=0$ (Singulett-Zustand)
 $m_s = 0$

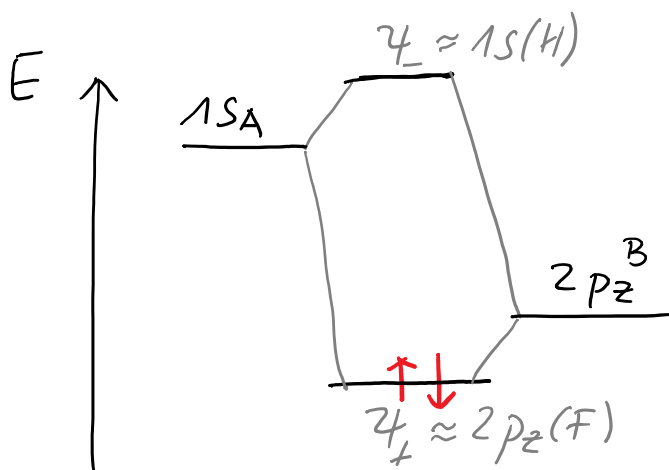
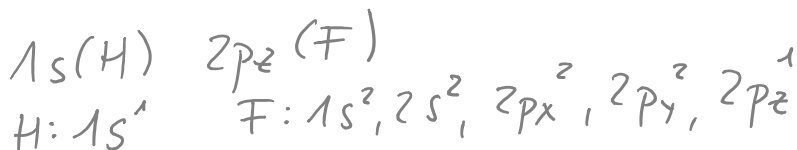
MO von heteratomaren 2-atomigen Molekülen



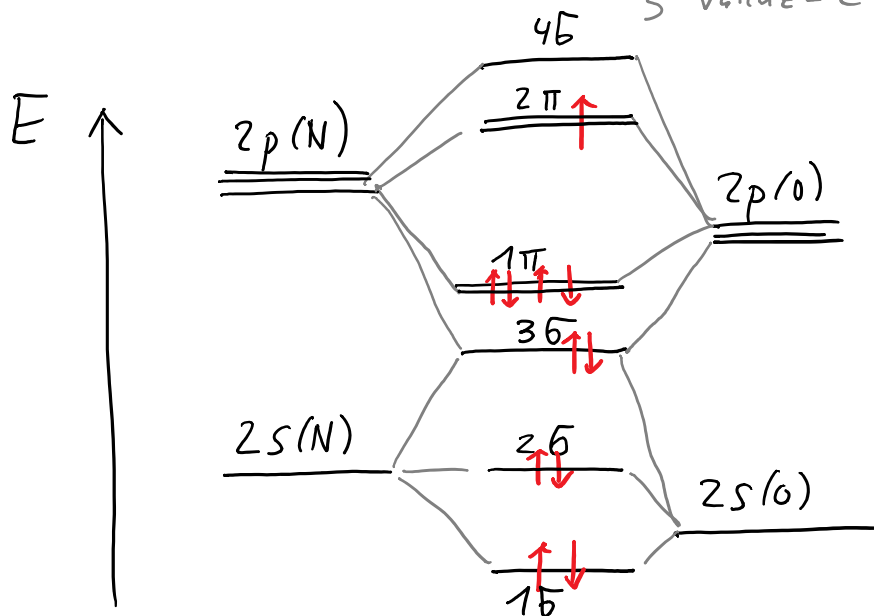
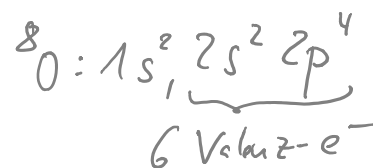
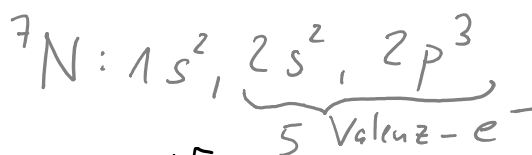
$$E_A \neq E_B, \quad n_A \neq n_B, \quad c_A \neq c_B$$

Ab Energien Anzahl d. Valenze- e^- Misch-Koeffizienten

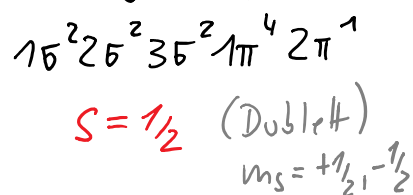
Bsp HF



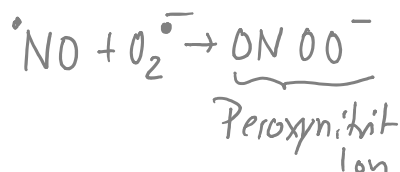
Bsp : NO :



Konfiguration



Reaktives Radikal
 Halbwertszeit in Zelle 1s



Termsymbole

Vereinfachte Schreibweise für Konfiguration, die wichtige Eigenschaften für elektr. Anregung (Auswahlregeln) beinhaltet.

Wichtig ist der Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$
und der Gesamtspin $\vec{S}$
{ und die Symmetrie des MO }

Bahndrehimpuls

einzelne e^- : $\hat{l}$ QZ: $l \in \{0, 1, 2, \dots\}$

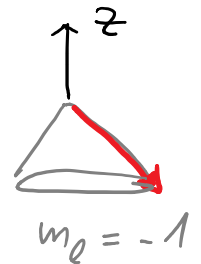
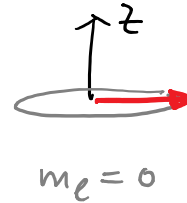
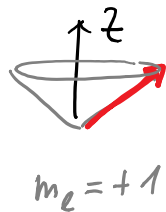
Betrag von $\hat{l}$: $|\hat{l}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$

z-Komponente von $\hat{l}$: $l_z = m_l \cdot \hbar$ $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, +l\}$

Adressen-QZ $\lambda = |l_z| \in \{0, 1, \dots, l\}$

Graphische Hilfsdarstellung

Bsp: $l = 1$



λ	0	1	2	3
Atomterme	s	p	d	f
Molekülterme	σ	π	δ	φ

Bahndrehimpuls & Spin

Gesamt bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ i : Elektronen

$$M_L = \sum_i m_i \quad \{\text{lineare Summe}\}$$

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad \checkmark$$

Λ	0	1	2	3
Symbol	Σ	Π	Δ	Φ

Gesamt spin $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$

für ein Elektronen $S_i = 1/2$ $|\vec{S}_i| = \sqrt{3/4} \hbar$
 $m_s = +1/2, -1/2$
 $(\alpha), (\beta)$

für mehrere Elektronen $S \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$
 $M_S \in \{-S, -S+1, \dots, +S\}$

S	0	$1/2$	1
Name	Singulett	Dublett	Triplett

Term symbol

$2S+1$ $\begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix}$ $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}$ $\leftarrow$ Spiegelsym. an Ebene
 $g/u \leftarrow$ Spiegelsym. am Sym. Zentrum

Beispiele

$(+I_2)$

Konfiguration $1\sigma_g^2$

Abgeschlossene Schale $\rightarrow S=0$ $2S+1=1$ Singulett
 $L=0$ $M_L=0$ Σ

$1\Sigma_g^+$

$\{Li_2 \text{ genauso, da alle Orbitale doppelt besetzt } 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2\}$

(B_2)

Konfiguration $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2 \rightarrow 2$ einfach besetzte Orbitale
 (Hund'sche Regel)
 $S=0, M_L=0$

$\left. \begin{matrix} m_l = \pm 1 \\ m_s = \pm 1/2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} M_L \in \{-2, 0, 2\} \\ M_S \in \{-1, 0, 1\} \end{matrix}$

		M_S		
		1	0	-1
M_L	2	$1\alpha, 1\alpha$	$1\alpha, 1\beta$	$1\beta, 1\beta$
	0	$1\alpha, -1\alpha$	$1\alpha, -1\beta$	$1\beta, -1\beta$
	-2	$-1\alpha, -1\alpha$	$-1\alpha, -1\beta$	$-1\beta, -1\beta$

Verboten wegen Pauli-Prinzip!

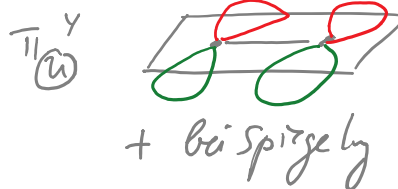
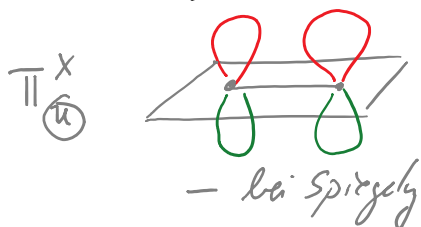
$M_L = \pm 2 \rightarrow \Delta, M_S = 0 \} ^1\Delta$

$M_L = 0 \rightarrow \Sigma, M_S = -1, 0, +1 \} ^3\Sigma$

$M_L = 0 \rightarrow \Sigma, M_S = 0 \} ^1\Sigma$

3 mögliche Zustände $^1\Delta, ^1\Sigma, ^3\Sigma$

Hund'sche Regel $\rightarrow \underline{\text{max. } S}$



$21 \times 21 = g$
 $(-) \times (+) = (-)$

$^3\Sigma_g^-$

$\{ \text{genauso } O_2 \quad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 \rightarrow ^3\Sigma_g^- \}$
 $S=0, L=0$ $g \times g$

Auswahlregeln

Hund'sche Regeln (für Grundzustand)

1) max. S

2) gleiches $S \rightarrow$ max. L

3) gleiches S & $L \rightarrow \begin{cases} \text{weniger als halbgefüllte Schale} & \text{min. } J \\ \text{mehr als} & \text{max. } J \end{cases}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J \in \{|L-S|, \dots, L+S\}$$

(für Übergang) $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$
(nicht $J=0 \rightarrow J=0$)

Auswahlregeln für em-Übergänge in Molekülen

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta M_S = 0$$

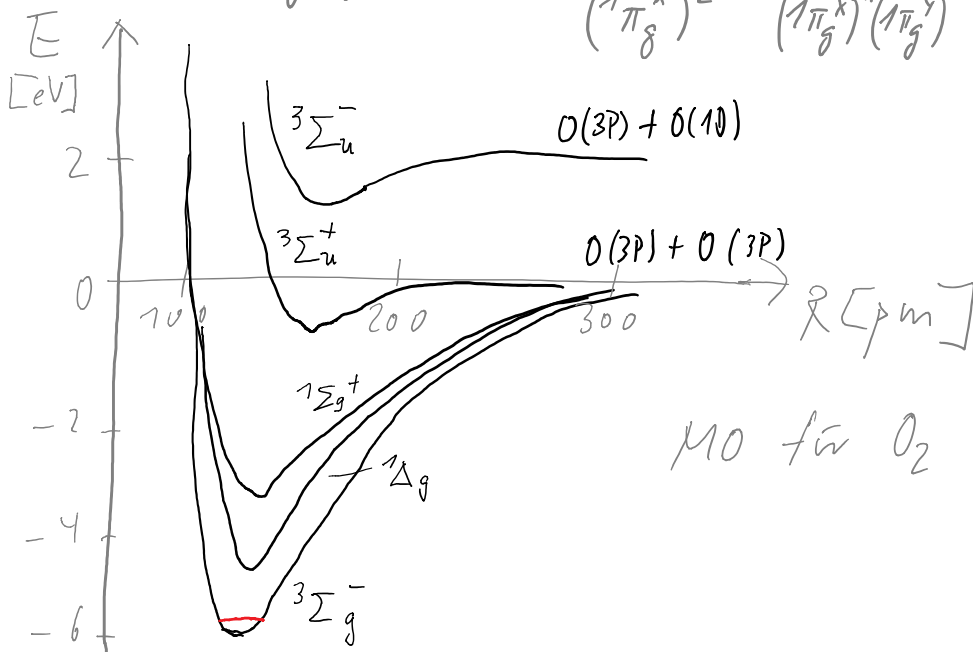
($\Sigma \rightarrow \Sigma$ nur mit $\hat{\mu}_z$)

