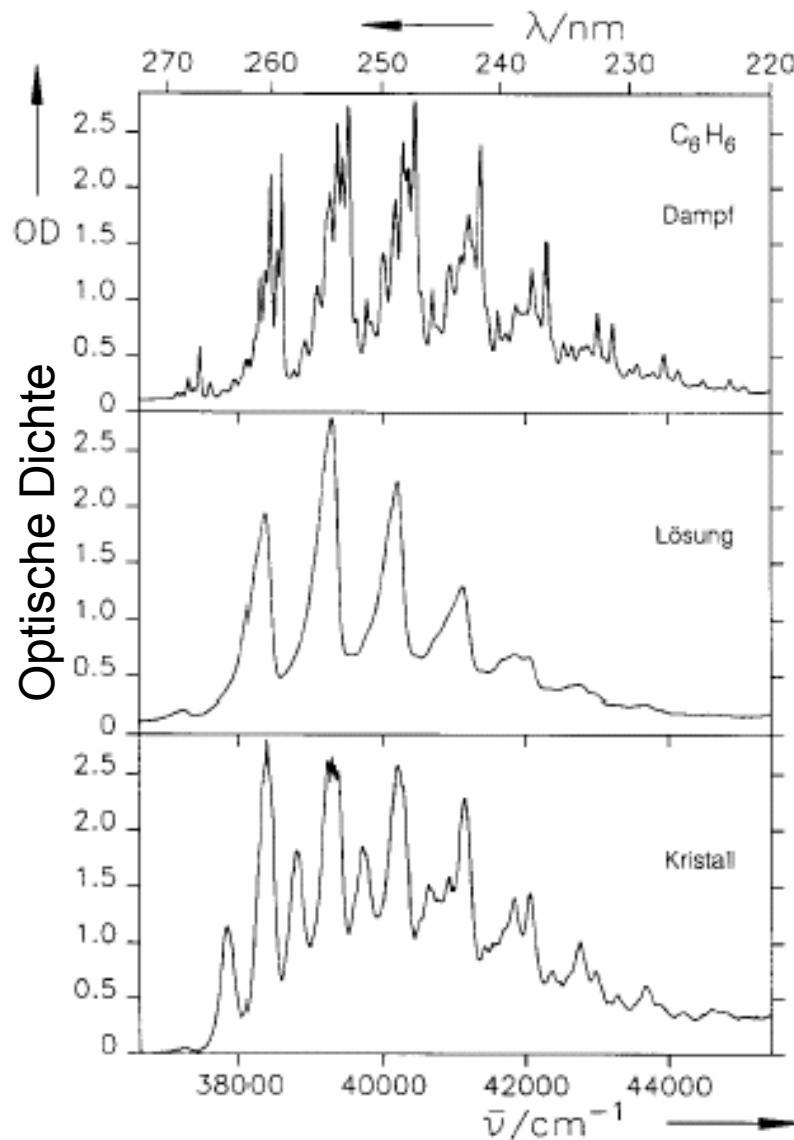


Bitte beachten:
Folie 1-17 befinden sich
bereits in dem Skript VL06

5. Elektronen- und Rotations- Spektren von Molekülen

Absorptionsspektren



Elektronischer Übergang $S_0 \rightarrow S_2$
von Benzol:

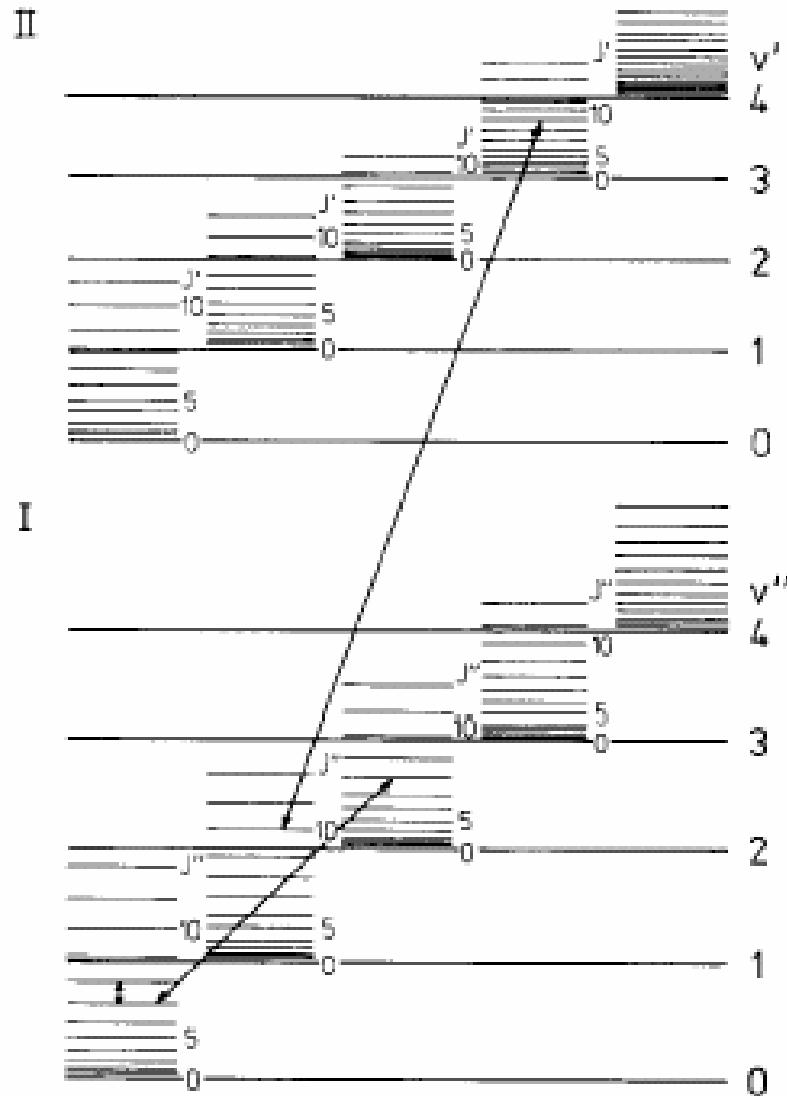
In der Gasphase:

- Rotations-Schwingungsstruktur

Im Kristall:

- Spektrale Verschiebung gegenüber dem Lösungsspektrum
- Zweite Progression von Schwingungsbändern:
Kristallsymmetrie beeinflusst die Symmetrie der Schwingungszustände

Energetische Niveaus in Moleküle



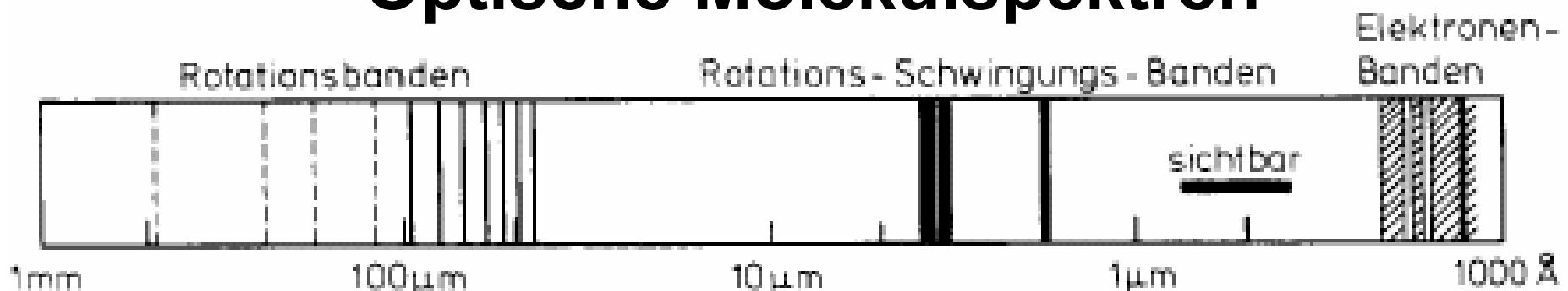
I und II: Elektronische Zustände

v : Quantenzahl der Schwingungsniveaus

J : Quantenzahl der Rotationsniveaus

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Optische Molekülspektren



Beispiel: HCl

Rotationsspektren:

- Übergänge zwischen den Rotationsniveaus eines gegebenen Schwingungsniveaus
- Mikrowellen, Ferninfrarot

Rotationsschwingungsspektren:

