

## Vorlesung 07.02.2014

→ Präsentation

### 11.2 Elektronenspektroskopie von Molekülen

Spektral-Bereich :  $\sim 10^{15} - 10^{17} \text{ Hz}$   
Sichtbar-UV

→ Übergänge zw. elektronischen Zuständen

gleichzeitige Änderung des Vib-Rot-Zustands

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

$$\Delta E_{\text{el}} \approx 10^3 \Delta E_{\text{vib}} \approx 10^6 \Delta E_{\text{rot}}$$

→ Elektronenspektren je nach Molekülgröße strukturiert

→ alle Moleküle besitzen ein Elektronenspektrum

(immer  $\mu \neq 0$ )

z.B.  $\text{H}_2$      $\leftarrow \text{H}-\text{H} \rightarrow$

Elektronenspektrum mit Schwingungs- und Rotationsstruktur

Besetzung der Zustände

$$10^{16} \text{ Hz} \hat{=} \approx 300.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$|eT| \hat{=} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$$

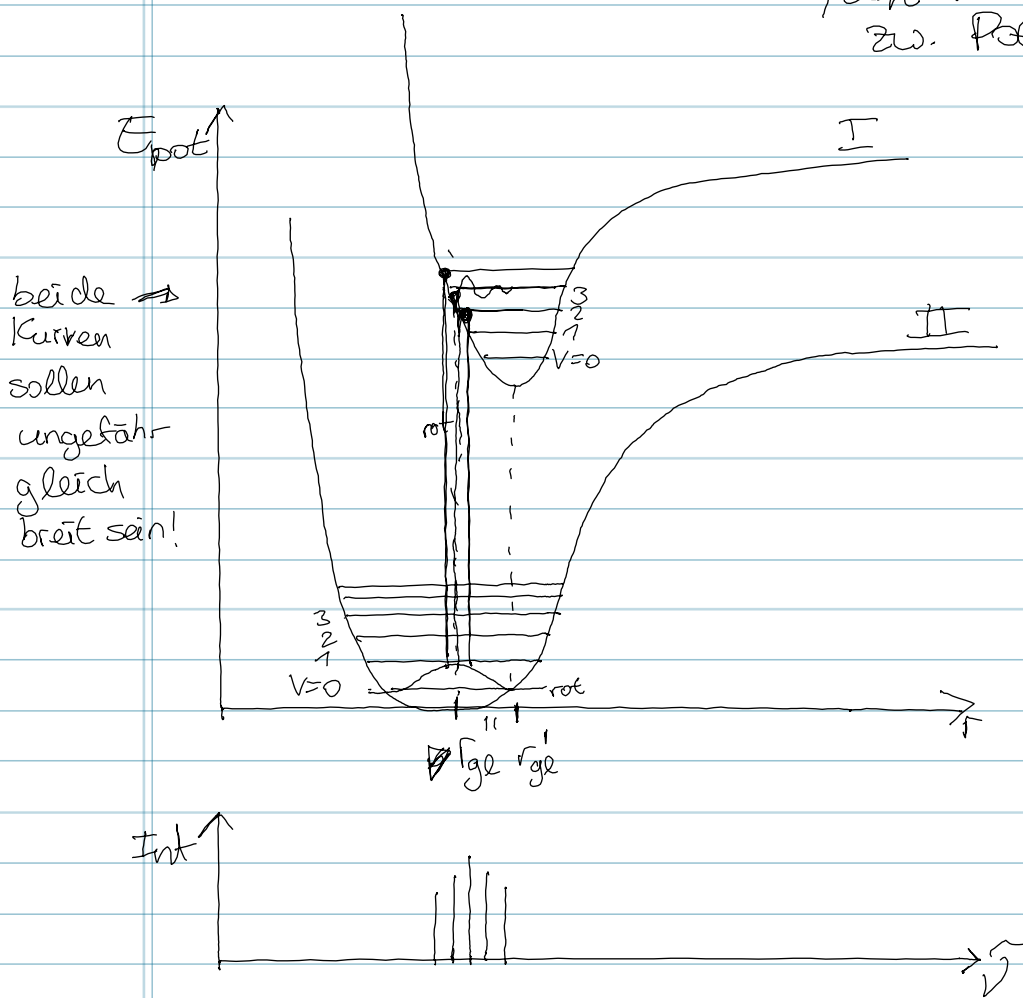
↳ bei 300K nur elektronischer Grundzustand besetzt