($u \leftrightarrow g$, $+\leftrightarrow+$, $-\leftrightarrow-$ Laporte Regeln)

Bsp: O_2 Grundzustand ${}^3\Sigma_g^-$

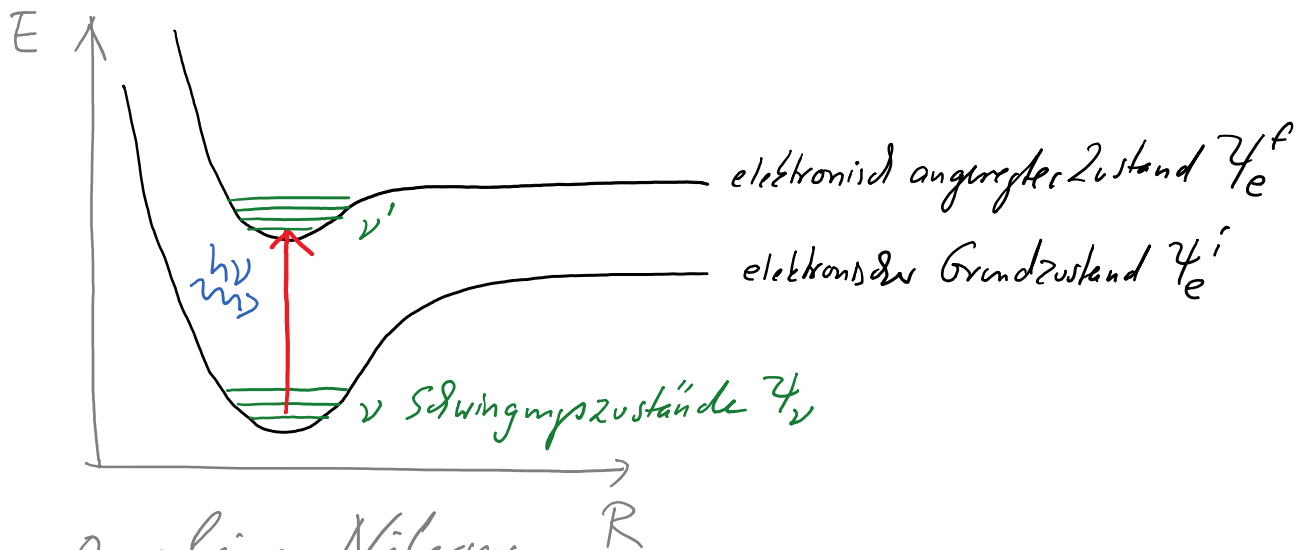
Angeregte Zustände ${}^1\Delta_g$, ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Sigma_u^-$

$$(\pi_g^x)^2 \quad (\pi_g^x)^1(\pi_g^y)^1 \quad (\pi_u)^1(\pi_g^x)^2(\pi_g^y)^1$$



MO für O_2

Vibronische Übergänge



Born-Oppenheimer Näherung

Kernabstände ändern sich während elektronischer Anregung nicht!

Frank-Condon Prinzip

$$\hat{\vec{\mu}} = - \underbrace{e \sum_i \vec{r}_i}_{\text{Elektronen } \hat{\vec{\mu}}_e} + e \underbrace{\sum_I \vec{z}_I \cdot \vec{R}_I}_{\text{Kerne } \hat{\vec{\mu}}_I}$$

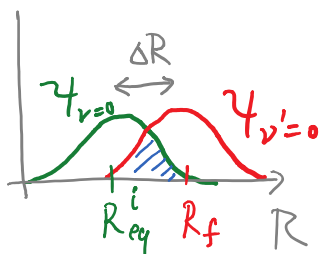
Übergangsdipolmatrixelement $\mu_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle$

$$\psi_i = \underbrace{\psi_i^e(r, R)}_{\text{elektr. } \psi} \cdot \underbrace{\psi_\nu(R)}_{\text{Vibrations } \psi} \quad \text{gencorso } \psi_f = \psi_f^e(r, R) \psi_{\nu'}(R)$$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \mu_{fi} &= \int \int_{r, R} \psi_f^{e*}(r, R) \psi_{\nu'}^*(R) \{ \mu_e(r) + \mu_I(R) \} \psi_i^e(r, R) \psi_\nu(R) dV_r dV_R \\ &\quad (dV_r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi) \\ &= \int_R \psi_{\nu'}^*(R) \psi_\nu(R) \left[\underbrace{\int_r \psi_f^{e*}(r, R) \mu_e(r) \psi_i^e(r, R) dV_r}_{\mu_{fi}^e} \right] dV_R \\ &\quad + \int_R \psi_{\nu'}^*(R) \mu_I(R) \psi_\nu(R) \left[\underbrace{\int_r \psi_f^{e*}(r, R) \psi_i^e(r, R) dV_r}_{=0} \right] dV_R \end{aligned}$$

Frank-Condon Faktoren

$$\mu_{fi} = \mu_{fi}^e \cdot \underbrace{\int_R \psi_{\nu'}^*(R) \psi_{\nu}(R) dR}_{\text{Frank-Condon Faktor } S_{\nu\nu'} \text{ (Überlapp der Vibr. } \psi\text{'s)}}$$



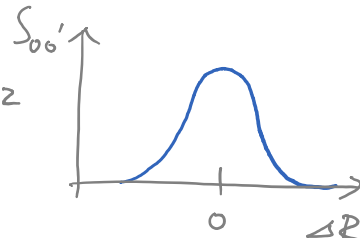
falls $k = k'$ (beide Pot. gleich)

$$\psi_{\nu=0} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad \alpha = \sqrt[4]{\frac{\mu k}{\hbar^2}}$$

$$\psi_{\nu'=0} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha^2 (x - \Delta R)^2}{2}}$$

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right)$$

$$S_{00'} = e^{-\alpha^2 \left(\frac{\Delta R}{2}\right)^2}$$

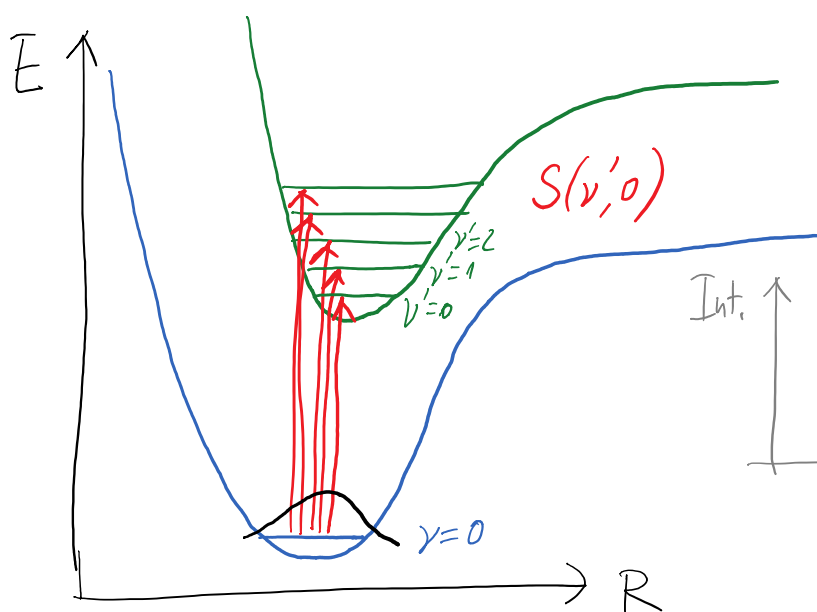


falls $k = k' \approx R = R' \rightarrow$ nur $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$

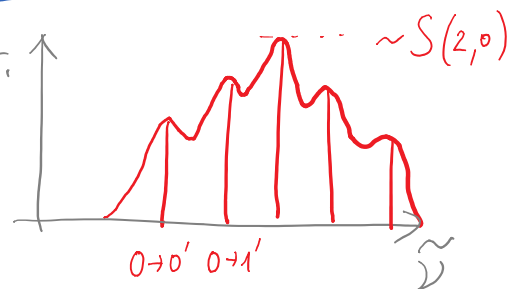
alle anderen verboten, da $\int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu} dR = 0$ falls $\nu' \neq \nu$

im allgemeinen jedoch $k > k'$ und $R < R'$

$\hookrightarrow$ Integrale $\neq 0$ Intensität durch $S_{\nu\nu'} (\mu_{fi}^e)$



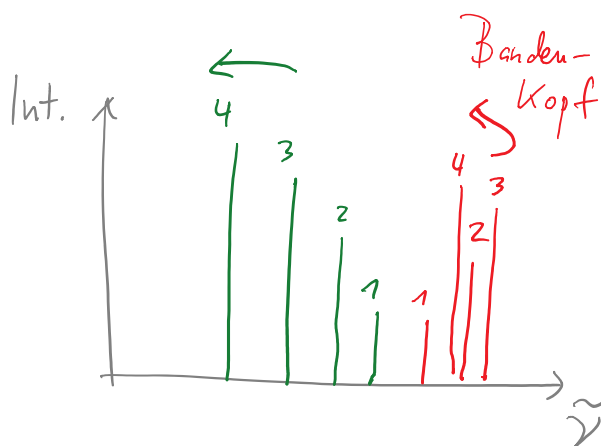
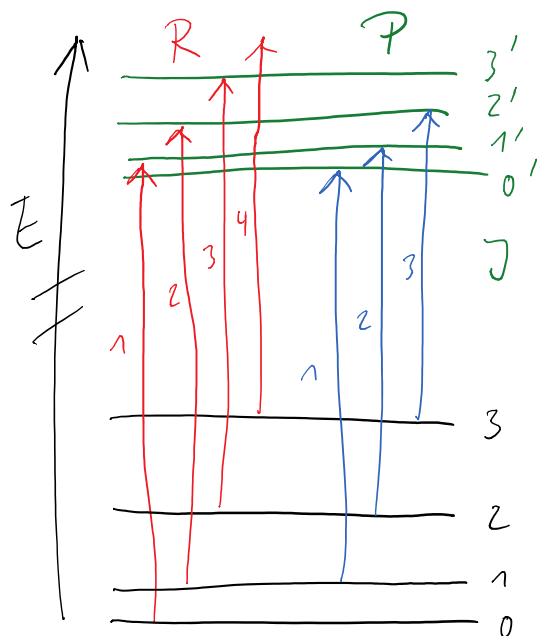
Int.



Schwingungsfinstruktur

Zusätzlich kann jede Schwingungsfinstrukturlinie auch noch durch Rotationsübergänge aufgespalten sein.