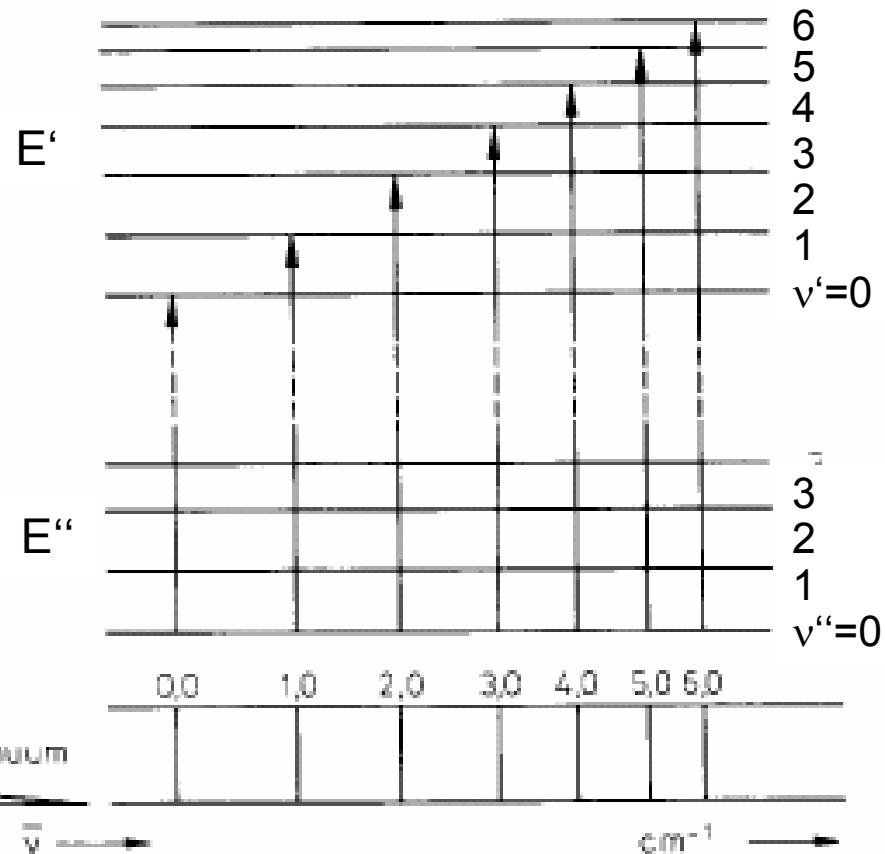
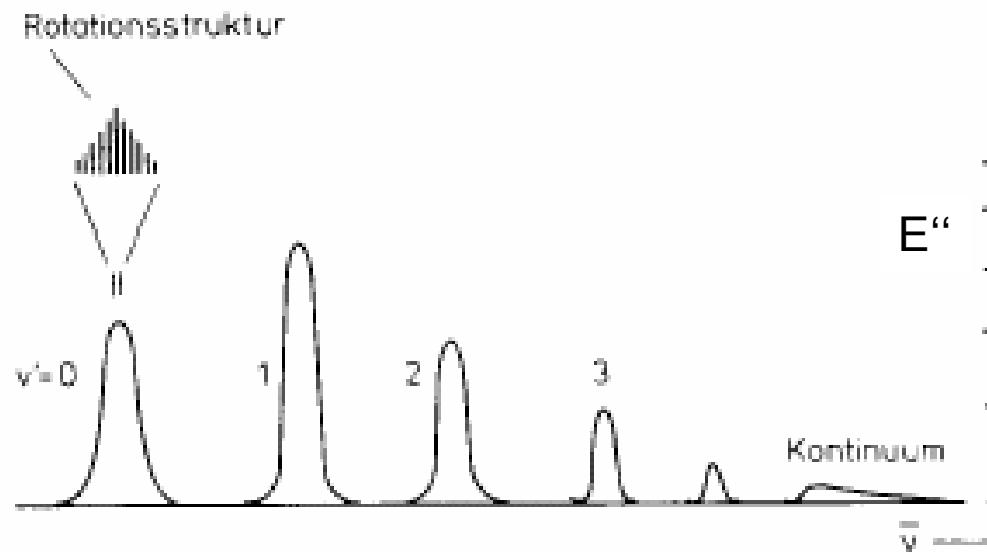
- Übergänge zwischen den Rotationsniveaus eines bestimmten Schwingungsniveaus zu den Rotationsniveaus eines anderen Schwingungsniveaus im gleichen Elektronenzustand
- Infrarot

Elektronenspektren:

- Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen
- Sichtbar, UV, Röntgenstrahlen

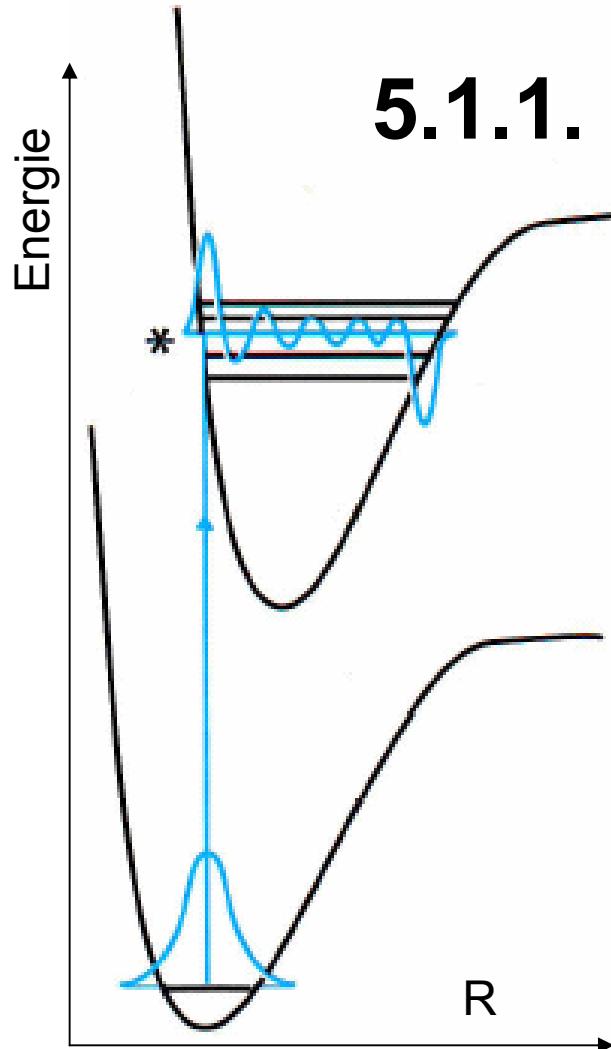
5.1. Lichtabsorption: Elektronische Banden

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$



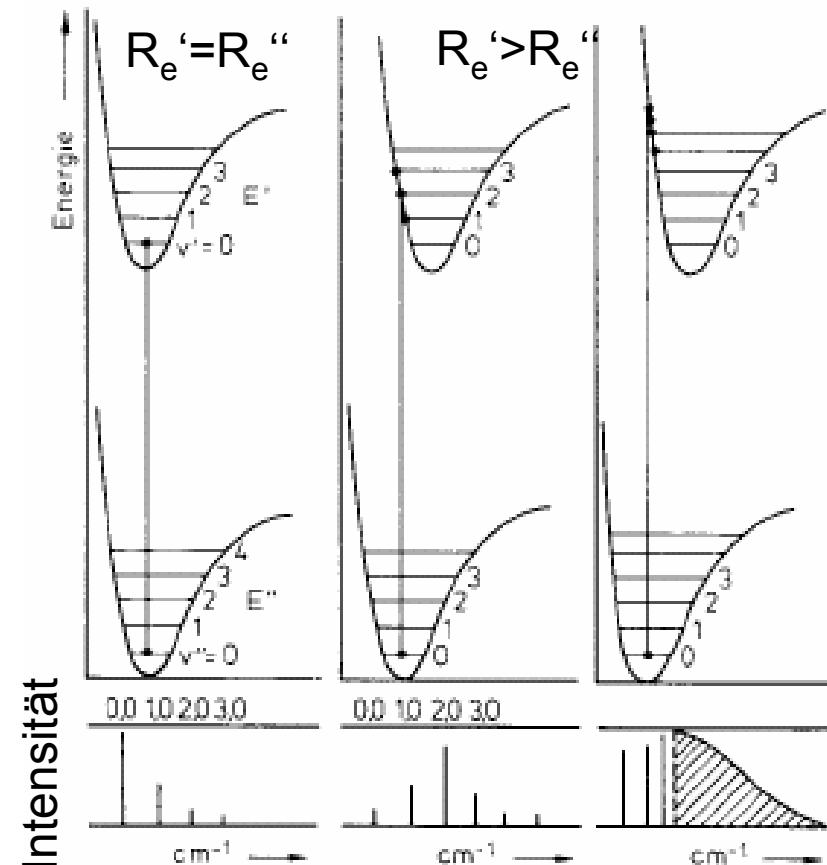
Intensität: bestimmt durch die Übergangsmatrixelemente und durch die Auswahlregeln:

$$\boxed{\Delta S = 0; \Delta \Lambda = 0; \pm 1; \\ g \leftrightarrow u; + \rightarrow +; - \rightarrow -}$$



