

Spektroskopie

26.01.2017

Folgen

7.7 Elektronische Übergänge in mehratomigen Molekülen

• d-d-Übergänge



$d^1$ -System

Absorption - Farbe des Komplexes  
Komplementärfarbe

### Kristallfeldtheorie

- rein elektrostatische WW  
Orbitalaufspaltung als Folge der WW mit den Liganden

$e_g$  -  $e_g$  entartet (2)  
inversionssymmetrisch

$t_{2g}$  -  $t_{2g}$  entartet (3)  
inversionssymmetrisch  
2 Index-Durchnummerierung

$d^1$ -System

Spin-erlaubt

Orbital-Charaktertafel (Punktgruppe)

$\mu \rightarrow T_{1u}$	
$e_g$	$t_{2g}$
$g$	$u$

→ keine total-symmetrische Darstellung

⇒ Orbital-verboten

→ sichtbar, aber schwach

# Spektroskopie

26.01.2017

## Folgen

### 7.7 Elektronische Übergänge in mehratomigen Molekülen

- d-d-Übergänge  
 $Ti(H_2O)_6^{3+}$   $d^1$ -System  
Absorption - Farbe des Komplexes  
Komplementärfarbe

## Kristallfeldtheorie

- rein elektrostatische WW  
Orbitalaufspaltung als Folge der WW mit den Liganden

$e_g$  -  $e$  entartet (2)  
 $g$  inversionssymmetrisch

$t_{2g}$  -  $t$  entartet (3)  
 $g$  inversionssymmetrisch  
2 Index-Durchnummerierung

### $d^1$ -System

Spin-erlaubt

Orbital-Charaktertafel (Punktgruppe)

$\mu \rightarrow T_{1u}$   
 $e_g$   $1$   $t_{2g}$   
 $g$   $u$   $g$

→ keine total-symmetrische Darstellung

⇒ orbital-verbotten

→ sichtbar, aber schwach

→ vibronischer Übergang  
Schwingung weicht zentralsymmetrie  
auf

Ligand → schwaches Feld - High-Spin  
Starkes Feld - Low-Spin  
→ spektroskopische Eigenschaften

## Ligandenfeldtheorie

Berücksichtigung der MOs des Liganden

- Charge-Transfer-Übergängen

$MnCl_4^-$ -Lösungen Ligand-to-Metal-Charge-  
Transfer (LMCT)-Übergänge

- Chromophore

Funktionelle Gruppen weisen  
charakteristische Absorptionen  
auf

→ Teilchen im Kasten (Lichtabsorption)

## 8. Photoelektronenspektroskopie

### 8.1 Prinzip

Photoelektrischer Effekt

$$E = h\nu = I_{\text{ion}} + E_{\text{kin}}^{\text{el}}$$

↓  
Rückschlüsse auf  
Bindungsenergie des  
Elektrons

$I_{\text{ion}} = -E_f$  Näherung Koopmans Theorem  $\rightarrow$  Relaxation  $e^-$ -System

Valenz- $e^- \rightarrow$  UPS (Ultraviolet) Tie-Lampe 20eV

Rumpf- $e^- \rightarrow$  XPS (X-Rays)

§3 Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie ab  $\sim 100$ eV  
MO-Diagramm  $\rightarrow$  welche Zustände <sup>abgefragt</sup> werden

T-ranck-  
Condon-  
like desku-  
bierbar  $\rightarrow$   $\Sigma_g^+$   $H_2$   $\Sigma_g^+$   $H_2^+$  Ionisierung von  $H_2$

$\Rightarrow$  MO Schema überprüfbar bei komplexeren Systemen

### §4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

$\rightarrow$  Infos über die chemische Umgebung Elektronendichte - weniger  $e^-$ 's sind stärker gebunden

$\rightarrow$  Elementaranalyse

### 9. NMR-Spektroskopie

magnetische Eigenschaften von Molekülen

NMR = nuclear-magnetic resonance

## 9.1 Grundlagen

Kernspin: Kernspin QZ 1

Nukleonen: Fermionen mit  $\text{Spin} = \frac{1}{2}$

Kernspin?  $\rightarrow$  Regeln

Folge Protonen- & Neutronenzahl gerade/ungerade Anzahl

$$^1\text{H} \rightarrow I = \frac{1}{2}$$

$I$ : Kernspin

$m_I$ : Projektion auf  $B$ -Feld

$$\underbrace{-1, -1, 0, 1, 1}_{2I+1}$$

z.B.  $^1\text{H} \Rightarrow I = \frac{1}{2} \quad m_I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

## Magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} \quad \Rightarrow \quad |\vec{\mu}| = \hbar \gamma \sqrt{I(I+1)}$$

gyro- Drehim-  
magnet. Pulsvektor  
Verhältnis

Größenordnung Kernmagneton  $\mu_K$

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2mp} = 5,05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}} \quad [\text{Am}^2]$$

Protonen-  
masse

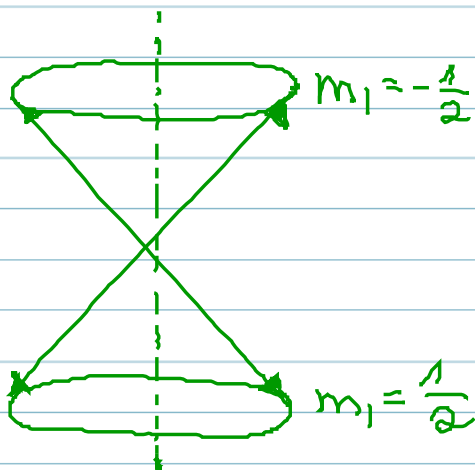
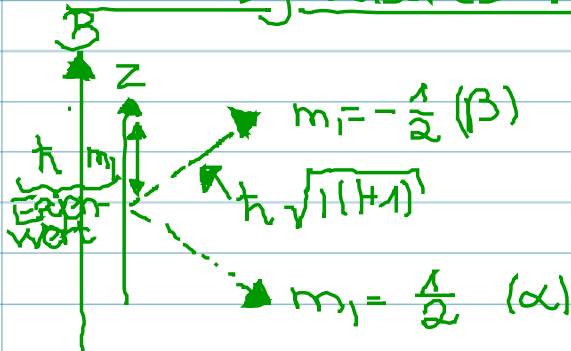
← Tesla  $[\frac{\text{kg}}{\text{As}^2}]$

$$\gamma = \frac{\mu_K (g)}{\hbar} \rightarrow \text{Kern-g-Faktor (-6 oder 6)}$$

$$\begin{array}{ll} {}^1\text{H} & 5,5854 \\ {}^{13}\text{C} & 1,4042 \end{array}$$

NMR Periodic Table:  
[www.bruker.nmr.de/guide/](http://www.bruker.nmr.de/guide/)

### WW magnetisches Moment - Magnetfeld für ${}^1\text{H}$



Ortsunschärfe, wenn die Länge seines Impulsvektors bekannt ist

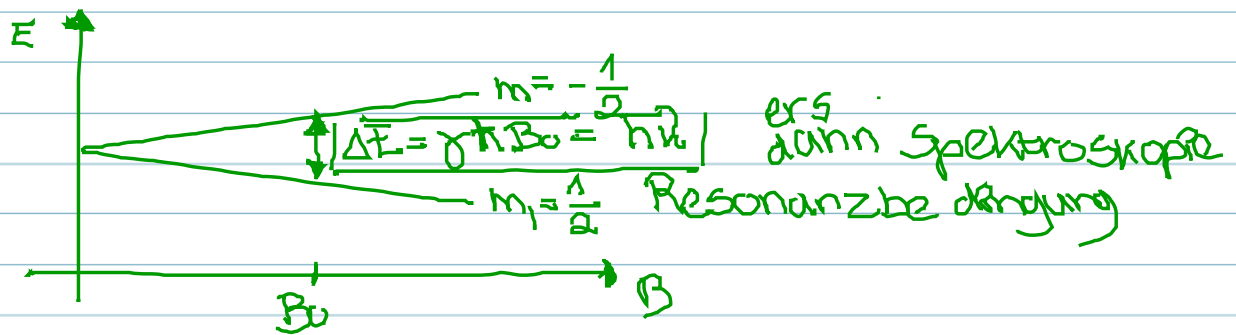
### Energieaufspaltung

$$\hat{H}_1 = -\hat{\vec{\mu}} \vec{B} = -\gamma \hat{\vec{p}} \vec{B}$$

$$\hat{H}_z = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma \hat{p}_z B_0$$

$$\begin{array}{ll} \hat{p}_z \alpha & = \frac{\hbar}{2} \alpha \\ \hat{p}_z \beta & = -\frac{\hbar}{2} \beta \end{array}$$

$\rightarrow$  Energieeigenwerte  $E_m = -\gamma m_l \hbar B_0$



$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  Larmorfrequenz  
 anschaulich Drehung um z-Richtung