Allerdings gilt jetzt: $B_f < B_g$ (im Allgemeinen, da $R_f > R_i$)



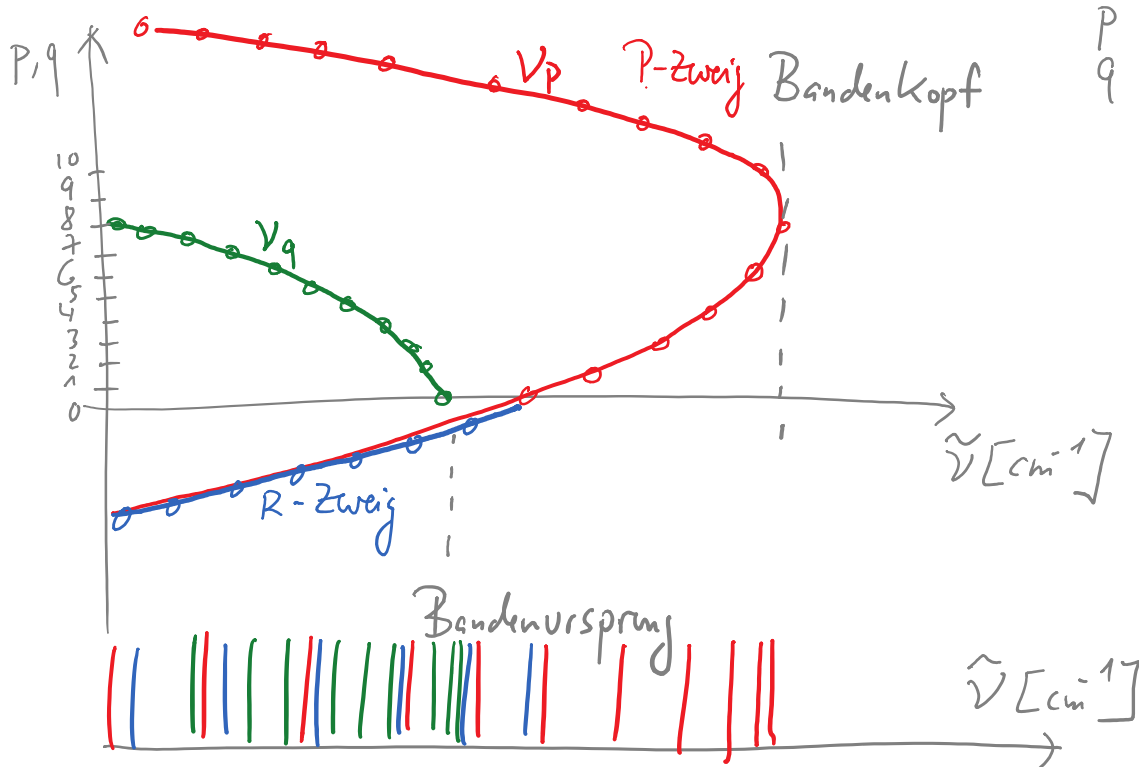
Forkrot-Diagramme
für P, Q, R (v')

$$\tilde{\nu}_{P,R} = \tilde{\nu}(v, v') + (B + B')p + (B - B')p^2$$

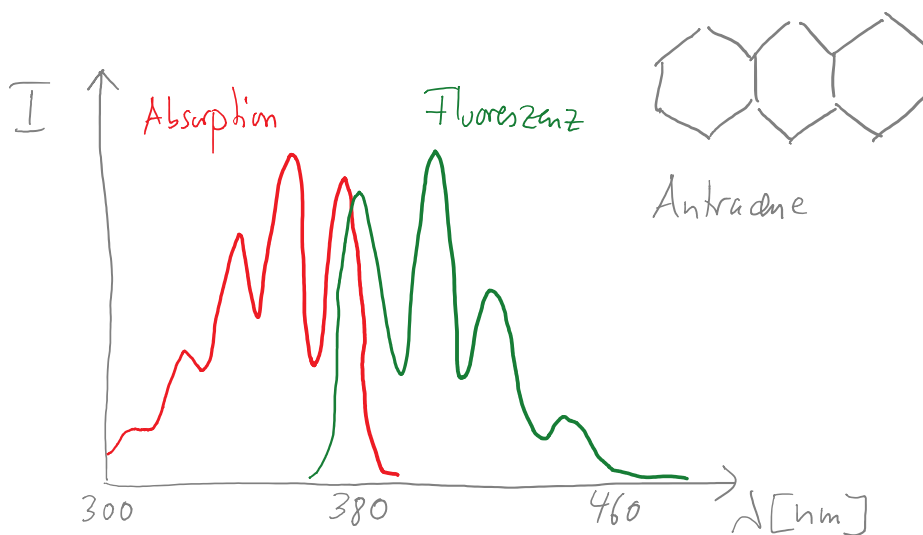
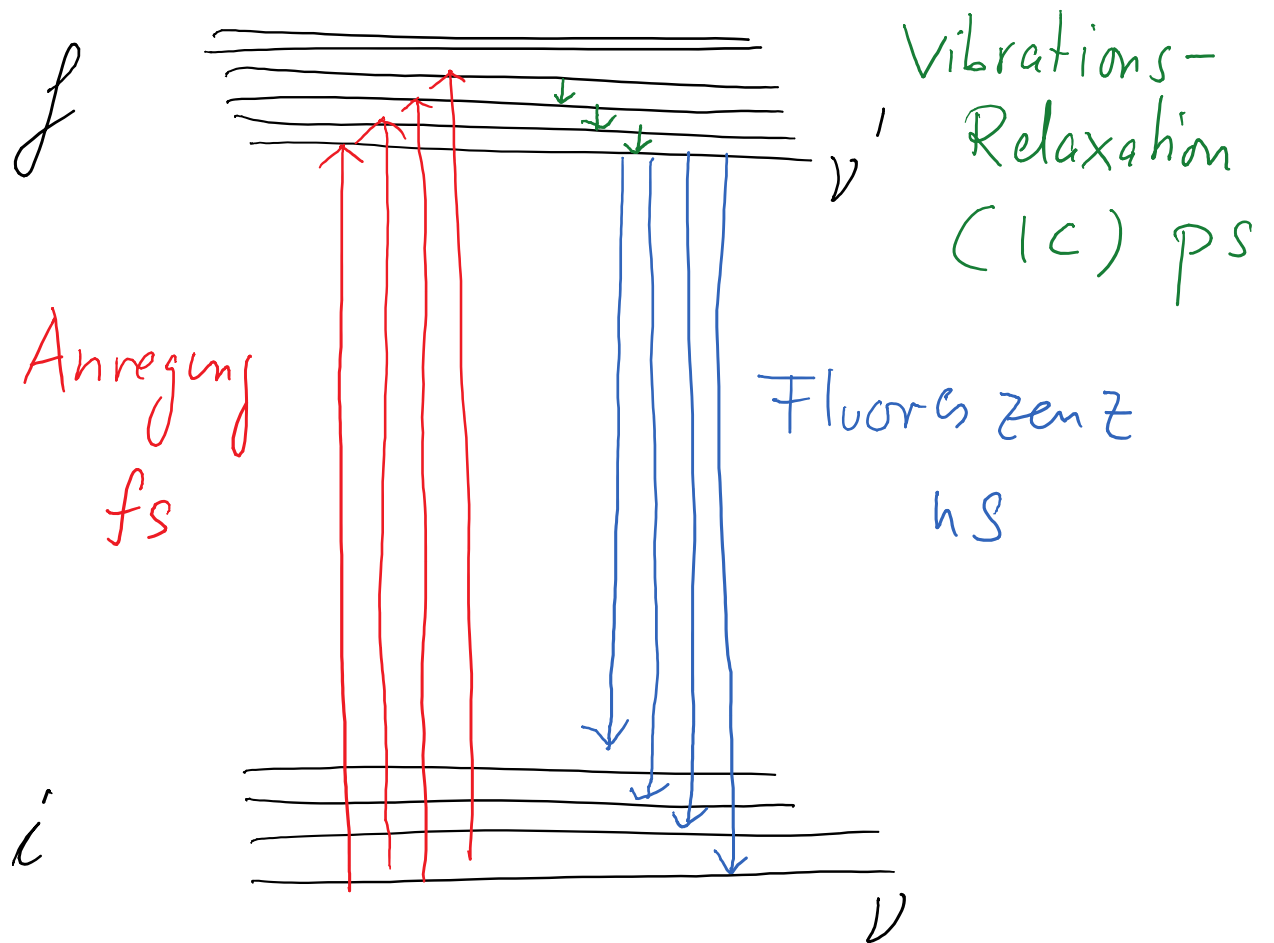
$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}(v, v') + (B - B')q + (B - B')q^2$$

$$p \in \{-\infty, +\infty\}$$

$$q \in \{0, +\infty\}$$

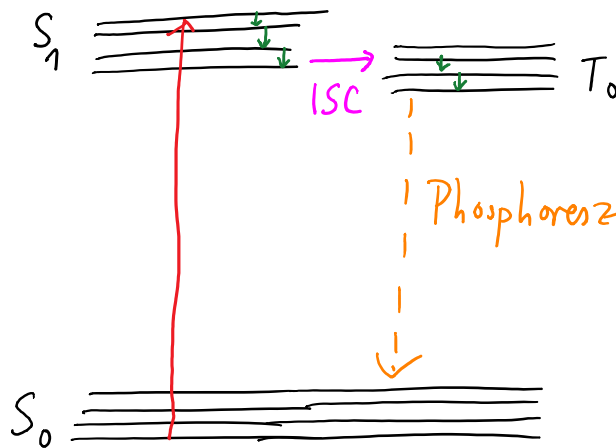


Jablonski Diagramm



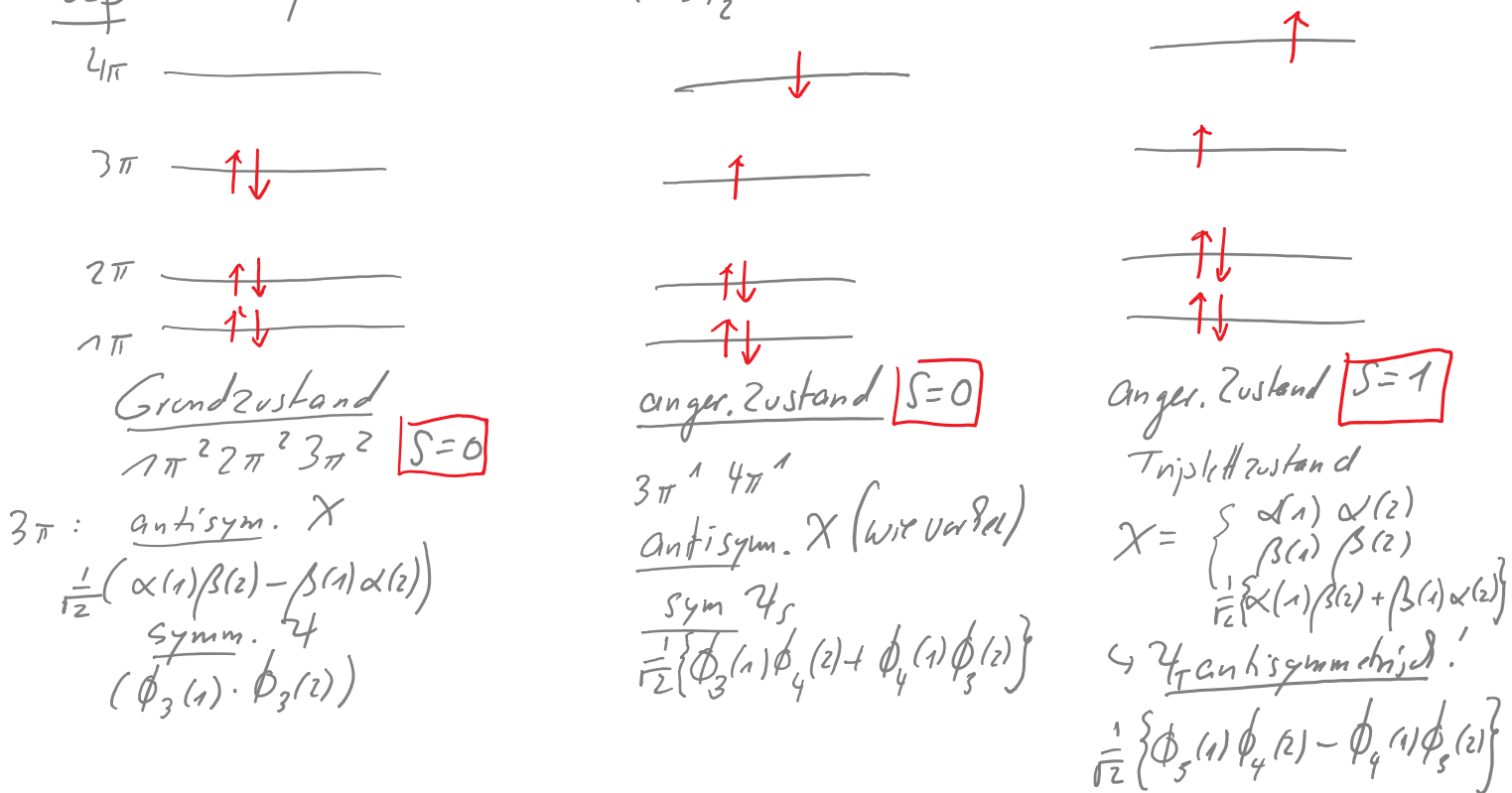
N	λ_{abs} [nm]
1	255
2	315
3	380
4	480
5	580