5.1.1. Franck-Condon Prinzip

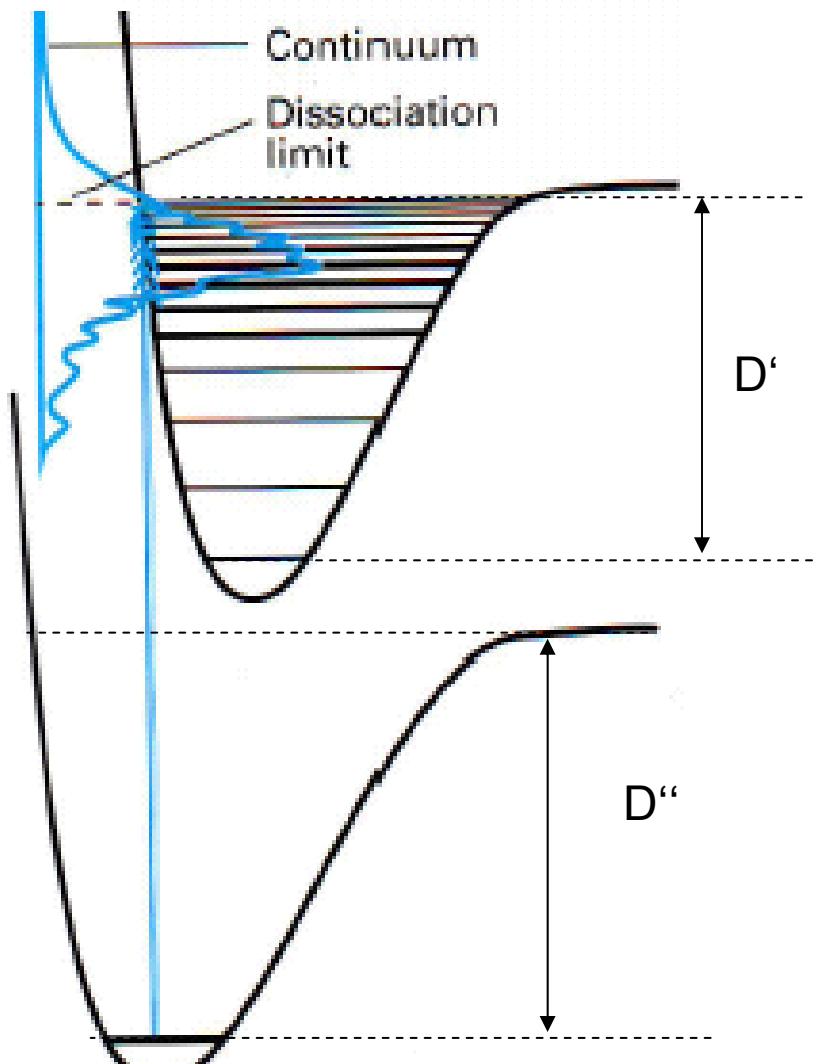
Elektronenübergänge erfolgen **senkrecht** unter Erhaltung des Kernabstandes R und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen den Bereichen der Wellenfunktion $\chi(R)$ in denen die Amplitude am größten ist.



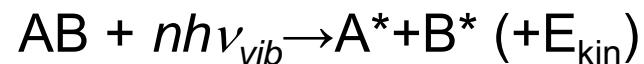
Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\int \chi_{v'}(R) \chi_{v''}(R) dV_{\text{Kerne}}$$

5.1.2. Photodissoziation

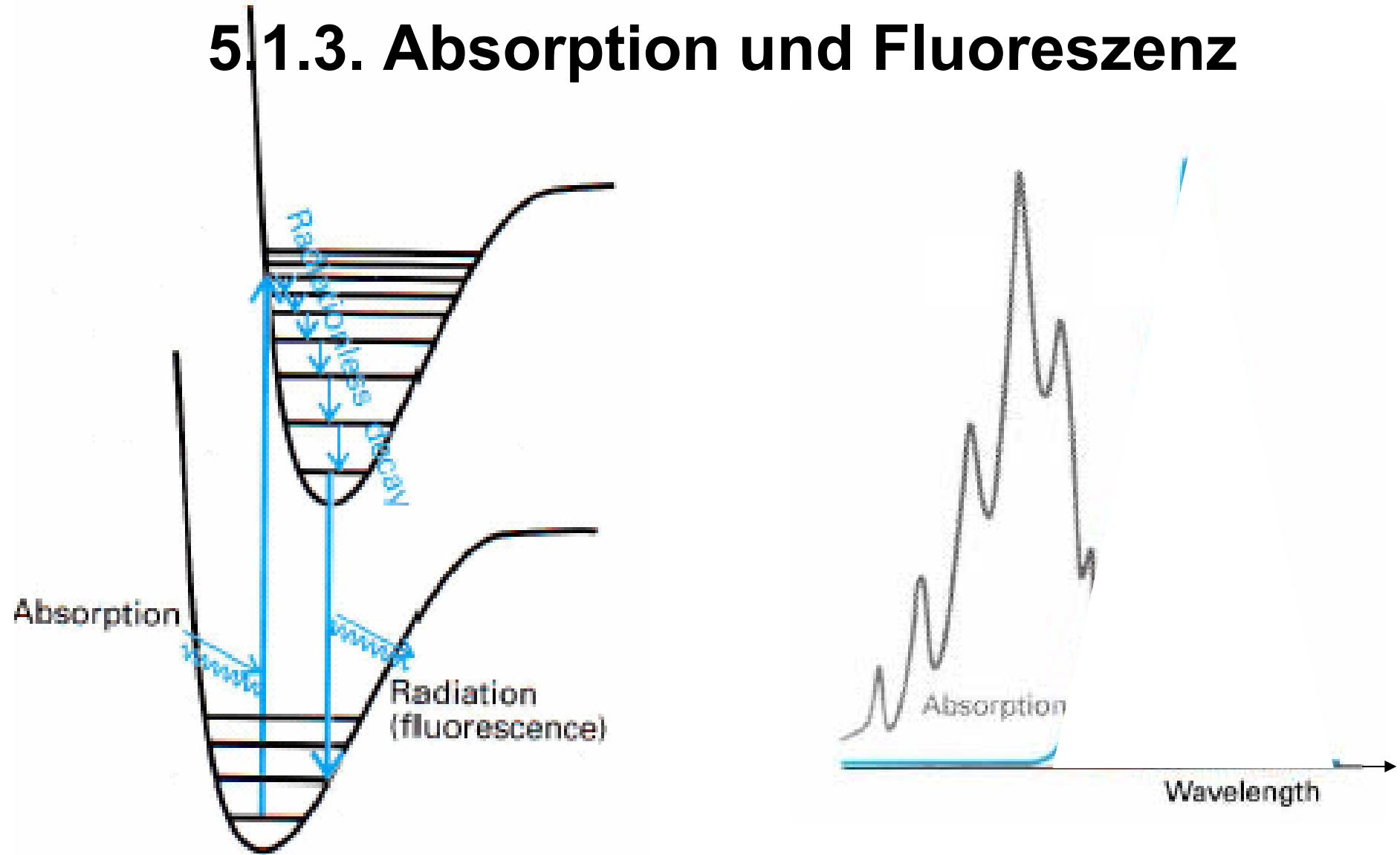


Direkte Photodissoziation durch Rotations-Schwingungs-Anregung nur durch Mehrquantenabsorption unter großen Photonенfluss möglich!
z.B. mit Hilfe CO_2 Laser



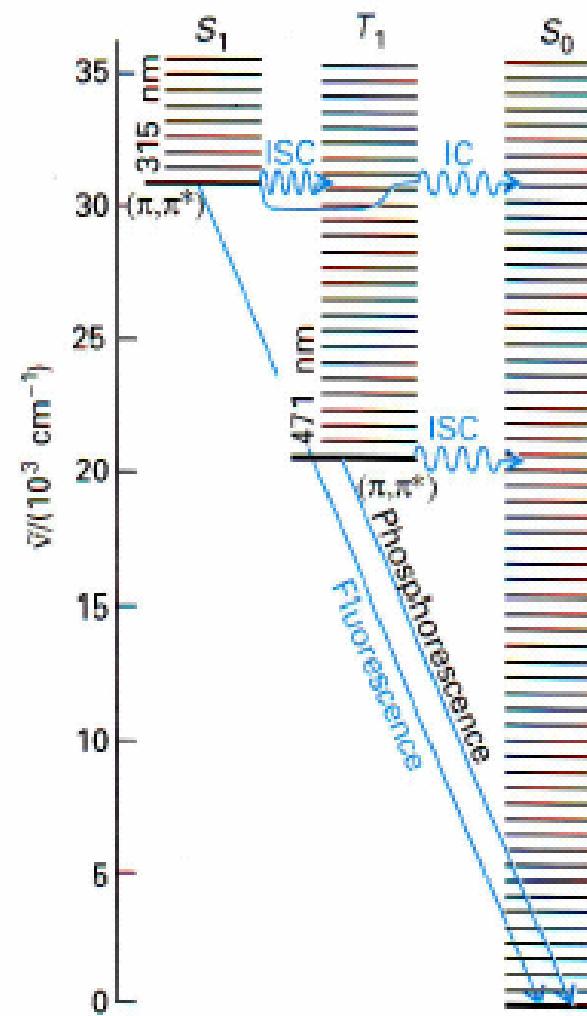
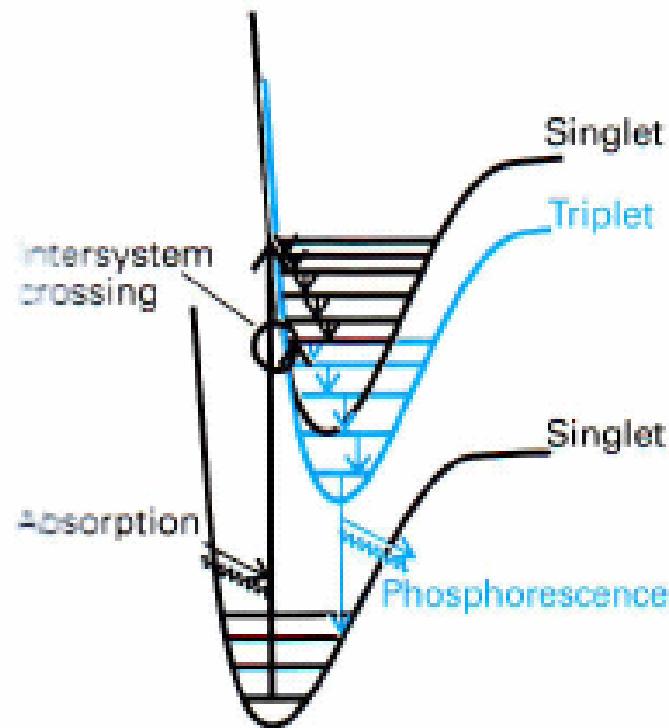
Photodissoziation durch eine elektronische Anregung viel wahrscheinlicher!

