

Spektroskopie

12-01-2017

## 7. Elektronenspektroskopie von Molekülen

Folien

Elektronenübergänge → Änderung des Schwingungszustands ( $v$ )  
Änderung des Rotationszustands ( $J$ )

⇒ kompliziertere Spektronstruktur

### 7.1 Quantenmechanische Grundlagen-Auswahlregeln

BO Näherung: Separation von  $e^-$  und Schwingungsbewegung & Rotationsbewegung (= Kernbewegung)

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

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

### Auswahlregeln?

$$H_{\text{ges}} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau$$

$$= \int \Psi_{\text{el}}^* \Psi_{\text{vib}}^* \hat{H} \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \, d\tau_{\text{el}} \, d\tau_{\text{vib}}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{Kern}}$$

elek. Beitrag      Kern-beitrag

# Spektroskopie

12-01-2017

## 7. Elektronenspektroskopie von Molekülen

Folien

Elektronenübergänge  $\rightarrow$  Änderung des Schwingungszustands ( $v$ )  
Änderung des Rotationszustands ( $j$ )

$\Rightarrow$  kompliziertere Spektronstruktur

## 7.1 Quantenmechanische Grundlagen-Auswahlregeln

BO Näherung: Separation von  $e^-$  und Schwingungsbewegung & Rotationsbewegung (= Kernbewegung)

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

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

## Auswahlregeln?

$$\mu_{\text{ges}} = \int \Psi^* \hat{\mu} \Psi d\tau$$

$$= \int \Psi_{\text{el}}^* \Psi_{\text{vib}}^* \hat{\mu} \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{\text{el}} + \hat{\mu}_{\text{kern}}$$

elek. Beitrag      Kern-beitrag

$$\mu_{ges} = \int \psi_{el}^* \psi_{vib}^* \hat{\mu}_{el} \psi_{el} \psi_{vib} d\tau_{el} d\tau_{vib}$$

$$+ \int \psi_{el}^* \psi_{vib}^* \hat{\mu}_{kern} \psi_{el} \psi_{vib} d\tau_{el} d\tau_{vib}$$

$$\underbrace{\int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau_{el}}_1 \underbrace{\int \psi_{vib}^* \hat{\mu}_{kern} \psi_{vib} d\tau_{vib}}$$

" orthonormale Basis

$$\mu_{ges} = \int \psi_{el}^* \hat{\mu}_{el} \psi_{el} d\tau_{el} \underbrace{\int \psi_{vib}^* \psi_{vib} d\tau_{vib}}$$

Überlappungsintegral (vib aus unterschiedlichen elektronischen Zuständen)

$$\psi_{el} = \psi_{orb} \cdot \psi_{spin}$$

Orbital Spinanteil

$$\mu_{ges} = \underbrace{\int \psi_{orb}^* \hat{\mu}_{el} \psi_{orb} d\tau_{orb}}_{\text{orbital}} \underbrace{\int \psi_{spin}^* \psi_{spin} d\tau_{spin}}_{\text{spin}}$$

$$\underbrace{\int \psi_{vib}^* \psi_{vib} d\tau_{vib}}_{\text{vib}}$$

Wenn ein Faktor null wird, wird die Intensität klein oder null ( $\rightarrow$  weniger strenge Auswahlregel im Vergleich zu Schwingung / Rotation)

## Intensität

$$I = \int_0^{\infty} \epsilon(\nu) d\nu$$

Extinktionskoeffizient

vgl. Lichtabsorption  $E = \epsilon(\nu) \cdot c \cdot l$

$$\frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \quad \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{cm}$$

$\epsilon(\nu)$  Wirkungsquerschnitt gegenüber  
Photonen einer bestimmten  
Wellenlänge

Spin verboten  $E = 10^{-5} - 10^0 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$