Singulett/Triplett Übergänge



Phosphoreszenz ($\Delta S \neq 0$) verbotener Übergang
langsam (ms - h)

Bsp: Cyanin-Farbstoff $(CH_3)_2 N^+ = CH - CH = CH - \ddot{N}(CH_3)_2$



$E_{\text{Grundzustand}} =$
 $\frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 3^2) = 7.65 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
mit $e^- - e^-$ WW

$$\iint \psi_6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_6 dx_1 dx_2 = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

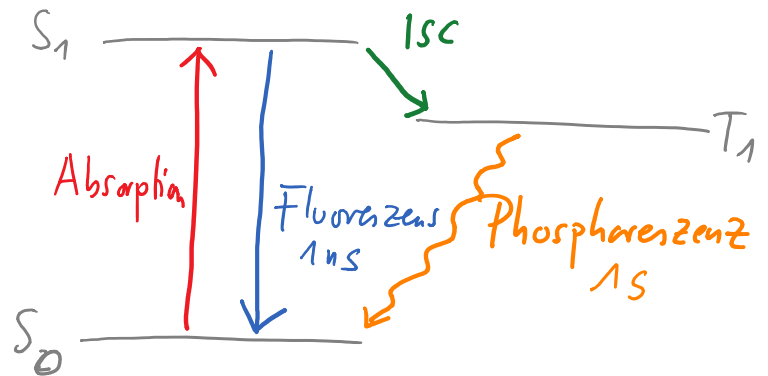
$E =$
 $\frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 4^2) = 13.66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 $\iint \psi_s \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_6 dx_1 dx_2 = 4.8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$$\iint \psi_T \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_6 dx_1 dx_2 = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

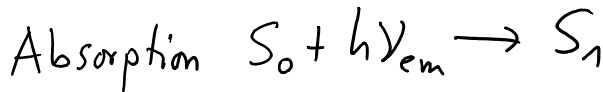
Quantenausbeute

mit $\phi_3(1) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi x_1}{L}$ $\phi_4(2) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{4\pi x_2}{L}$

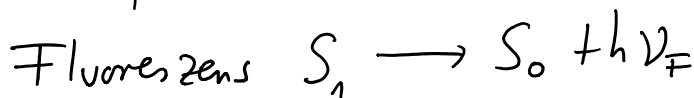
und $x_{12} = x_1 - x_2$



Kinetik der Photoprozesse



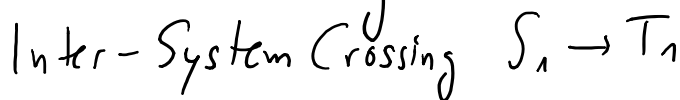
$$V_{abs} = I_{abs}$$



$$V_F = k_F \cdot [S_1]$$



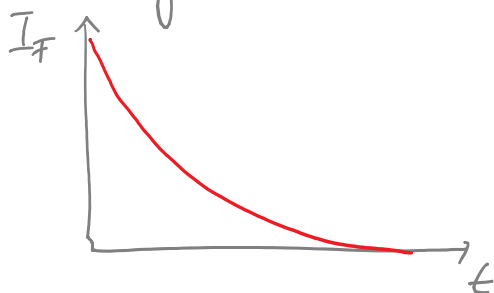
$$V_{ic} = k_{ic} \cdot [S_1]$$



$$V_{isc} = k_{isc} \cdot [S_1]$$

nach Anregung: $\frac{d[S_1]}{dt} = - (k_F + k_{isc} + k_{ic}) [S_1]$

1. Ordnung Reaktion: $\frac{I_F}{F}(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau_F}$



$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{isc} + k_{ic}}$$

Fluoreszenz-Lebensdauer

kont. Einstrahlung mit kleiner Lichtintensität:

$$0 = \frac{d[S_1]}{dt} = I_{abs} - [k_F + k_{isc} + k_{ic}] [S_1]$$

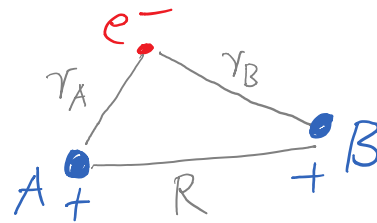
$$\Rightarrow I_{abs} = (k_F + k_{isc} + k_{ic}) [S_1]$$

Fluoreszenz-Quantenausbeute

$$\phi = \frac{V_F}{V_{abs}} = \frac{k_F [S_1]}{(k_F + k_{isc} + k_{ic}) [S_1]}$$

MO-Theorie

kleinstes Molekül: H_2^+ :



$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Wenn e nahe an Kern A:

$$\hat{\mathcal{H}} \approx \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}}_{\mathcal{H} \text{ für H-Atom}}$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{Konstant für } R=R_{eq}}$$

$\hookrightarrow \psi_e \in 1s_A, 2s_A, 2p_A, \dots$ H-Atomorbitale an Kern A

{Genauso für e nahe an Kern B}

LCAO-MO Ansatz: $\psi = \sum_{k=A,B} \sum_{i=1}^N c_i^k \phi_i^k$

ϕ_i^k : Atomorbital mit QZ i am Kern k

allgemeine (vereinfachte) Schreibweise: $\psi = \sum_i c_i \phi_i$

Variationsprinzip: Finde c_i , so daß E minimal wird

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$= \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{\mathcal{H}} \psi_j d\tau}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau}$$

H_{ij} (oben)
 S_{ij} (unten)

- c_i als reell angenommen
- $S_{ij} (i \neq j) \neq 0$ da an-
unterschiedlichen Kernen
(Überlapp-Integral)

Variationsprinzip

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{für alle } k = 1, \dots, N$$

$$0 = \frac{\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} - \frac{\left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \right) \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\left(\sum_{ij} c_i c_j S_{ij} \right)^2}$$

$$= \frac{1}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} \left\{ \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - \underbrace{\frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}}}_{E} \left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} \left\{ \sum_j c_j (H_{kj} - E S_{kj}) + \sum_i c_i (H_{ik} - E S_{ik}) \right\}$$

$$\Rightarrow \sum_i c_i (H_{ik} - E S_{ik}) = 0 \quad \sum_j c_j (H_{kj} - E S_{kj}) = 0$$

Lineares Gleichungssystem

$$\det | \tilde{H} - E \tilde{S} | = 0 \quad \tilde{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & & & \\ \vdots & & & \\ H_{N1} & \dots & \dots & H_{NN} \end{pmatrix}$$

Für homonukleares 2-atomiges Molekül A-B
mit je einem Atomorbital (N=2)

$$H_{11} = H_{AA} = H_{BB} = H_{22} = \alpha \quad (\text{Coulomb-Integral})$$

$$H_{12} = H_{AB} = H_{21} = H_{BA} = \beta \quad (\text{Resonanz-Integral})$$

$$S_{AA} = S_{11} = S_{BB} = S_{22} = 1 \quad \text{normierte Atomorbitale}$$

$$S_{AB} = S_{BA} = S_{12} = S_{21} = S \quad (\text{Überlapp Integral})$$

Energie-Niveaus

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 + 2\beta ES - E^2 S^2 = 0$$

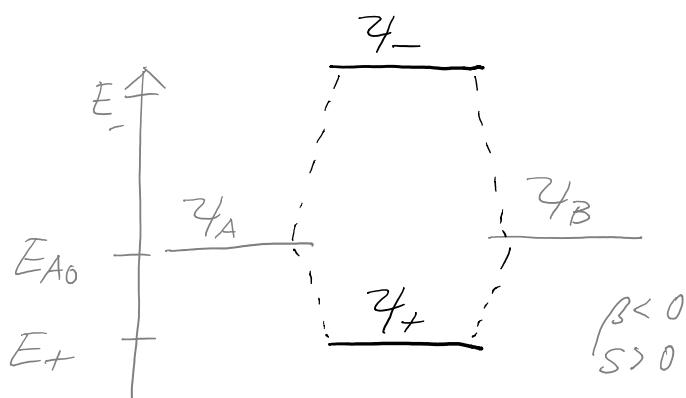
$$(1 - S^2)E^2 + (2\beta S - 2\alpha)E + (\alpha^2 - \beta^2) = 0$$

$$E_{1/2} = \frac{-(2\beta S - 2\alpha) \pm \sqrt{(2\beta S - 2\alpha)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{2(1 - S^2)}$$

$$E_{1/2} = \frac{-\beta S + \alpha \pm \sqrt{\cancel{\beta^2 S^2} - 2\beta S\alpha + \cancel{\alpha^2} - \cancel{\alpha^2} + \beta^2 + S^2\alpha^2 - S^2\beta^2}}{(1 - S^2)}$$

$$= \frac{-\beta S + \alpha \pm (\beta - S\alpha)}{(1 - S)(1 + S)}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}}$$



$$\text{für } E_+: \quad \psi_+ = N (\phi_A + \phi_B)$$

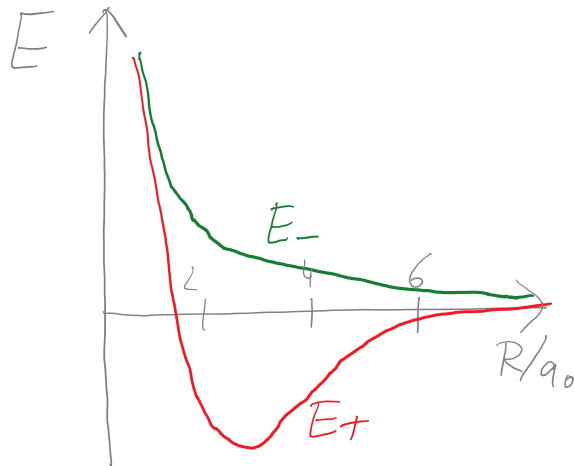
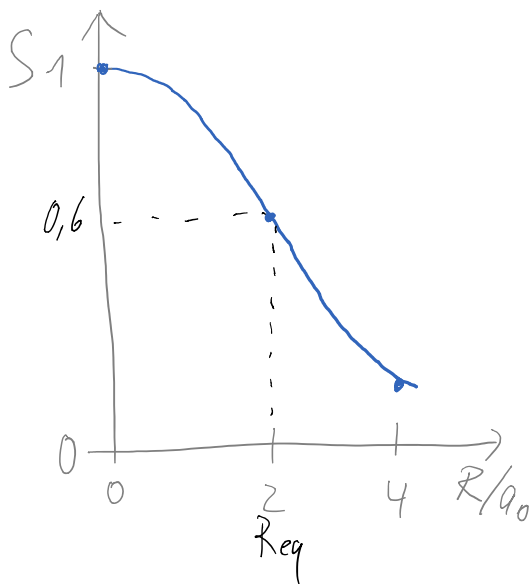
$$\text{für } E_-: \quad \psi_- = N (\phi_A - \phi_B)$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