# Schwingungsfeinstruktur in Elektronenspektren:

## Frank-Condon-Prinzip

BO-Näherung:  $e^-$  sind so schnell, dass sich der Kernabstand des schwingenden Moleküls praktisch nicht verändert

$r = \text{const.}$ , d.h. vertikaler Übergang zw. Potentialkurven



## Q4. Formulierung des Franck-Condon-Prinzips

BO-Näherung:  $E_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{el}} + E_{\text{vib}} (+ E_{\text{rot}})$

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

Übergangsmoment:

$$\vec{R} = \int \psi_{\text{el}}^{i*} \psi_{\text{vib}}^{i*} \hat{\mu} \psi_{\text{el}}^n \psi_{\text{vib}}^n d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

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

$$\vec{R} = \int \psi_{\text{el}}^{i*} \psi_{\text{vib}}^{i*} \hat{\mu}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}^n \psi_{\text{vib}}^n d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

$$+ \int \psi_{\text{el}}^{i*} \psi_{\text{vib}}^{i*} \hat{\mu}_{\text{Kern}} \psi_{\text{el}}^n \psi_{\text{vib}}^n d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}}$$

$$\underbrace{\int \psi_{\text{el}}^{i*} \psi_{\text{el}}^n d\tau_{\text{el}}}_{0} \int \psi_{\text{vib}}^{i*} \hat{\mu}_{\text{Kern}} \psi_{\text{vib}}^n d\tau_{\text{vib}}$$

0

$$\vec{R} = \int \psi_{\text{el}}^{i*} \psi_{\text{vib}}^{i*} \hat{\mu}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}^n \psi_{\text{vib}}^n$$

$$\boxed{\vec{R} = \int \psi_{\text{el}}^{i*} \hat{\mu}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}^n d\tau_{\text{el}} \int \psi_{\text{vib}}^{i*} \psi_{\text{vib}}^n d\tau_{\text{vib}}}$$

Überlappungsintegral

FC-Faktor: Quadrat des Überlappungsintegrals

→ Intensitätsverteilung

→ Präsentation

Klassifizierung von ~~At~~ Molekülen

Atome

$$2S+1 L_J$$

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

S, P, D, F, ...

$$J = L + S$$

(LS-Kopplung)

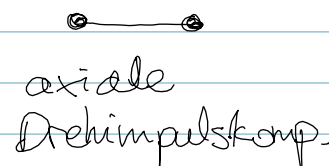
Moleküle

$$2S+1 \begin{matrix} +, - \\ \swarrow \searrow \\ g, u \end{matrix}$$

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

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

g, u: Parität  
+, -: Spiegelsymmetrie

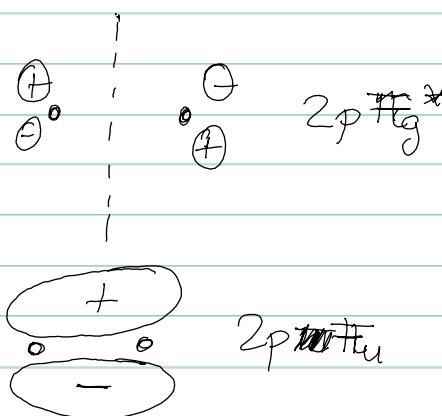


Parität: Verhalten der WF bei Inversion

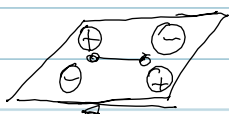
z.B.  $\pi$ -Orbital

$$\psi \pm \psi$$

$$\psi_{2p_x} \pm \psi_{2p_x}$$



Spiegelsymmetrie:



über und unterhalb der Ebene

(-)