5.1.3. Absorption und Fluoreszenz

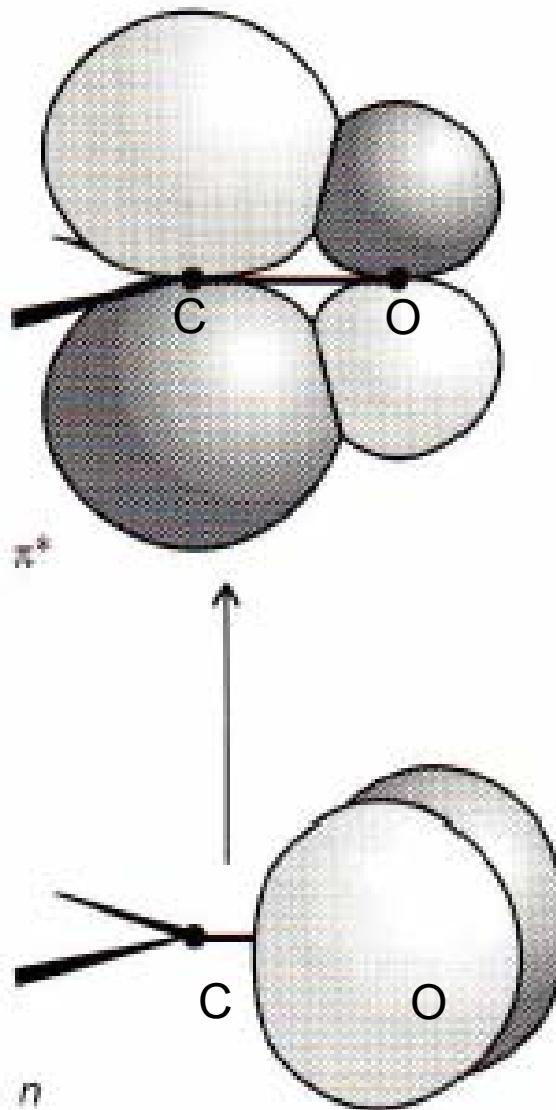


Absorptionsspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Anregungszustandes
Fluoreszenzspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustandes

Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz



5.1.4. Elektronische Spektren größerer Moleküle: Chromophore

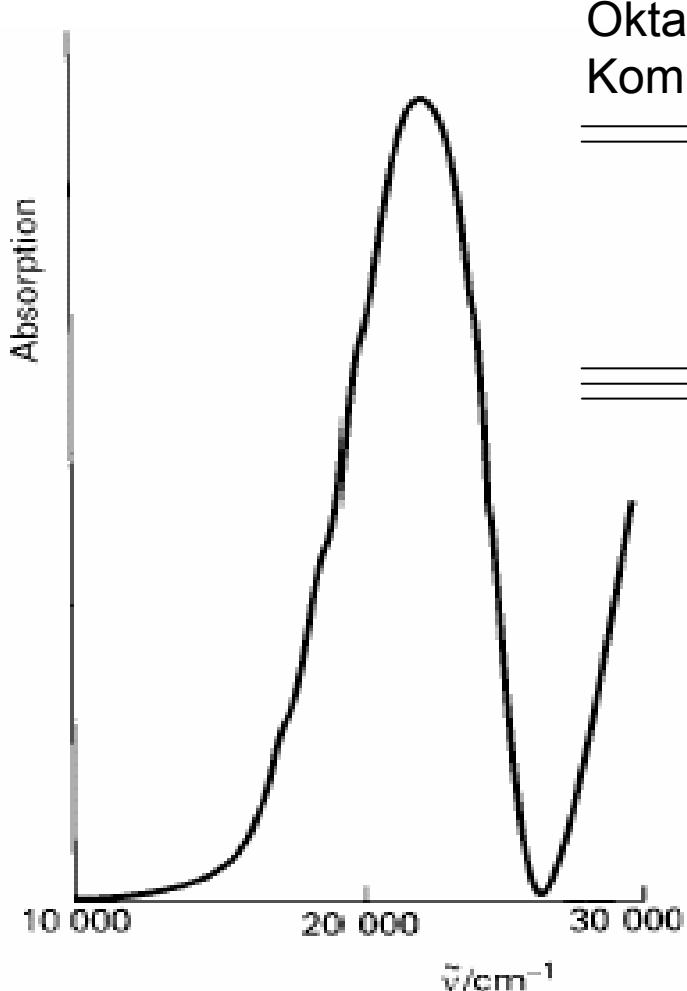


Absorption durch **nicht-bindende Elektronen**, die zu einer lokalisierten Gruppe im Molekül gehören

Beispiel: Carbonyl - Gruppe

Ein Elektron von O wird in ein leeres Orbital der C=O Bindung angeregt
⇒ Absorption bei ~ 290 nm (4.3 eV)

Elektronische Spektren größerer Moleküle: $d \rightarrow d$ Übergang



$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ in Lösung

Die energetische Entartung der d-Orbitale wird im Metall-Komplexe der d-Gruppe aufgehoben