H₂⁺ Molekül

1s - Atomorbitale: $1s_A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$, $1s_B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

a_0 : Bohr-Radius = $5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 52,9 \text{ pm}$



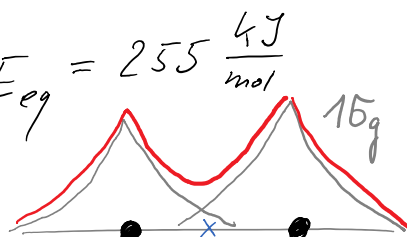
mit diesem einfachen Ansatz (nur 1s - Orbitale):

$R_{eq} = 130 \text{ pm}$, $E_{eq} = 170 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Experimentelle Werte:

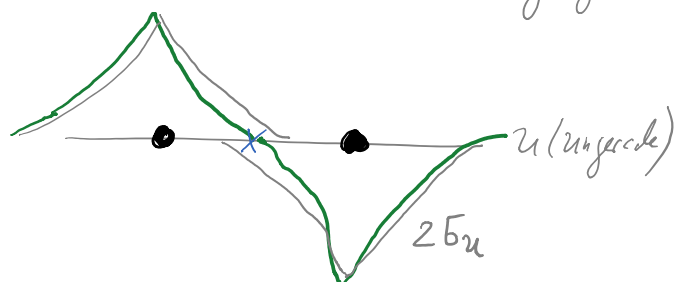
$R_{eq} = 106 \text{ pm}$, $E_{eq} = 255 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$\psi_1 = 1s_A + 1s_B$



Symmetrisch
bei Punkt-
spiegelung
g (gerade)

$\psi_2 = 1s_A - 1s_B$



u (ungerade)

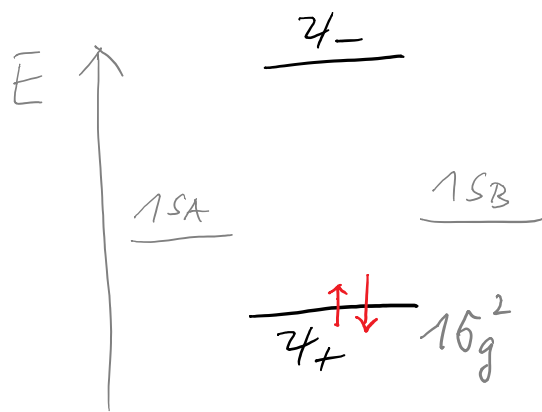
e^- im 16g MO: e-Konfiguration $15g^1$

H2 Molekül

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

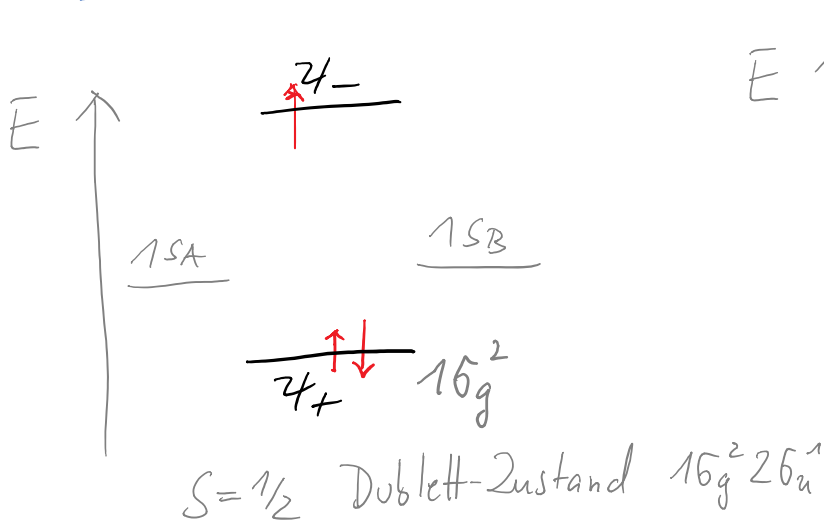
$$\psi(1,2) = \underbrace{\psi(1) \cdot \psi(2)}_{\text{Orbitalwellenf.}} \cdot \underbrace{\chi(1,2)}_{\text{Spinwellenf.}}$$

Fermionen: $\rightarrow \psi(1,2) = -\psi(2,1)$

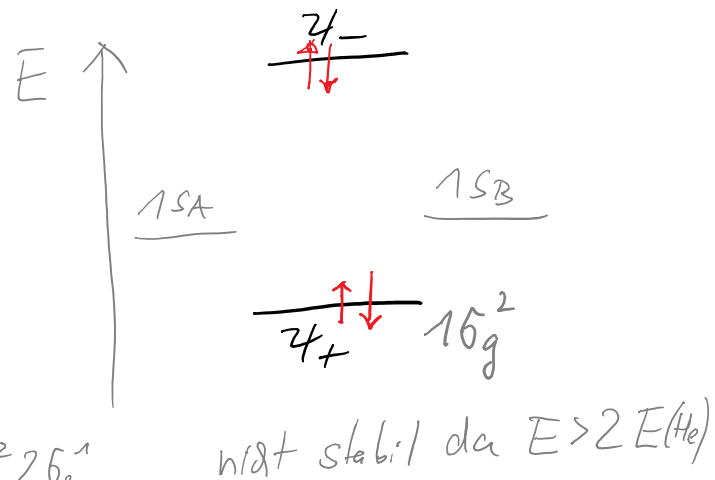


ψ_+ symmetrisch
 $\rightarrow \psi(1,2)$ symmetrisch
 $\rightarrow \chi(1,2)$ antisymmetrisch
 $\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2 \}$
Singulett-Zustand
 $S=0$ ($m_s=0$)

He_2^+



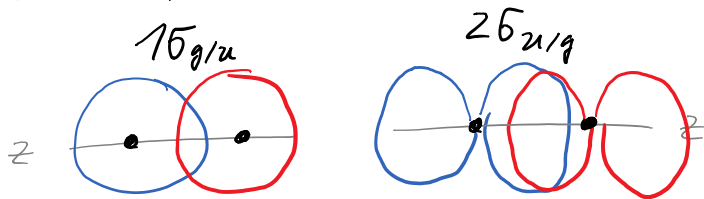
He_2



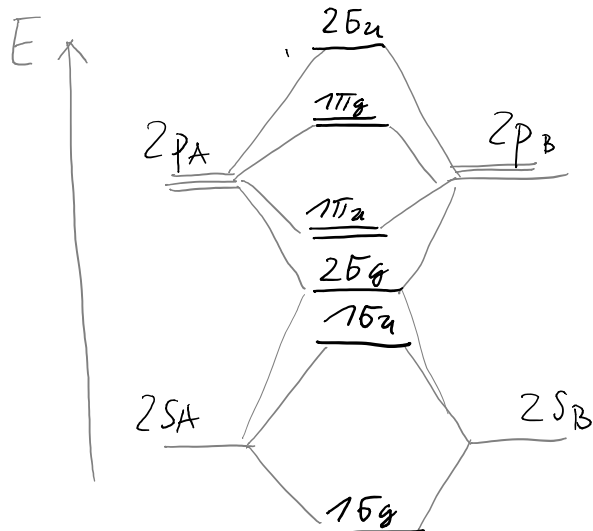
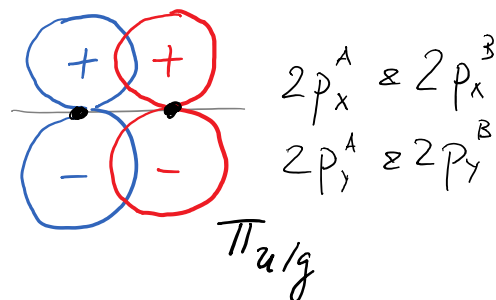
Homoatomare 2-atomige Moleküle

(2. Periode) $2s$ & $2p$ als Valenz-Orbitale

σ -Orbitale: $2s_A \approx 2s_B$, $2p_z^A \approx 2p_z^B$



π -Orbitale



Beispiel O_2 :

$16e^-$, davon $4e^-$ in $1s_A/1s_B$

$12e^-$ in MOs aus $2s, 2p$:

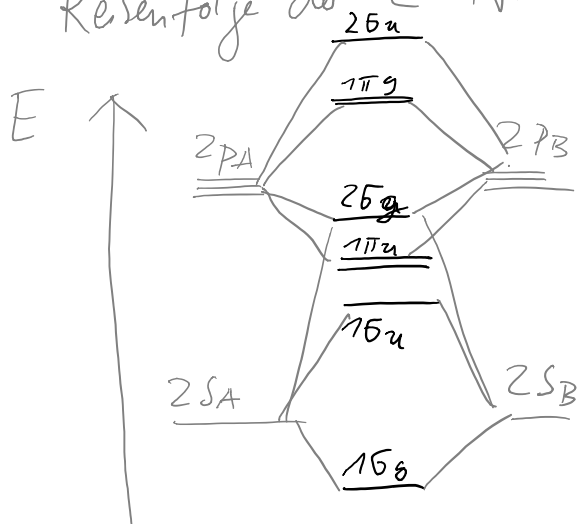
Konfiguration: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

2 Orbitale
mit je $1e^-$

Hund'sche Regel ($S=1$)
Triplett-Zustand

jedoch sehr einfache Näherung (ohne e-e WW)

→ Reihenfolge der E-Niveaus anders für N_2 :



Beispiel N_2 :

$14e^-$ (4 e^- in $1s$ AO)