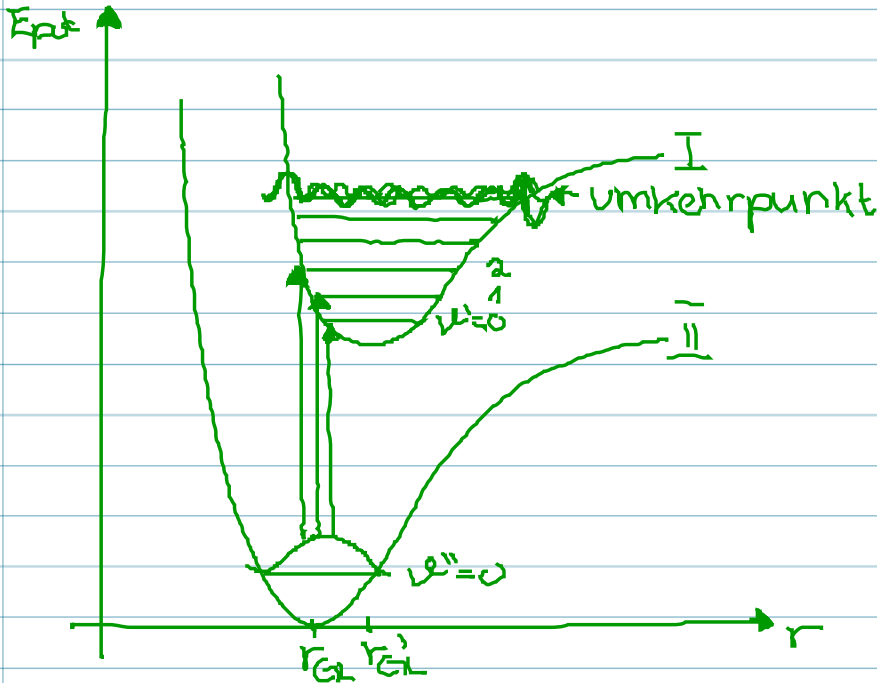
Spin erlaubt /  
Orbital verboten  $E = 10^0 - 10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$

Spin erlaubt /  
Orbital verboten  $E = 10^3 - 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$

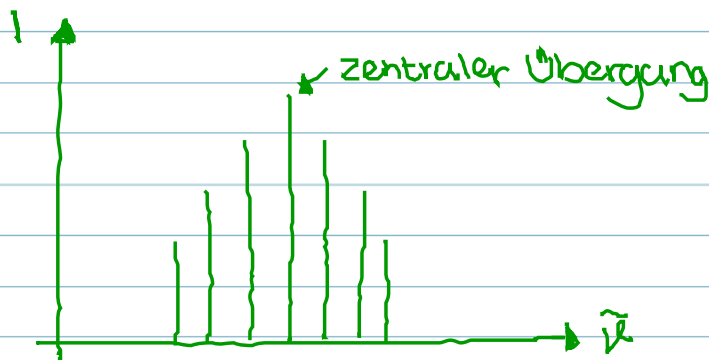
→ Variation durch Schwingungsanteil

## 7.2 Schwingungsfineinstruktur (Franck-Condon-Prinzip)

z.B. 2-atom. Molekül



- Übergänge sind vertikal ( $r = \text{const.}$ ) (BO)
- alle  $v'' - v'$  Übergänge möglich



$$I \sim |M_{ges}|^2 \sim \underbrace{|\langle \psi_{v'0} | \psi_{v''0} \rangle|^2}_{\text{Überlappungsintegral}} \text{ Franck-Condon-Faktor}$$

Folien adiabatische? wie diskutiert?  
 Dissoziationsanregung

bindende Zustände / anti-bindende Zustände

Prädissoziation  $\rightarrow$  Schnittpunkt Umkehrpunkt mit anti-bindendem Zustand

Progression

Absorption  $\rightarrow$  Infos angeregter Zustand

Emission  $\rightarrow$  Infos Grundzustand

Birge-Sponer-Extrapolation  
 $\rightarrow$  Dissoziationsenergie

~~703~~  
702.4 Rotationsfeinstruktur

$$\tilde{V} = \tilde{V}_{v',v''} + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1)$$

für  $r_{GL}' > r_{GL}''$   $B' < B''$

ZB Na erlaubte Übergänge:  $\Delta J = \pm 1$   
( $1^1\Sigma \rightarrow 1^1\Sigma$ )

P-Zweig  $\Delta J = -1$

$$\tilde{V}_P = \tilde{V}_{v',v''} - \underset{\ominus}{(B'+B'')} J'' + \underset{\ominus}{(B'-B'')} J''^2 \quad J'' = 1, 2, \dots$$