Δ_O - Ligandenfeldaufspaltungs-Parameter

Charakteristische Absorption:
 $\sim 500 \text{ nm (2.5 eV)}$

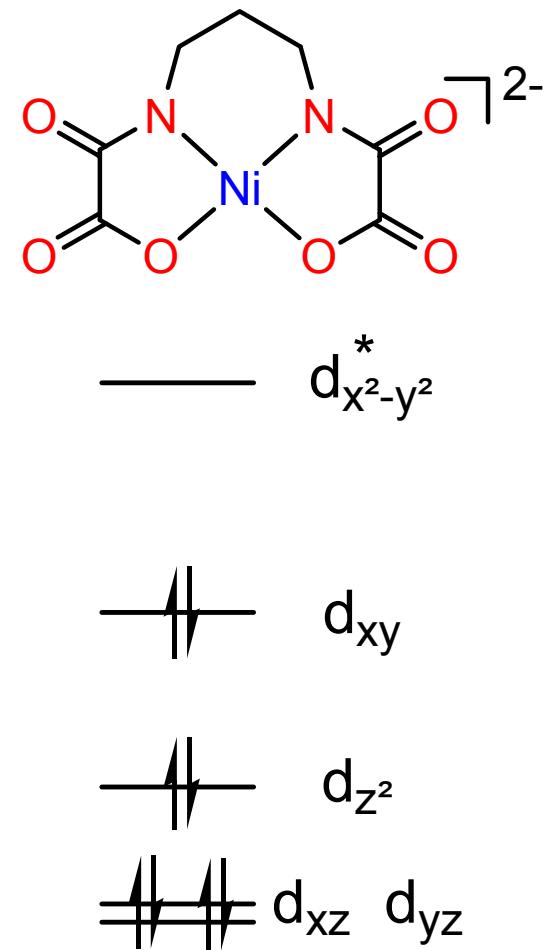
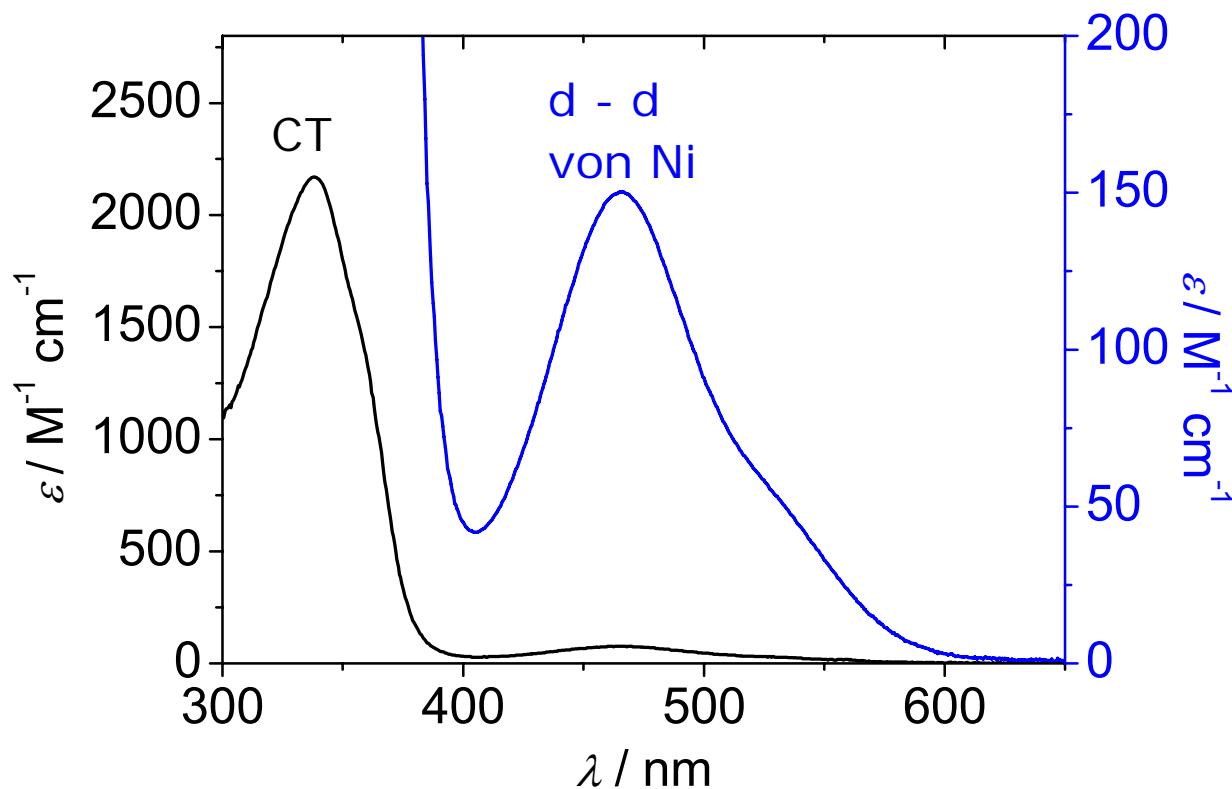
$g \leftrightarrow g$ Übergang nur möglich wenn das Inversionszentrum durch eine asymmetrische Schwingung aufgehoben wird!

↔Vibronischer Übergang

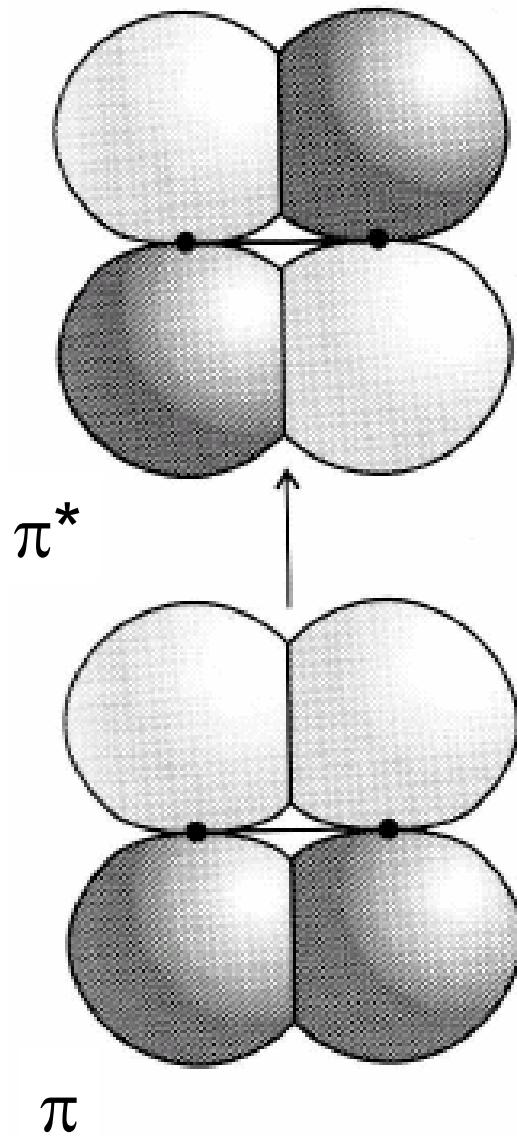
$d \rightarrow d$ und Ladungs-Transfer- (CT-) Übergang

Absorption: ein Elektron wird vom Liganden zu einem d-Orbital des zentralen Atoms übertragen (Ligand zu Metall-Ladungs-Transfer = LMCT) oder umgekehrt (Metall zu Ligand-Ladungs-Transfer = MLCT)

- Großes Übergangsdipolmoment
- Starke Absorption



Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang



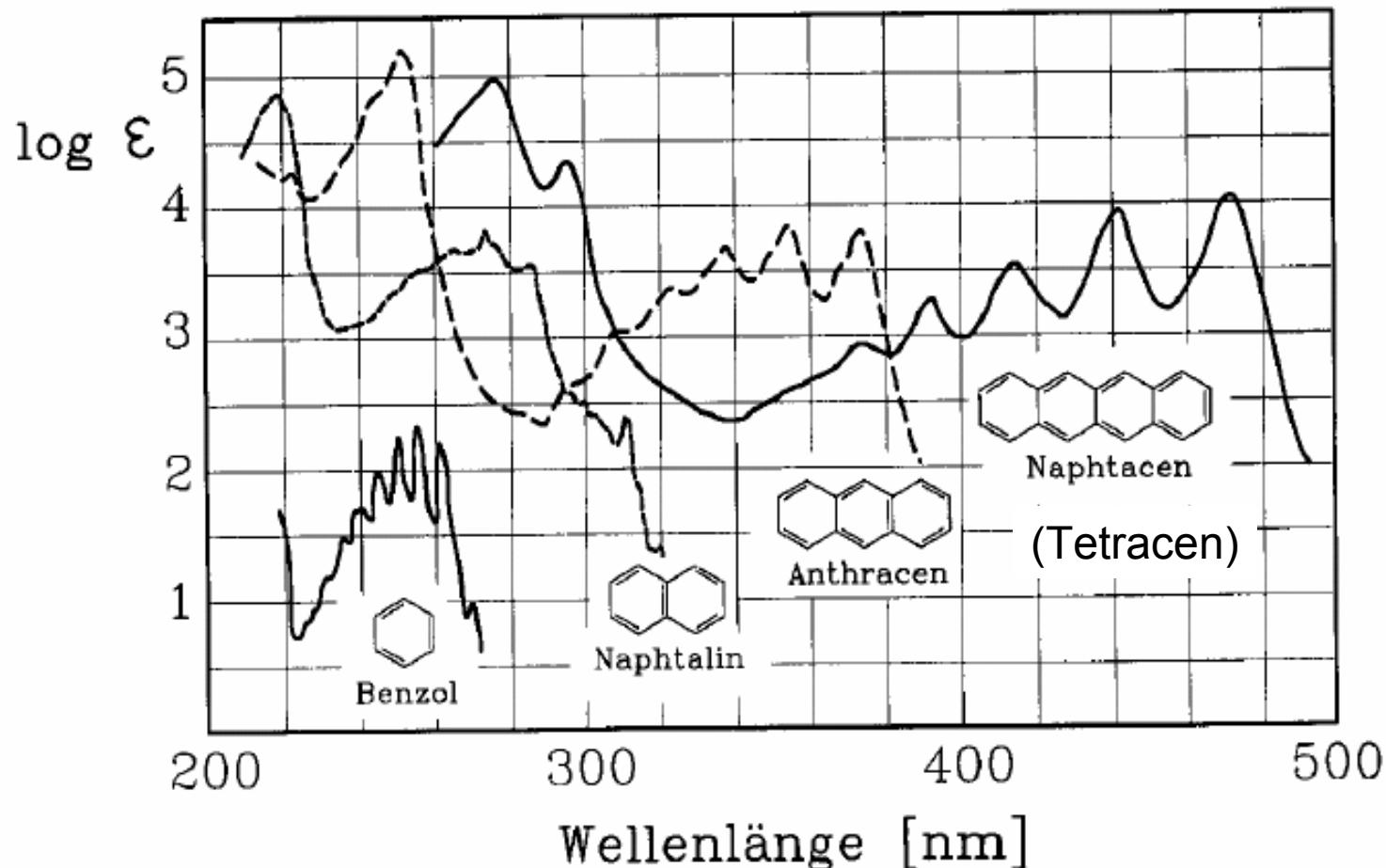
Absorption durch ein Elektron einer π -Bindung und Anregung des Elektrons in ein anti-bindendes π^* -Orbital

Charakteristische Absorption für C=C:
180 nm (7 eV)

Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang

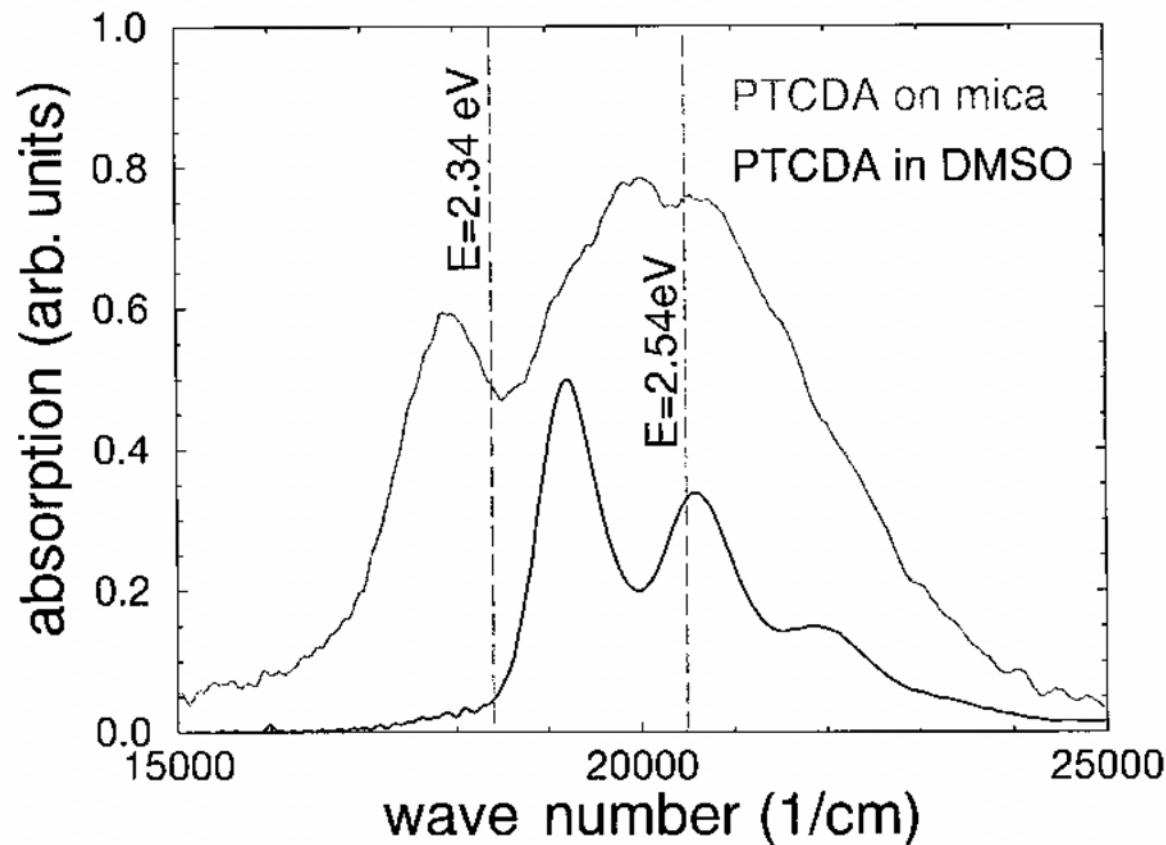
Absorption durch nicht-bindende aber über das ganze Molekül delokalisierte Elektronen

π^* : tiefste elektronische Anregungen **aromatischer Molekülen**

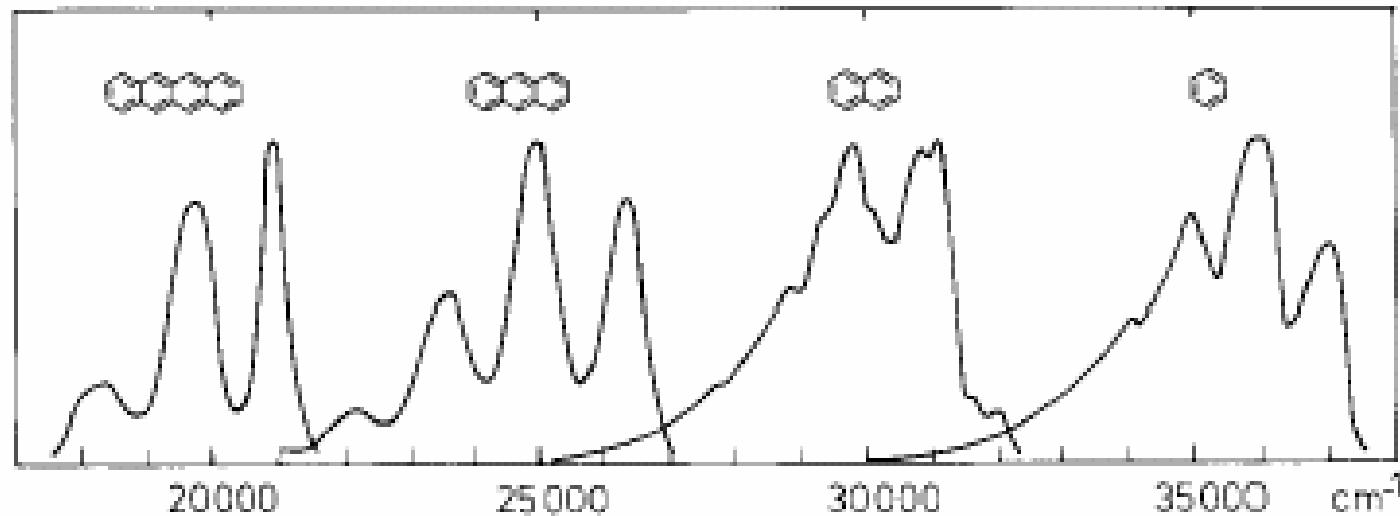


Elektronische Spektren größerer Moleküle: Kristallochromie

- Rot-Verschiebung der Absorptionsbanden in Kristallen im Vergleich zu den Banden in Lösung durch intermolekulare Wechselwirkung

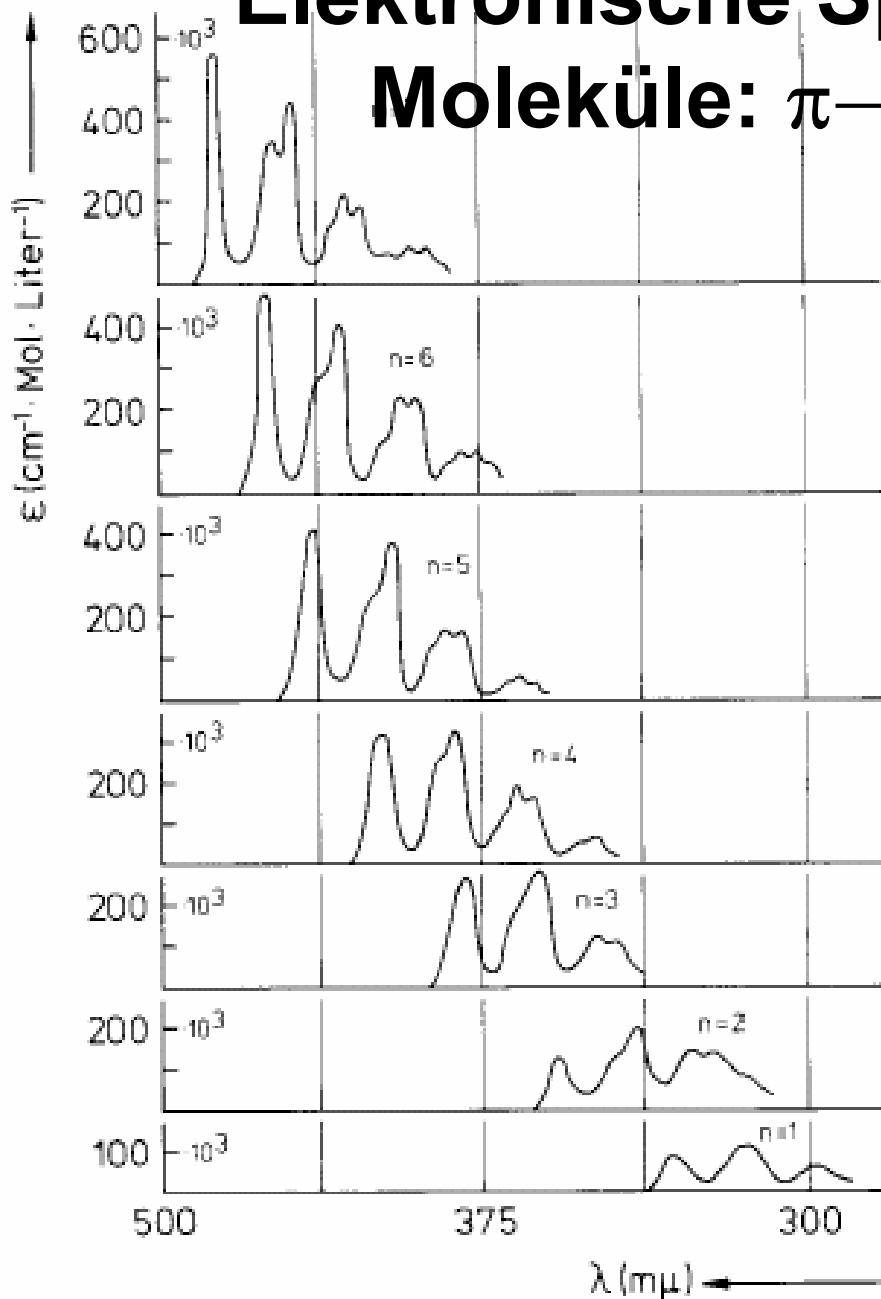


Elektronische Spektren größerer Moleküle: Fluoreszenz



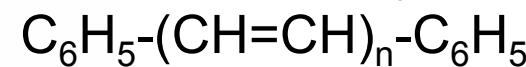
Spektrale Verschiebung mit zunehmender Ausdehnung des π -Elektronensystems