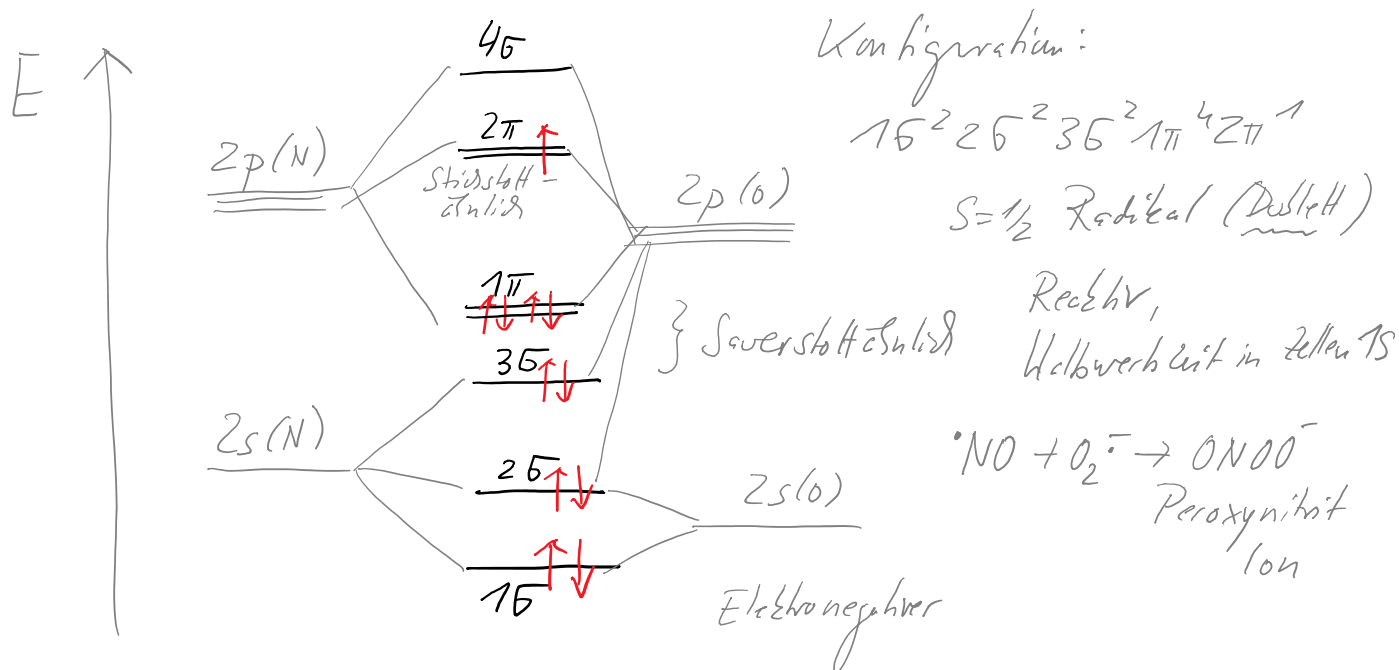
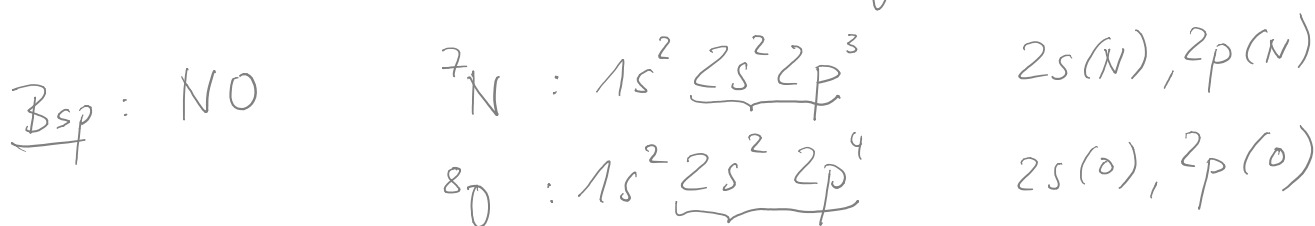
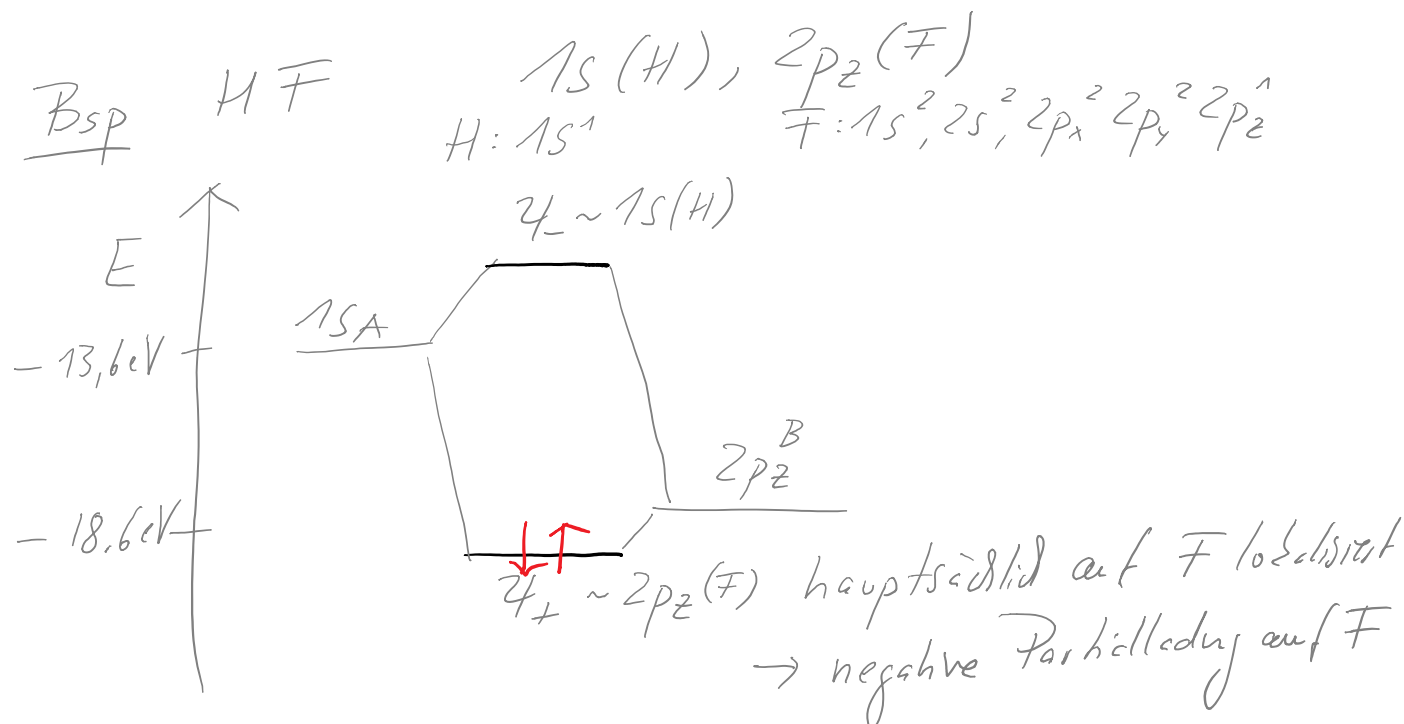
Konfiguration: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$

alle ganz gefüllten Orbitale $S=0$
 $L=0$

→ Singulett-Zustand

Heteroatomare 2-atomige Moleküle

E der AO sind nicht mehr gleich (für A & B)
 ~ MO nicht mehr 50/50 Mischungen



Molekulare Termsymbole

Sehr vereinfachte Schreibweise für Elektronenkonfiguration, die für die Spektroskopie wichtige Eigenschaften beinhaltet. Wichtig dafür sind der Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$ und der Gesamtspin $\vec{S}$ aller Elektronen und die Symmetrie des MO.

Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons i

$\vec{l}_i$ (Vektor) charakterisiert durch Quantenzahlen

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

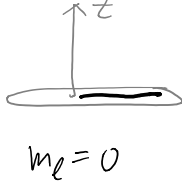
Betrag $|\vec{l}_i| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$

$$m_{l_i} = -l_i, -l_i+1, \dots, +l_i$$

z -Komponente von $\vec{l}_i = m_{l_i} \cdot \hbar$ in Richtung von $\vec{R}$

Absen-QZ $\lambda_i = |m_{l_i}| \in \{0, 1, \dots, l_i\}$

Bsp. $l = 1$



λ	0	1	2	3	...
Molekül-Terme	σ	π	δ	φ	
Atom-Terme	s	p	d	f	

Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$ aller Elektronen

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

kompliziert, da normalerweise nicht ||

$$M_L = \sum_i m_i$$

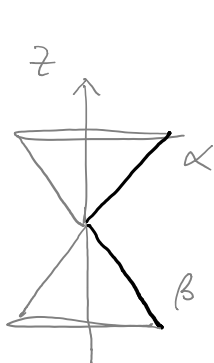
einfach, da nur Zahlen

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

Λ	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

Gesamtspin

Spin eines einzelnen Elektrons i



$\vec{S}_i$ (Vektor)

Quantenzahlen

$$S_i = 1/2 \text{ für Elektron}$$

$$\{ \text{Betrag } |\vec{S}_i| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{h}{4\pi} \}$$

$$m_{S_i} = \begin{matrix} +1/2 & -1/2 \\ (\alpha) & (\beta) \end{matrix}$$

$$\{ z\text{-Komponente von } \vec{S} \}$$

Gesamtspin $\vec{S}$ aller Elektronen

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{Vektor})$$

$$M_S = \sum_i m_{S_i} \quad (\text{Skalar})$$

QZ:

$$S \in \{0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots\}$$

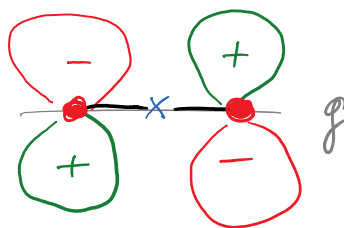
$$M_S \in \{-S, -S+1, \dots, +S\}$$

$$\text{Multiplizität (Entartungsgrad)} \\ 2S+1$$

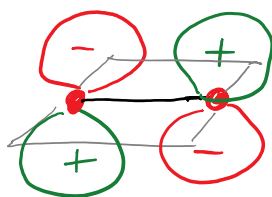
S	0	1/2	1
	Singulett	Dublett	Triplet

Weiterhin für elektronische Anregung wichtig:

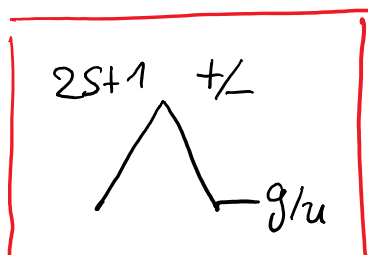
Parität (Spiegelung am Symmetrie-Zentrum von homonuklearen 2-atomigen Molekülen)



Spiegelung an Ebene
+/-



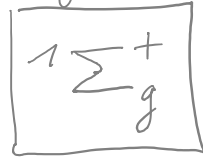
Term symbol



Beispiele



$1\sigma_g^2$ Abgeschlossene Schale $\rightarrow S=0$ $2S+1=1$ Singulett
 $L=0 \rightarrow M_L=0$ Σ



$\leftarrow Li_2$ genauso, da alle Orbitale voll besetzt
 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$



$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$
 $S=0$
 $M_L=0$

M_S

2 einfach besetzte Orbitale

$m_L = \pm 1$
 $m_S = \pm 1/2$ $\left. \vphantom{\begin{matrix} m_L = \pm 1 \\ m_S = \pm 1/2 \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} M_L \in \{-2, 0, 2\} \\ M_S \in \{-1, 0, 1\} \end{matrix}$

	1	0	-1
2	$1\alpha, 1\alpha$	$1\alpha, 1\beta$	$1\beta, 1\beta$
0	$1\alpha, -1\alpha$	$1\alpha, -1\beta$	$1\beta, -1\beta$
-2	$-1\alpha, -1\alpha$	$-1\alpha, -1\beta$	$-1\beta, -1\beta$

Verboten wegen Pauli-Prinzip!

