

PC-VL

14.02.19

11.7 Elektronenspekt. v. Molekülen

allg.: spektraler Bereich $\sim 10^{15} - 10^{17} \text{ Hz}$

VIS - UV

Spektr.: Übergänge zw. elektr. Zuständen

→ gleichzeitige Änderung des Vib+Rot-Zustandes

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{Born-Oppenheimer-Näherung})$$

$$\Delta E_{\text{el}} \approx 100 \Delta E_{\text{vib}} \approx 100 \Delta E_{\text{rot}}$$

→ je nach Molekülgröße breite oder strukturierte Banden

→ jedes Molekül zeigt Elektronenspektrum

Bsp.: H_2 besitzt Elektronenspektrum

mit Schwingungs- und Rotationsstruktur

Besetzung der Zustände

$$\text{z.B. } 10^{16} \text{ Hz} \hat{=} \sim 300.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$kT \hat{=} 207 \text{ cm}^{-1} \quad (25^\circ)$$

↳ nur elektron. Grundzustand besetzt bei RT

Feinstruktur von Elektronenspektren

„Franck-Condon-Prinzip“

BO-Näherung: elektr. Übergänge sind so schnell,

dass der Kernabstand sich praktisch

nicht ändert ($v = \text{const.}$)

↳ vertikaler Übergang

11.2 Elektronenspekt. v. Molekülen

allg.: spektraler Bereich $\sim 10^{15} - 10^{17} \text{ Hz}$
VIS - UV

Spektren: Übergänge zw. elektr. Zuständen
→ gleichzeitige Änderung des Vib+Rot-Zustandes

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{Born-Oppenheimer-Näherung})$$

$$\Delta E_{\text{el}} \approx 100 \Delta E_{\text{vib}} \approx 100 \Delta E_{\text{rot}}$$

→ je nach Molekülgröße breite oder strukturierte Banden

→ jedes Molekül zeigt Elektronenspektrum

Bsp: H_2 besitzt Elektronenspektrum

mit Schwingungs- und Rotationsstruktur

Besetzung der Zustände

z.B. $10^{16} \text{ Hz} \hat{=} \sim 300.000 \text{ cm}^{-1}$

$$kT \hat{=} 207 \text{ cm}^{-1} (25^\circ)$$

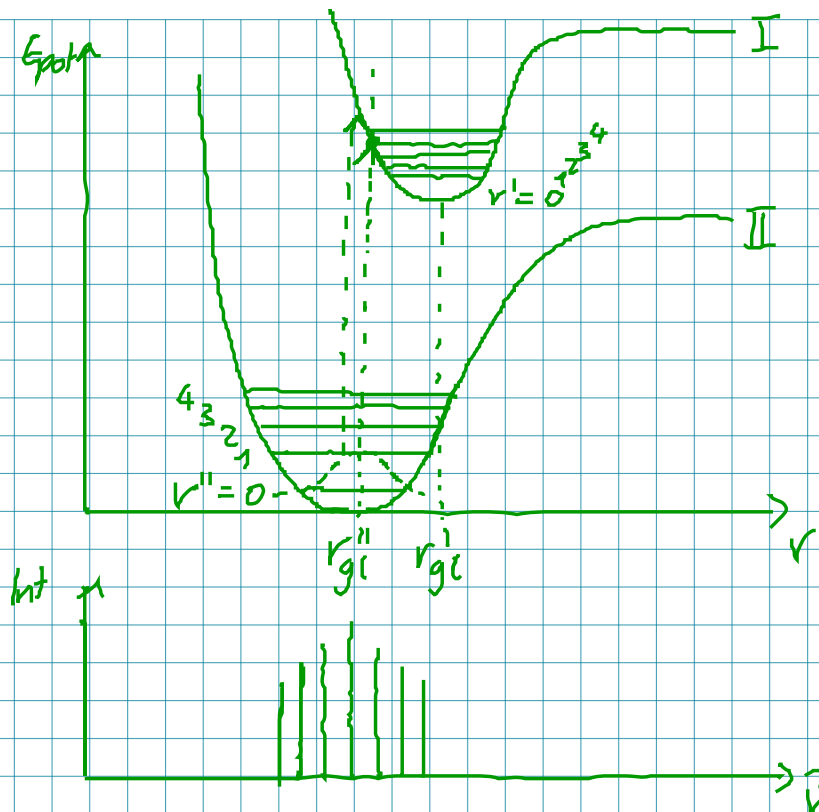
↳ nur elektron. Grundzustand besetzt bei RT

Feinstruktur von Elektronenspektren

„Franck-Condon-Prinzip“

BO-Näherung: elektron. Übergänge sind so schnell,
dass der Kernabstand sich praktisch
nicht ändert ($v = \text{const.}$)

↳ vertikaler Übergang



Quantenmechanisch gibt es mehr als einen Übergang

alle $v'' \rightarrow v'$ -Übergänge sind erlaubt!

