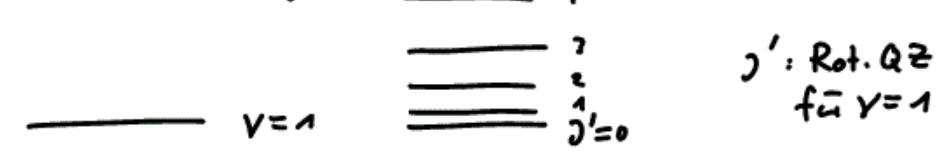


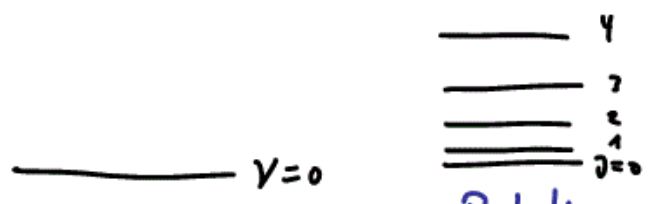
Kopplung von Schwingung und Rotation

E ↑



J' : Rot. QZ
für $v=1$

+



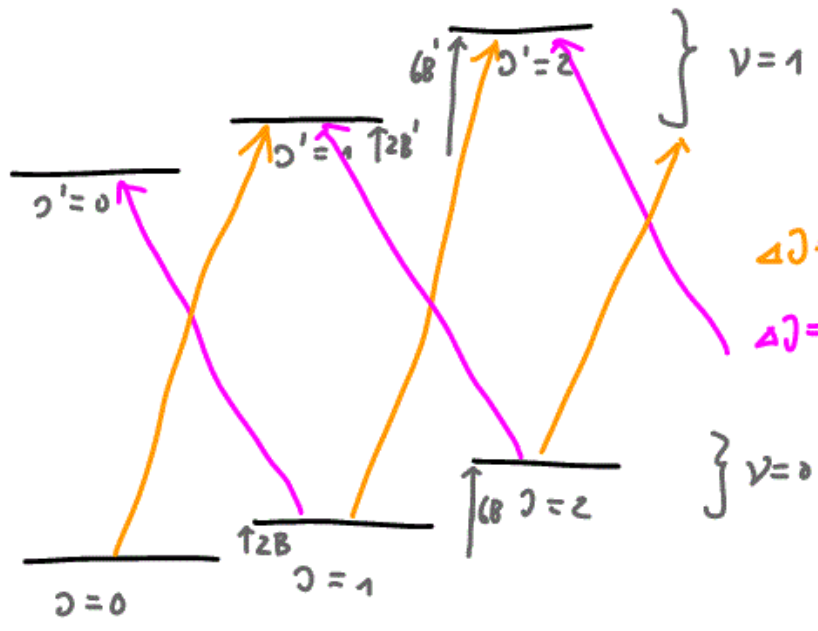
J : Rot. QZ
für $v=0$

Schwingung
 $\Delta v = \pm 1$

Rotation
 $\Delta J = \pm 1$

Auswahlregeln
 $\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1, 0$

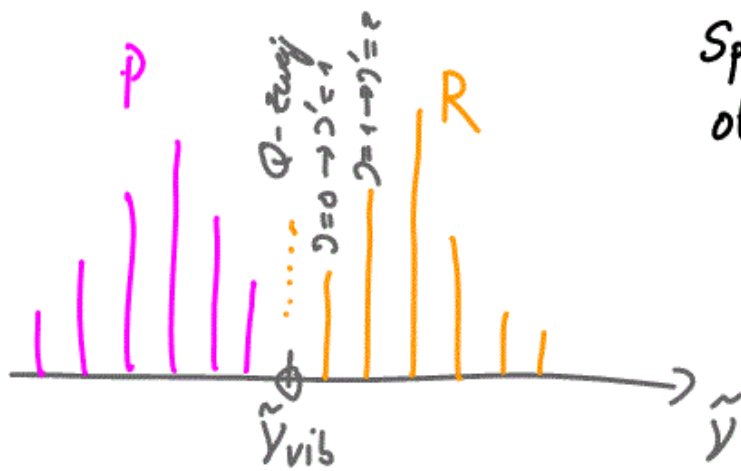
E ↑



$\Delta J = J' - J = 1$

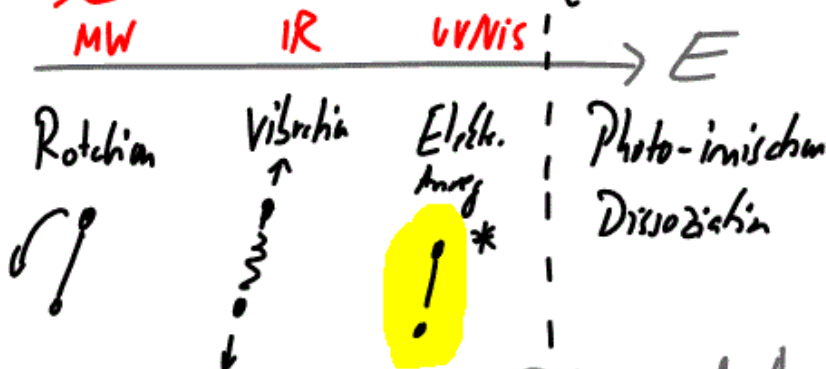
$\Delta J = J' - J = -1$

B = Rotationskonstante für $v=0$, B' = Rotationskonstante für $v=1$



Spektrum, das dem
oberen E-Diagramm
entspricht