$M_L = \pm 2 \rightarrow \Delta$

$M_S = 0 \rightarrow 2S+1=1$



$M_L = 0 \rightarrow \Sigma$

$M_S = 0 \rightarrow 2S+1=1$



$M_L = 0 \rightarrow \Sigma$

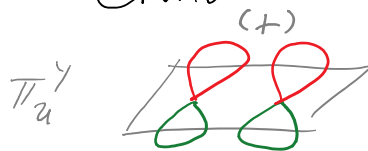
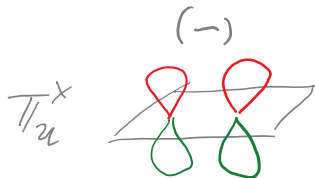
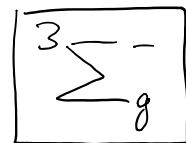
$M_S = -1, 0, +1 \rightarrow 2S+1=1$



3 mögliche Zustände

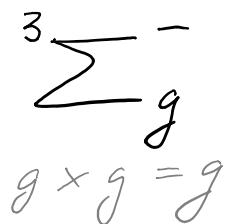
! Hund'sche Regel $\rightarrow$ max. S

Grundzustand ist



$u \times u = g$
 $(-) \times (+) = (-)$

genauso O_2 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$



Auswahlregeln für elektronische Anregung

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

(wie m_ℓ für Atom)
Drehimpuls-Erhaltung
 $m_\ell(\text{Photon}) = \pm 1$

$$\Delta S = 0$$

Spin-Erhaltung

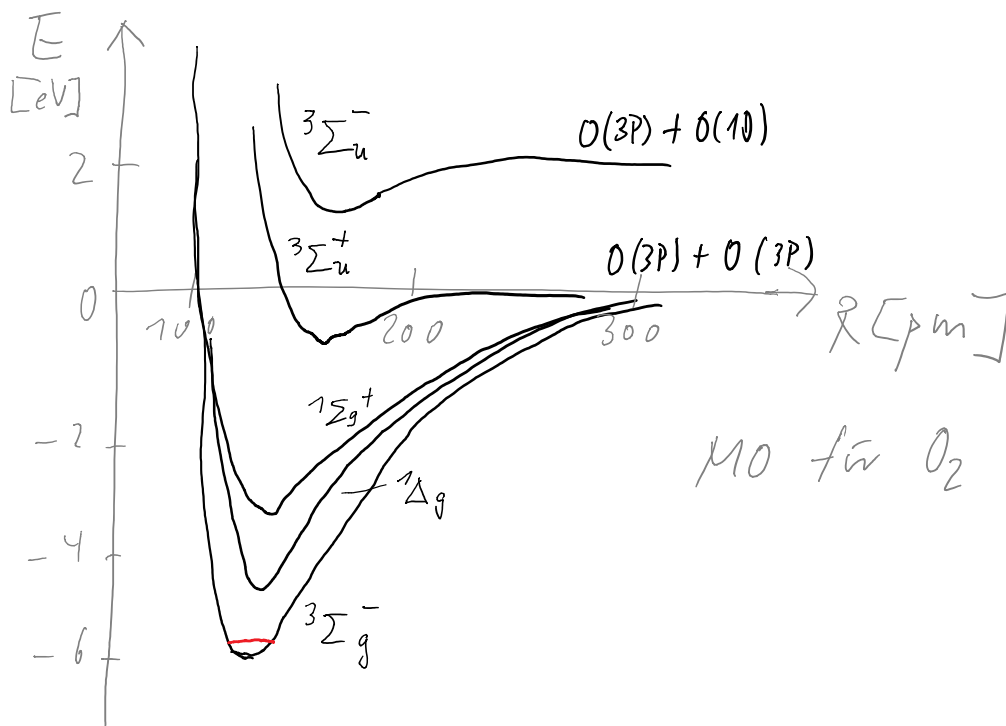
$$\Delta M_S = 0$$

$$\begin{aligned} u &\leftrightarrow g \\ + &\leftrightarrow + \\ - &\leftrightarrow - \end{aligned}$$

Laporte-Regeln

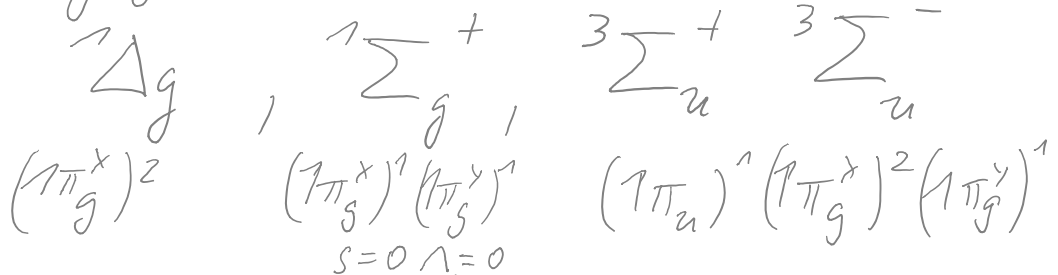
$$\int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \neq 0$$

$\Sigma \rightarrow \Sigma$ nur mit $\hat{\mu}_z$



MO für O_2

Angeregte Zustände



Hückel MO-Theorie

Elektronische Anregung in konjugierten Polymeren und Aromaten $\pi \rightarrow \pi^*$

Hückel - Approximation

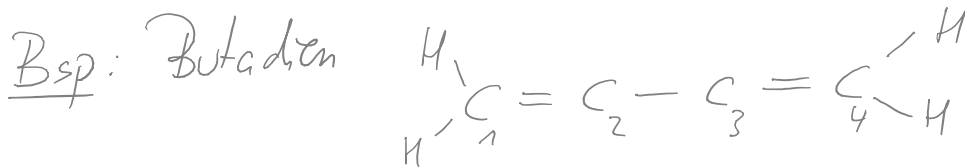
$$\det |\tilde{H} - E \tilde{S}| = 0$$

Wähle π -Orbitale (p_x, p_y) als AO

Setze $S_{ij} = \delta_{ij}$ (kein Überlapp!)

Setze $H_{ii} = \alpha$ für alle i

Setze $H_{ij} = \beta$ wenn $j = i \pm 1$
sonst 0



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & & \\ \beta & \alpha - E & \beta & \\ & \beta & \alpha - E & \beta \\ & & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \alpha, \beta \text{ negativ}$$

$\rightarrow E_1, E_2, E_3, E_4$
 $\rightarrow C_1 \dots C_4$ for ψ_1
 $C_1 \dots C_4$ for ψ_2
 $\vdots$

E $\uparrow$

— 4π
 — 3π
 ~~$\uparrow\downarrow$~~ 2π
 ~~$\uparrow\downarrow$~~ 1π

Elektronen-Konfiguration $1\pi^2 2\pi^2$

Beispiel Cyclisches Polyene $C_N H_N$

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

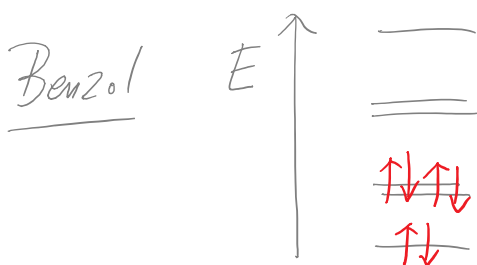
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right)$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{(N-1)}{2}$$

wenn N ungerade

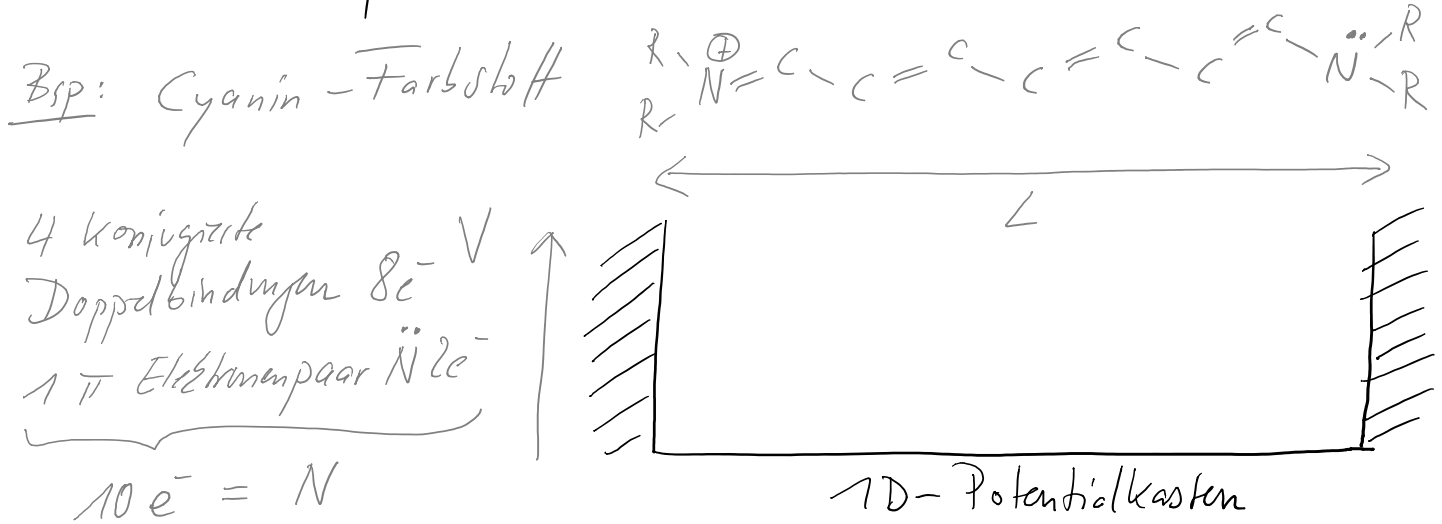
$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}$$

wenn N gerade



1D Kastenmodell

Noch einfacher können die delokalisierten π -Elektronen von konjugierten Polyenen und Aromaten über Kastenpotential beschrieben werden



Eigenenergien für 1D-Potentialkasten

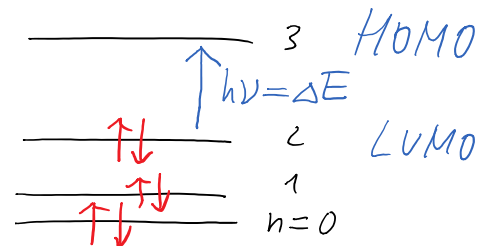
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2} \quad n \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

$$n_{LUMO} = N/2, \quad n_{HOMO} = N/2 + 1$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N+1)$$

$$h \cdot \nu_{ex} = \Delta E \quad \lambda_{ex} = \frac{c}{\nu_{ex}} = \frac{c h}{\Delta E} = \frac{c 8m_e N^2 d_0^2}{h (N+1)} \approx \frac{c 8m_e d_0^2}{h} \cdot N$$

falls $N \gg 1$



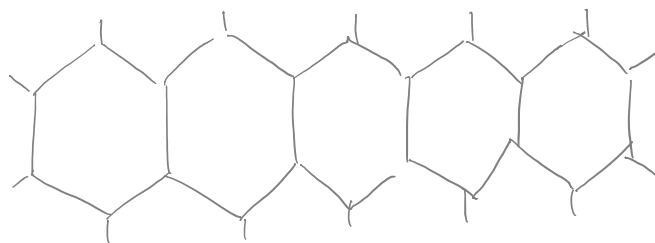
$$L = N \cdot d_0 \quad \text{mit } d_0 = 140 \text{ pm}$$

$$\lambda_{ex} \sim N \quad (\text{kettenlänge})$$

N	λ_{ex} [1D-Kasten]	λ_{ex} [Exp]	Farbe
6	332	313 UV	—
8	459	416 V	
10	587	516 g	
12	716	625 O	
14	844	735 r	
16	973	848 ir	—

