

Vorlesung PC III (LA)  
Chemische Bindung und molekulare Spektroskopie

---

Do 10-12 ct H1 Vorlesung

Übungsgruppe : Di 10-11 N140/207

60% Übungspunkte gibt 10% Bonus in Klausur

Skript auf Webseite [www.prismr.de](http://www.prismr.de)

Klausur : 19.7. 9-12 st B1

Nachklausur: 9.10. 9-12 st B1

1 DinA4 Blatt handbeschrieben, Taschenrechner

Literatur :

- Atkins Phys. Chemie VCH
- Kohn & Försterling Princ. of Phys. Chem. Wiley
- Engel & Reid Phys. Chemie Pearson
- Haken & Wolf Molekülphysik & Quantenchemie Springer
- Beuwell/McCash Molekülspektroskopie Oldenbourg
- Atkins/Friedmann Moleculer QM Oxford
- Ratner/Schatz QM in Chemistry Prentice Hall
- Mc Quarrie Quantum Chemistry University Science Books

# Inhaltsangabe

## ① Einleitung / Übersicht Methoden

- Spektralbereiche
- E-Skalen

## ② Grundlagen der QM

- Wellenfunk., Energie
- Schrödinger-Gleichung
- Potentialkurven

## ③ Molekulare Spektroskopie

- Vibrations-Spektroskopie (IR)
- Rotations-Spektroskopie (MW)
- Elektr. Anregungen (UV-Vis)
- Magnetische Resonanz (EPR/NMR)

## ④ Absorption und Emission (QM)

- Auswahlregeln
- Einstein-Koeffizienten
- Fermi's Golden Rule

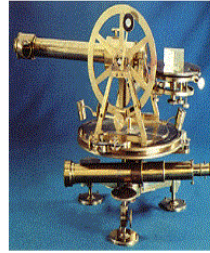
## ⑤ Anwendungen

- Photoreaktionen
- ET-Reaktionen
- Einzelmolekülspektroskopie

# Einführung in die molekulare Spektroskopie

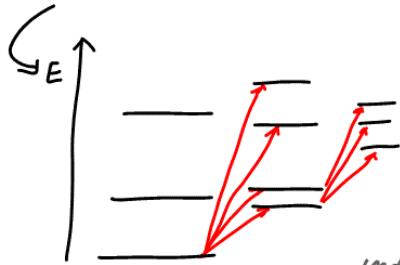


Joseph Fraunhofer (1787-1826)  
Optisches Institut in Benediktbeuern



Discrete Absorptionslinien, "Barcode"

- Molekulare Spektroskopie als 'Fingerprint' zur analytischen Charakterisierung von Molekülen
- Molekulare Spektroskopie zur Überprüfung der Näherungen und zur Verfeinerung von quantenchemischen Methoden



$$\Delta E = h \cdot \nu_{excit.}$$

Zusammenhang zur Spektroskopie über Eigenzustände  $E_i$  ( $\nu_{exc}$ ) und Auswahlregeln für Absorption ( $\nu_{tr}$ )

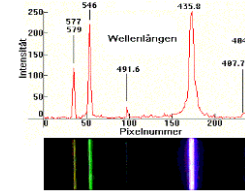


Robert Bunsen (1811-1899)  
Göttingen, Kassel, Marburg, Breslau, Heidelberg

Entdeckung der Alkalimetalle Cäsium und Rubidium im Dürkheimer Mineralwasser

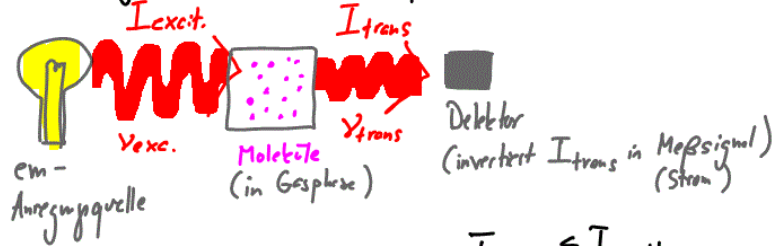


Gustav Kirchhoff (1824-1887)  
Königsberg, Breslau, Heidelberg, Berlin

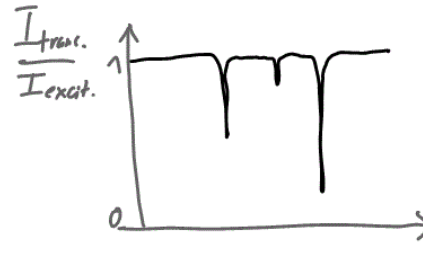


Quecksilber Emissions-Spektrum

## Grundlagen der molekularen Spektroskopie



Üblicherweise:  $\nu_{exc.} = \nu_{trans}$ ,  $I_{trans} \leq I_{excit.}$

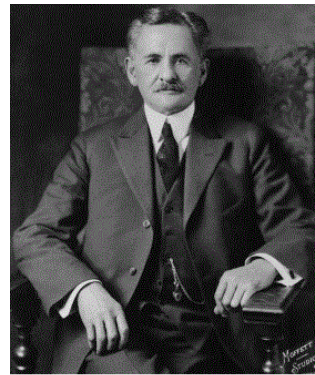


Absorption erfolgt bei **diskreten** Frequenzen  $\nu_{exc.}$ . Charakteristisch für das Molekül. Erlaubt es, chem. Eigenschaften, wie Bindungsstärke, -länge, Dissoziations-E... zu bestimmen.

# Klassifizierung der Frequenzbereiche

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

↓  
W



Albert Michelson (1852-1931)  
Universität Chicago



Michelson Interferometer

Michelson, Light Waves and their uses (1903)  
Die wichtigsten Grundgesetze und Grundtatsachen der Physik sind alle schon entdeckt; unsere zukünftigen Entdeckungen müssen wir in der 6. Dezimalstelle suchen.

## Umrechnungen von Energie-Einheiten:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96 \text{ kJ/mol}$$

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

## Umrechnung von Energie in spektroskop. Einheiten ( $\nu, \lambda, \tilde{\nu}$ )

$$E = h \cdot \nu$$

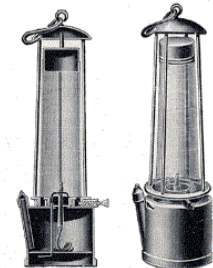
$$E \sim \nu \sim \frac{1}{\lambda} \sim \tilde{\nu}$$

Planck'sches Wirkungsquantum  $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$   
( $\hbar = h/2\pi$ )

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



Sir Humphrey Davy (1778-1829)  
Royal Institution London



Bsp. 192. Davy'sche Sicherheitslampe

Sir Humphrey Davy, Elements of Chemical Philosophy (1820)  
Nichts trägt mehr zum Fortschritt der Wissenschaft bei als die Anwenden jener neuen Technik