R-Zweig  $\Delta J = +1$

$$\tilde{V}_R = \tilde{V}_{v',v''} + \underset{\oplus}{2B'} + \underset{\oplus}{(3B'-B'')} J' + \underset{\ominus}{(B'-B'')} J''^2$$

$J'' = 0, 1, \dots$

$\Rightarrow$  Fortrat-Diagramm

## Vergleich Vorlesung 7

### 7.4 Spin- & Orbital-Auswahlregeln

Spin:  $\mu_{ges} \sim \int \Psi_{el,s}^* \Psi_{el,s} d\tau_{el,s} \neq 0$

nur erfüllt, wenn  $\Psi_{el,s} = \Psi_{el,s}$

d.h. Singulett  $\rightarrow$  Singulett  $\dots S=0$ ;  
Triplet  $\nrightarrow$  Singulett

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \int \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}_{\text{Singulett}} \underbrace{[\alpha(1)\alpha(2)]}_{\text{Triplet}} = 0$$

Orbitale:  $\mu_{ges} \sim \int \Psi_{el,0}^* \mu_{el} \Psi_{el,0} d\tau_{el,0} \neq 0$

vgl. Schwingungsspektroskopie (Vorgehen)  
 $\rightarrow$  muss ein  $A''$  (total symmetrisch) ergeben

$\Psi_{el,0} \cdot \mu_{el} \Psi_{el,0} \sim$  totalsymmetrische  
enthält irreduzible Repräsentation

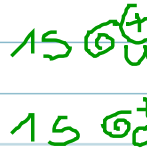
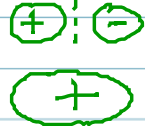
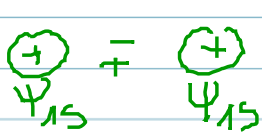
z.B.  $H_2$

${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$  - Übergang  
Charaktertafel:  $D_{\infty h}$   $\mu_{el} (\Sigma_u^+)$

${}^1\Sigma_u^+ (\Sigma_u^+) \Sigma_g^+ = (\Sigma_g^+)$   $\leftarrow$  totalsymmetrische Russell erlaubt!

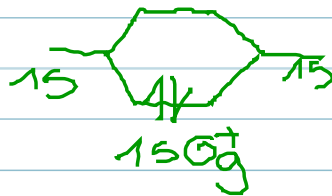
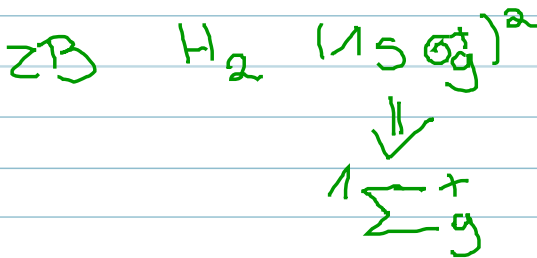
# Termsymbole?

→ MO's (LCAO)



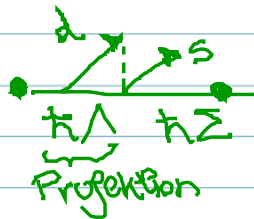
Spiegelsymmetrie  
 Spiegelebene, die  
 die Kernverbindungs-  
 achse ent-  
 hält  
 Parität  
 Inversionssymme-  
 trie?

# Termsymbole → e<sup>-</sup>-Konfiguration



# Definition Termsymbol

$2S+1$  Spin-  
 Drehimpuls-  
 multiplizität  
 $\Lambda$  Bahndrehimpuls  
 $\Omega$  Gesamtdrehimpuls



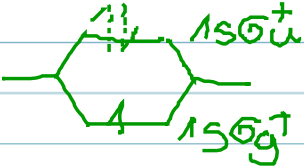
$|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$   
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$   
 $\Sigma \quad \Pi \quad \Lambda$

$\Lambda$  schon in Verbind-  
 ung mit senkrechten  
 Übergängen  
 (Q-Zweig)



Parität  $g \times g = g$   
 $u \times u = g$   
 $g \times u = u$

Spiegelsymmetrie  $+ \times + = +$   
 $- \times - = +$   
 $+ \times - = -$

angeregter Zustände   
 $(1sGg^+)^1 (1sGu^+)^1$

→ Termesymbole

⇒ HA