maximale Int $\rightarrow \Psi_{v''} \cdot \Psi_{v'} \rightarrow$ Intensitätsverteilung

Q.M. Formulierung

BO-Näherung: Separation von Elektronen und Kernbewegung
(Vib + Rot)

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} (+ E_{\text{rot}})$$

$$\Psi_{\text{ges}} = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} (+ \Psi_{\text{rot}})$$

Übergangsmoment

$$\vec{R} = \int \Psi_{\text{el}}^{i*} \Psi_{\text{vib}}^{i*} \vec{M} \Psi_{\text{el}}^j \Psi_{\text{vib}}^j d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

$$\vec{M} = \vec{M}_{\text{Kern}} + \vec{M}_{\text{el}}$$

$$\vec{R} = \int \Psi_{\text{el}}^{i*} \Psi_{\text{vib}}^{i*} \vec{M}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}^j \Psi_{\text{vib}}^j d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}} + \int \Psi_{\text{el}}^{i*} \Psi_{\text{vib}}^{i*} \vec{M}_{\text{Kern}} \Psi_{\text{el}}^j \Psi_{\text{vib}}^j d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

Zweites Integral: $\int \psi_{el}^{1*} \psi_{el}^{II} d\tau_{el} \int \psi_{vib}^{1*} \overset{\vec{\mu}_{kern}}{\psi_{vib}^{II}} d\tau_{vib}$
 $= 0$ orthogonale WF!

$\vec{R} = \int \psi_{el}^{1*} \vec{\mu}_{el} \psi_{el}^{II} d\tau_{el} \int \psi_{vib}^{1*} \psi_{vib}^{II} d\tau_{vib}$
 Überlappungsintegral

Franck-Condon-Faktor

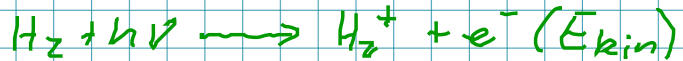
Quadrat des Überlappungsintegrals

$I \propto |\langle \psi_{vib}^I | \psi_{vib}^{II} \rangle|^2$

↳ Intensitätsverteilung

Anwendung: Photo-Elektronen-Spektroskopie (PES)

z.B. H_2



Klassifizierung von Molekülen

Atome

$2s+1 L_S$

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

S, P, D, F, ...

$J = L + S$

Moleküle

$2s+1 \begin{matrix} +, - \\ \diagdown \diagup \\ g, u \end{matrix}$

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

$\Sigma, \Pi, \Delta, \phi, \dots$

g, u: Parität

+, -: Spiegelsymmetrie, bzgl. Ebene, die Kern enthält

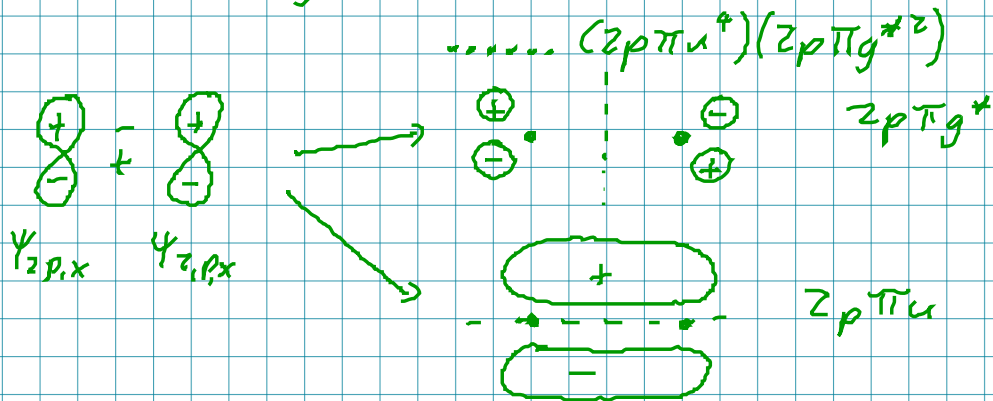


axiale Drehimpuls-Komponente

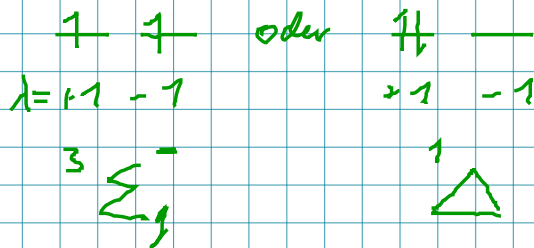
2. atom. homonukl. Moleküle

z.B. O_2 Grundzustand: Term symbol?

↳ e^- -Konfiguration: MO-Schulle



↳ Besetzung $2p\pi g^{+2}$



Parität: $g \cdot g = g$
 $(+1) \cdot (+1) = (+1)$

Spiegelsymmetrie: $(-)(+) = (-)$
 $(-1)(+1) = (-1)$