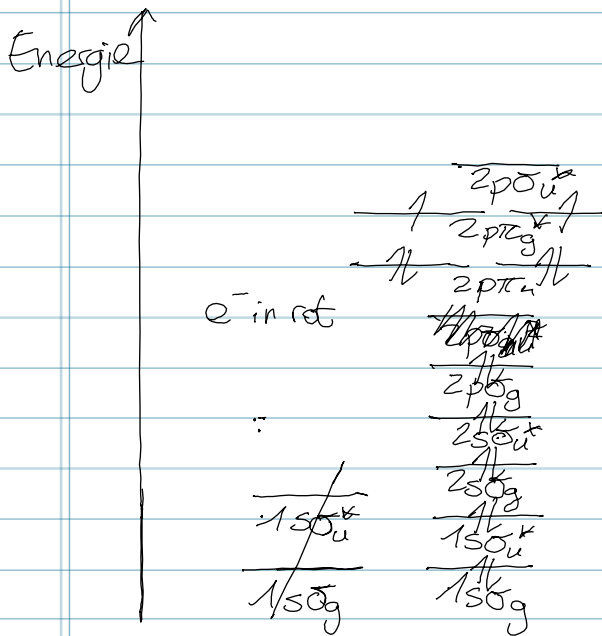


in der Ebene

(+)

z.B. O<sub>2</sub>-Molekül

↳ e<sup>-</sup>-Konfg: ... (2pπ<sub>u</sub>)<sup>4</sup> (2pπ<sub>g</sub>)<sup>2</sup> (2pπ<sub>u</sub>)<sup>4</sup> (2pπ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>



2pπ<sub>g</sub>-Zustände

2 × 8e<sup>-</sup> = 16e<sup>-</sup>

↑	↑	0	↑↓	—
λ +1	-1		+1	-1

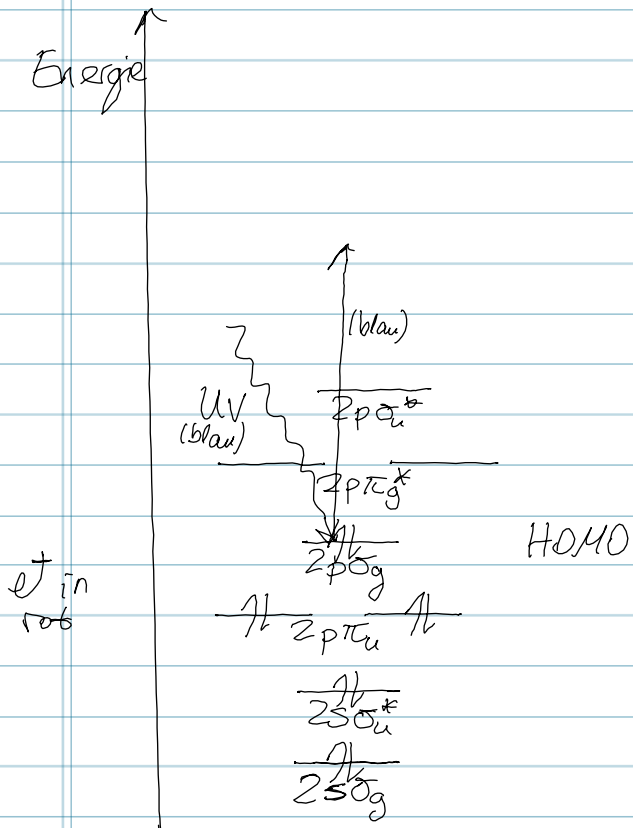
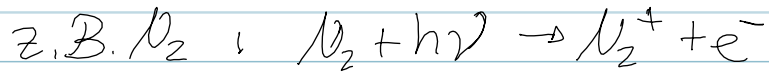
↳ 3Σ      ~~↳ 1Δ~~

Parität: g·g = g → 3Σ<sub>g</sub>

Spiegelsymmetrie: (-)·(+) = (-) → 3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> Termsymbol O<sub>2</sub>

exp. Nachweis von MO's?

Photoelektronenspekt.



$$h\nu = E_I + \frac{1}{2}mv^2$$

$$h\nu = 21.22 \text{ eV (He(I)-Strahlung)}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = 5.63 \text{ eV}$$

$$E_I = h\nu - \frac{1}{2}mv^2 = 15.59 \text{ eV}$$

Orbitalenergie:  $E_{2p_g} = E_I$   
 $= \underline{\underline{-15.59 \text{ eV}}}$

→ Präsentation