Elektronische Spektren größerer Moleküle: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang



Konjugierte Ketten:

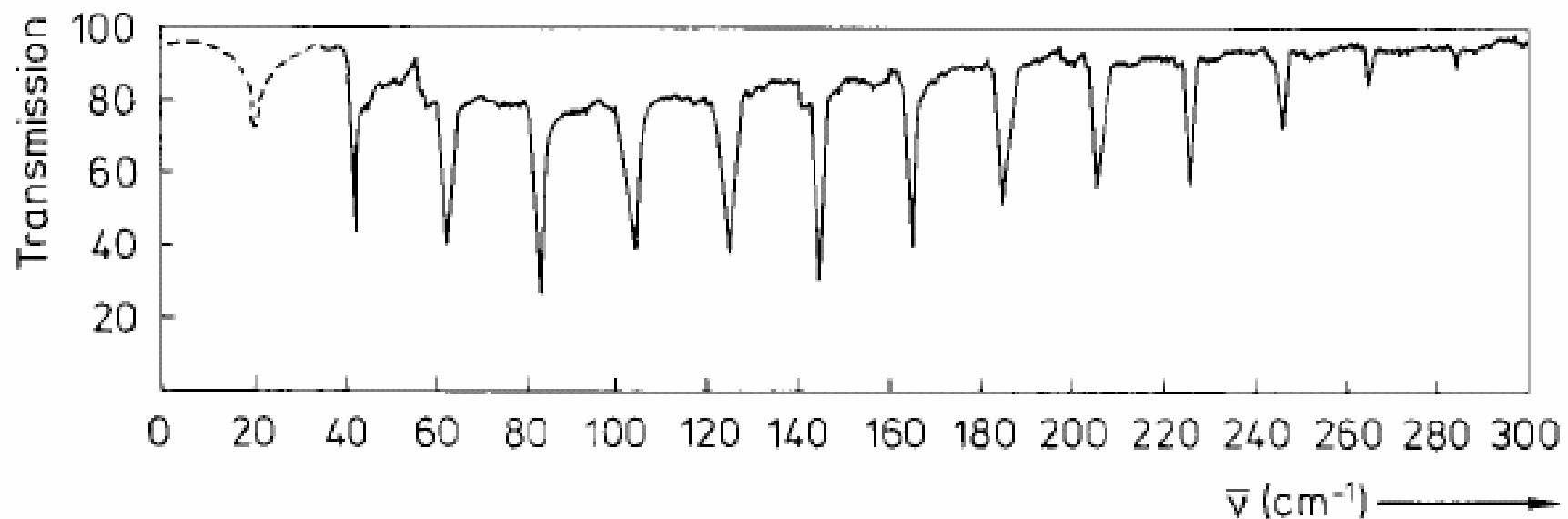
z. B. lineare Polyene



- Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Konjugationszahl

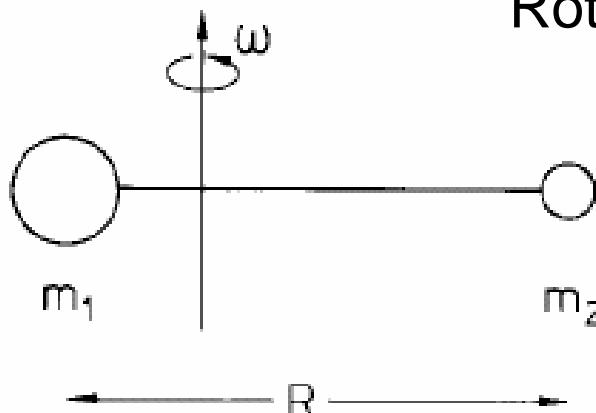
5.2. Rotationsspektren

Beispiel: HCl in Gasphase



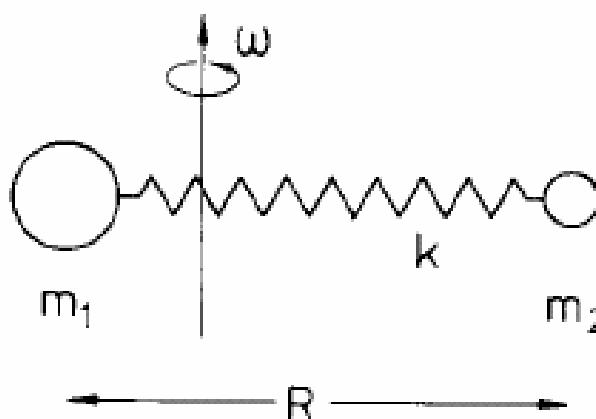
5.2.1. Starrer Rotator

Rotationsenergie eines klassischen starren Rotators:



$$E_{rot} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2$$

Θ - das Trägheitsmoment um die Rotationsachse senkrecht zur Verbindungslien der beiden Massen m_1, m_2
 ω - die Winkelgeschwindigkeit



$$\Theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = m_r R^2$$

$$R = R_1 + R_2$$

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Reduzierte Masse}$$

$$L = |\vec{L}| = \Theta \omega \quad \text{Drehimpuls}$$

Wenn $L = |\vec{L}| = n\hbar$ $\Rightarrow \omega_{n=1} = \frac{L}{\Theta} = \frac{\hbar}{m_r R^2}$ $\Rightarrow v_{n=1} = 6 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$
 $n = 0, 1, 2, \dots$ $\Rightarrow \lambda = 0.47 \text{ mm}$

Bei der Rotation ist es üblich, die Quantenzahl nicht n sondern J zu nennen

mit $L = |\vec{L}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ $J = 0, 1, 2, \dots$

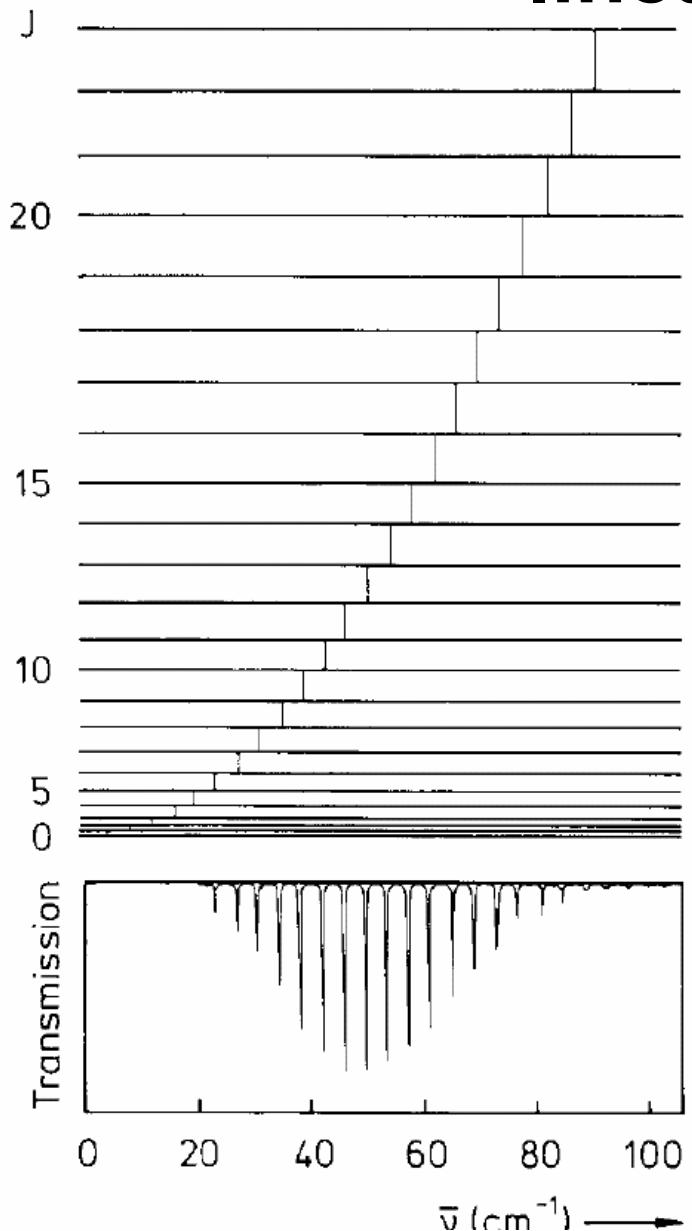
$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad \text{Energie-Eigenwerte}$$

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) \quad \text{Termwerte: werden in cm}^{-1} \text{ gemessen}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} [cm^{-1}] \quad \begin{aligned} &\text{Rotationskonstante} \\ &\text{- ihre Messung liefert Informationen über Aufbau} \\ &\text{und Struktur des untersuchten Moleküls} \end{aligned}$$

Zu jeder Funktion mit der Quantenzahl J gehören $2J+1$ Funktionen mit der „magnetischen“ Quantenzahl $M=J, J-1, \dots, -J$.
 M - misst die Komponente des Drehimpulses bezüglich einer Vorzugsrichtung.