2D-Kasten

Beispiel: Pentacene

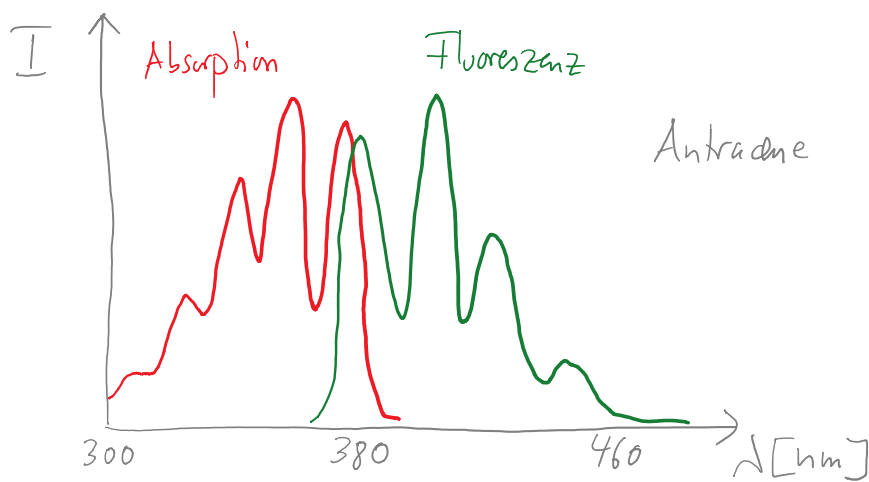


$$E_{n,m} = E_n + E_m$$

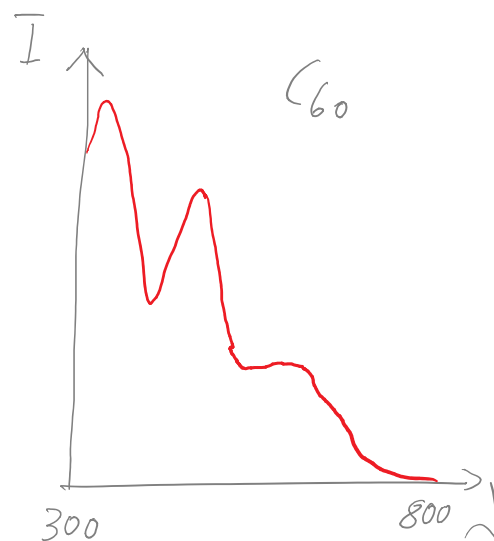
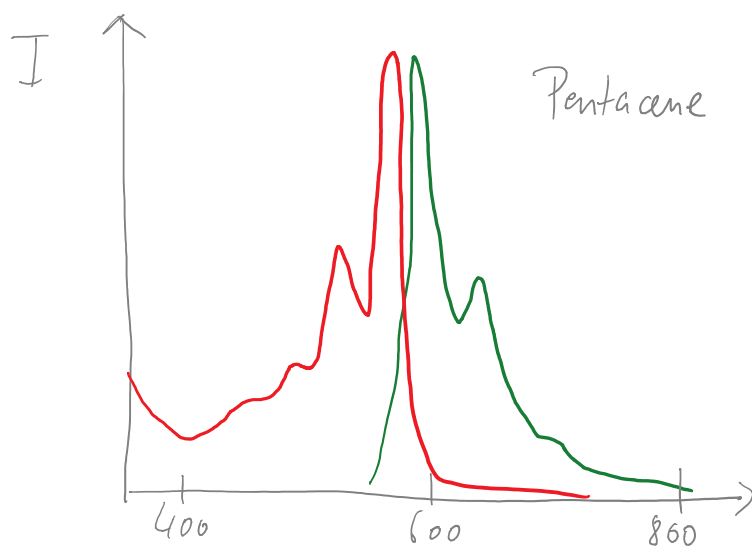
$$n, m \in \{0, 1, \dots\}$$

$$(\psi_{n,m} = \psi_n \cdot \psi_m)$$

2D-Potentialkasten L_2
 L_1



N	λ_{abs} [nm]
1	255
2	315
3	380
4	480
5	580



Delokalisiertes e^- auf Kugelfläche

Triplet/Singulett



4π ———

Grundzustand
 $1\pi^2 2\pi^2 3\pi^2 \quad S=0$

3π — $\uparrow\downarrow$ —

Betrachte letzten 2 e⁻:
 antisymmetrische Spin- $\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$

2π — $\uparrow\downarrow$ —

1π — $\uparrow\downarrow$ —

symmetrische Orbital- $\psi = \phi_3(1) \cdot \phi_3(2)$

4π — $\downarrow$ —

angeregter Zustand {Singulett}

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_3(1) \phi_4(2) + \phi_4(1) \phi_3(2) \}$$

symmetrisch

3π — $\uparrow$ —

Spinwellenfunktion (S=0)

2π — $\uparrow\downarrow$ —

1π — $\uparrow\downarrow$ —

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

antisymmetrisch

4π — $\uparrow$ —

angeregter Triplet-Zustand S=1

3π — $\uparrow$ —

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_3(1) \phi_4(2) - \phi_4(1) \phi_3(2) \}$$

antisymmetrisch

2π — $\uparrow\downarrow$ —

1π — $\uparrow\downarrow$ —

$$\chi_T = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \end{cases}$$

$$E(\text{Grundzustand}) = \frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 3^2) = 7.69 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E(\text{angeregte Zustände}) = \frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 4^2) = 13.66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

mit e⁻-e⁻ WW:

$$\iint \psi_6^* \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \psi_6 dx_1 dx_2 = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{Grundzustand}$$

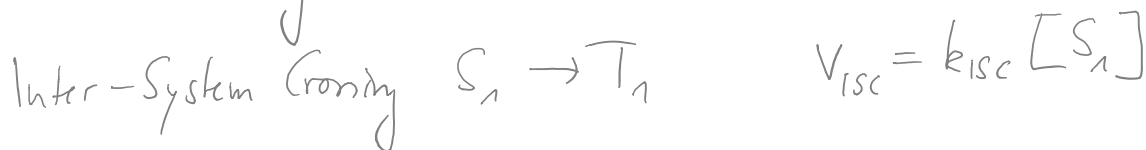
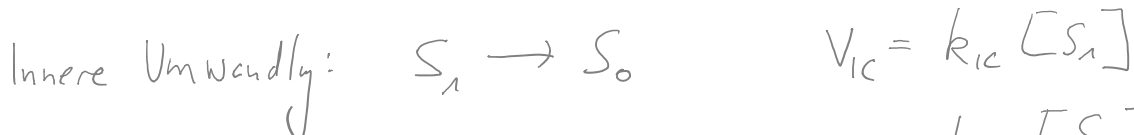
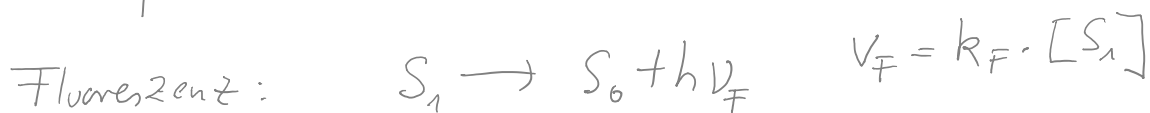
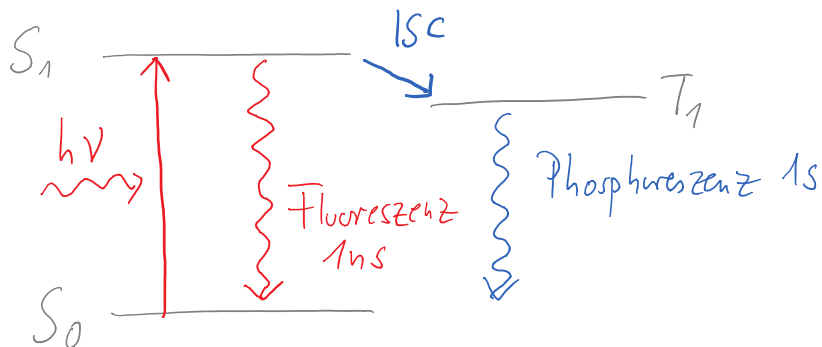
$$\iint \psi_s^* \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \psi_s dx_1 dx_2 = 4.8 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{Singulett-Angeregter Zustand}$$

$$\iint \psi_T^* \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \psi_T dx_1 dx_2 = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{Triplet-Angeregter Zustand}$$

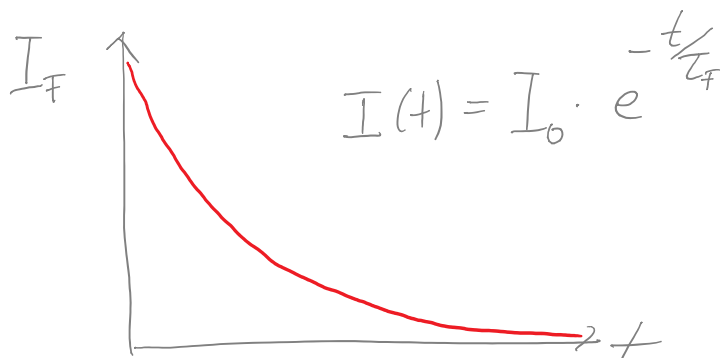
Quantenausbeute

mit $\phi_3(1) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi x_1}{L}$ $\phi_4(2) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{4\pi x_2}{L}$

$$r_{12} = x_1 - x_2$$



nach Einstrahl: $\frac{d[S_1]}{dt} = - (k_F + k_{\text{isc}} + k_{\text{ic}}) [S_1]$ 1. Ordnung Reaktion



$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{\text{isc}} + k_{\text{ic}}}$$

Fluoreszenz-Lebensdauer

kontinuierliche Einstrahlung mit kleiner Lichtintensität:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{d[S_1]}{dt} = I_{\text{abs}} - (k_F + k_{\text{isc}} + k_{\text{ic}}) [S_1]$$

$$\rightarrow I_{\text{abs}} = (k_F + k_{\text{isc}} + k_{\text{ic}}) [S_1]$$

Fluoreszenz-Quantenausbeute $\phi = \frac{v_F}{v_{\text{abs}}} = \frac{k_F \cdot [S_1]}{(k_F + k_{\text{isc}} + k_{\text{ic}}) [S_1]}$

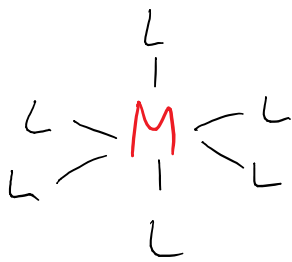
Ligandenfeldtheorie

Im Atom sind d-Orbitale der Übergangsmetalle Energie-entartet.

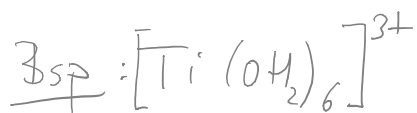
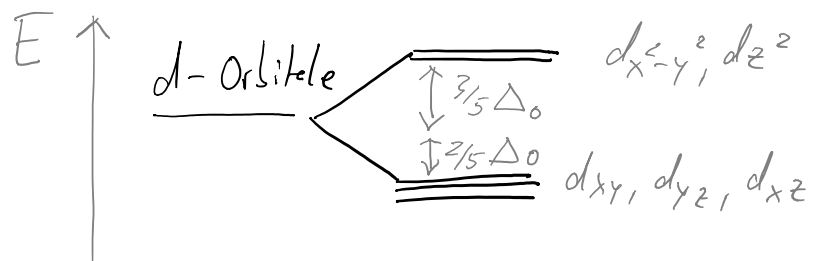
Im Komplex mit Liganden wird diese sphärische Symmetrie aufgehoben.

Ligandenfeld-Theorie beschreibt diese Aufspaltung abhängig von Liganden-Symmetrie und Art der Liganden

Oktaedrale Geometrie



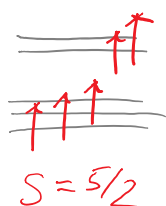
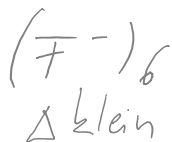
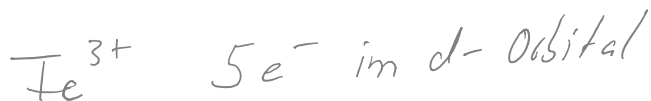
Ligandenfeld



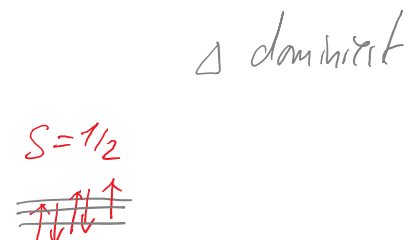
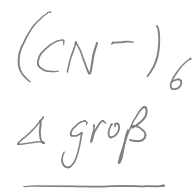
Anregung von d-Elektron $\Delta_o \approx 2.5 \text{ eV}$

Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$

Bsp: Oktaedrale Fe-Komplexe



e-e WW
dominiert



Δ dominiert