(für $\beta' = \beta$)

Elektronische Anregungen von Molekülen

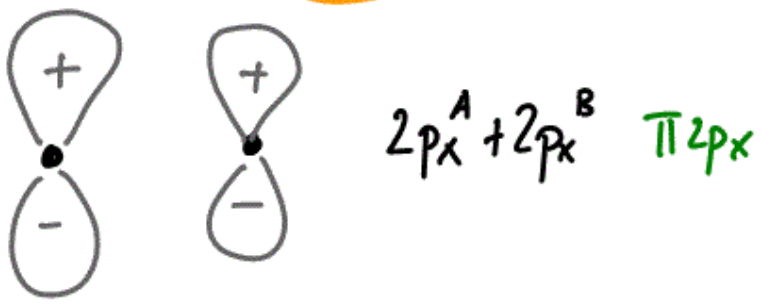
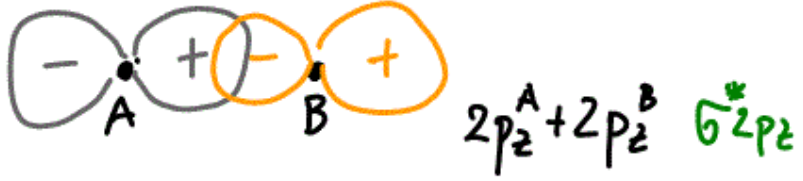
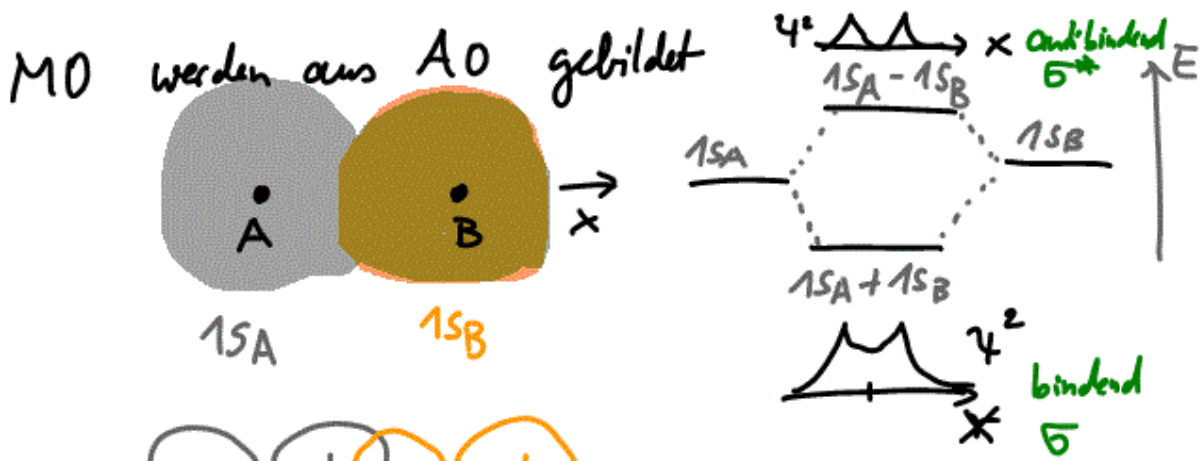


Als Beispiel hatten wir schon Polyene und Aromaten

- allgemeiner: Chromophore { lone Pair, e^- von lokalen Gruppen wie $C=O, N=N, N=O$ }

- Übergangsmetall-Komplexe $\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \Delta \\ \text{---} \end{array}$ d-Orbitale

im allgemeinen Anregung von $1e^-$ aus HOMO \rightarrow LUMO



Aus der Symmetrie der MO für HOMO und LUMO ergeben sich die Auswahlregeln für elektronische Anreg.

- $h\nu_{ex} = \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (wie vorher)
- $n_{HOMO} \neq 0$ (per det.)
- $\Delta S = 0$ Gesamtspin bleibt erhalten
- $\Delta M_L = \pm 1, 0$ WW mit Photon

Dabei ergibt sich S aus den einzelnen Spins \vec{S} der e^-

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_n \quad S \in 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

$$M_S = +S, +S-1, \dots, -S$$

$$1e^- : S = \frac{1}{2}, \quad m_S = +\frac{1}{2} \text{ oder } -\frac{1}{2}$$

$$2e^- : S = 0, \quad m_S = 0 \quad \} \text{ Singulett}$$

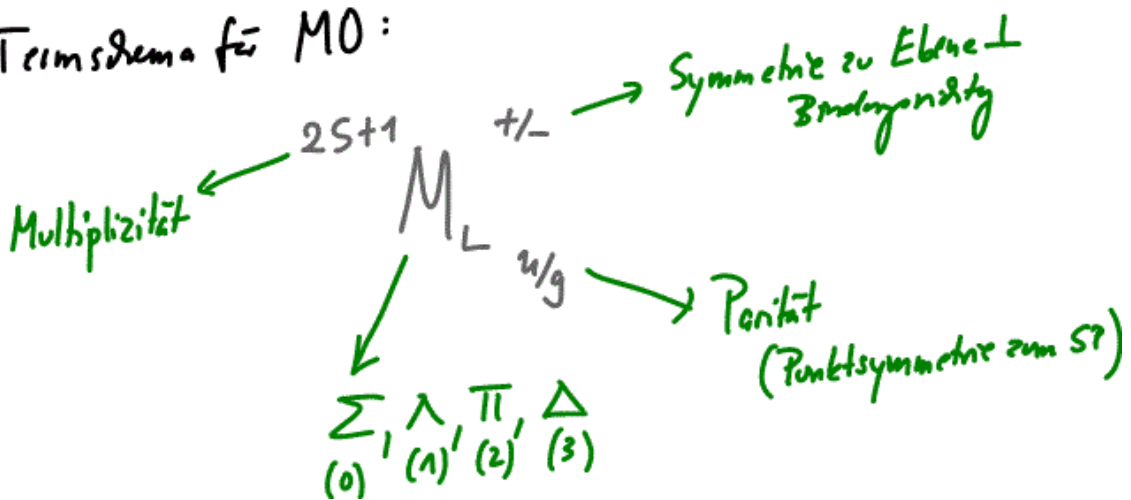
$$\text{oder} \\ S = 1, \quad m_S = +1, 0, -1 \quad \} \text{ Triplett}$$

Genauso mit Bahnmomenten \vec{L} der e^-

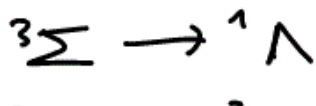
$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots \quad L \in 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$M_L = +L, +L-1, \dots, -L$$

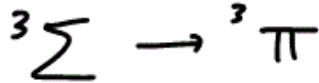
Termschema für MO:



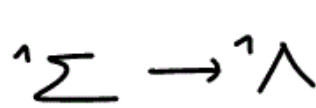
Beispiele:



nicht erlaubt, wegen $\Delta S \neq 0$



nicht erlaubt, wegen $\Delta M_L \neq 0$

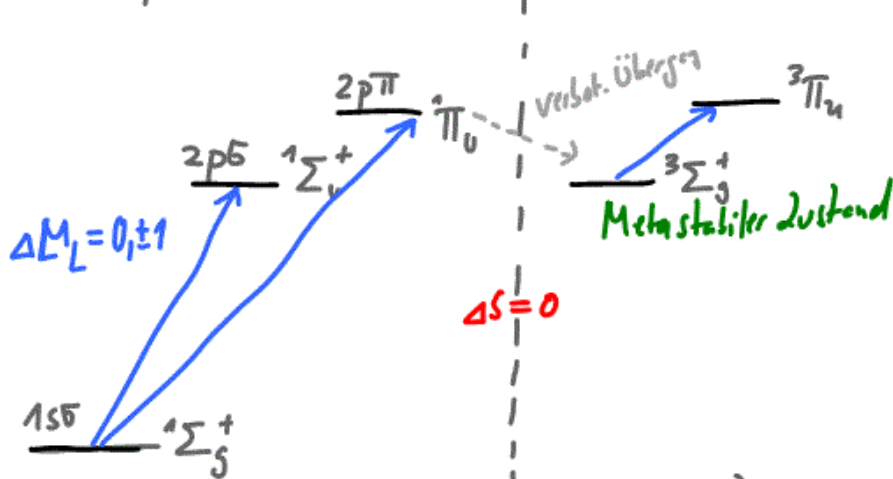


erlaubt, da $\Delta S = 0, \Delta M_L = 1$

H₂ Molekül

para-H₂

ortho-H₂



$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \rightarrow \Sigma^- \\ g \rightarrow u, \quad u \rightarrow g \end{array} \right\}$$