Energieniveau-Schema eines starren linearen Rotators



Auswahlregel für optische Übergänge:

1. Nur polare Moleküle haben ein spektroskopisch beobachtbares Rotationsspektrum
 2. $\Delta J = \pm 1$

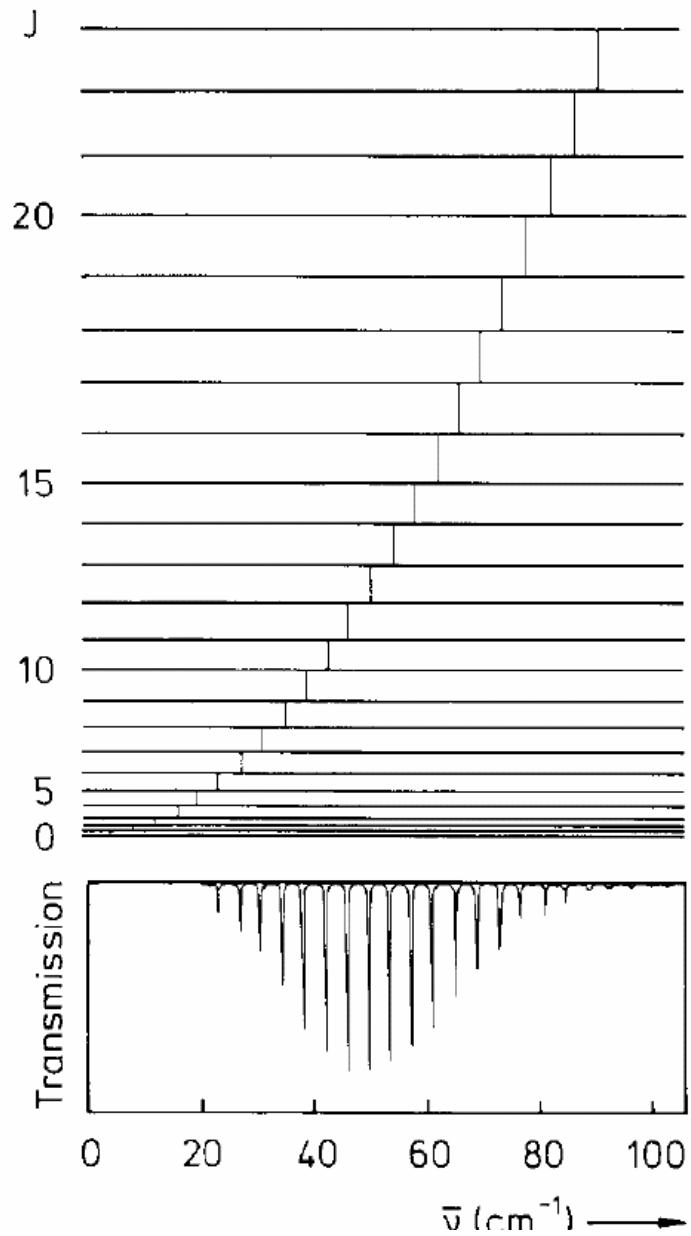
Bedingung für die optische Absorption:
 $h\nu = E_{J+1} - E_J$

Wellenzahlen der Rotationslinien:

$$\bar{v}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) \quad [cm^{-1}]$$

Beispiel: $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$:

$$2B = 20.79 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow R_e = 1.3 \text{ \AA}$$



Das Intensitätsverhältnis der Linien im Absorptionsspektrum ist dem Verhältnis der Besetzungszahlen proportional:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{(E_J - E_0)}{k_B T}}$$

$$= (2J + 1) e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{k_B T}}$$

Entartungsgrad

Thermische Besetzung

5.2.2. Der nicht-starre Rotator

- Gleichgewicht zwischen der das Molekül dehnenden Zentrifugalkraft und der elastischen Bindungskraft

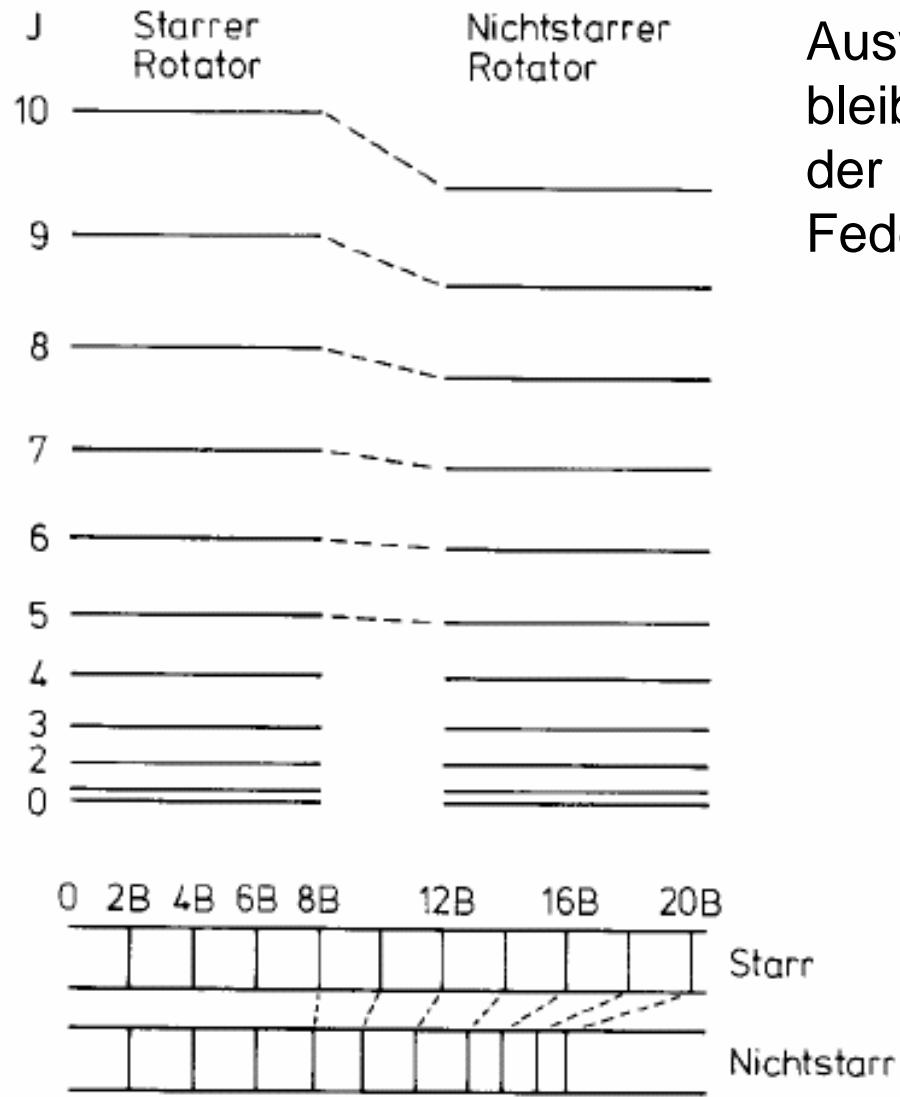
$$m_r R \omega^2 = k(R - R_e)$$

Termwerte: $F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$ $[cm^{-1}]$
Dehnungsterm

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi k c \Theta^2 R_e^2} [cm^{-1}]$$

Aus einer Messung von D kann man die Kraftkonstante der Bindung und die Frequenz bestimmen:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}} [cm^{-1}]$$



Auswahlregeln für optische Übergänge:
bleiben unverändert weil die Symmetrie
der Rotationszustände durch die
Federkraft nicht geändert wird

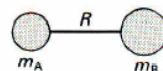
$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad [cm^{-1}]$$

Tabelle 9.2. Vergleich experimenteller und berechneter Werte für Rotationslinien von HCl, in cm^{-1}

$J \rightarrow J + 1$	experimentell	berechnet für		
		starren	nicht starren	Rotator
0 – 1	20,79	20,79	20,79	(nach (9.24))
3 – 4	83,03	83,16	83,06	und (9.27),
6 – 7	145,03	145,53	144,98	mit $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$
9 – 10	206,38	207,90	206,30	und $4D = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$)

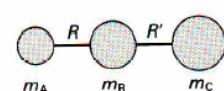
Table 16.1 Moments of inertia†

1. Diatomics

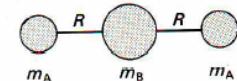


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Linear rotors

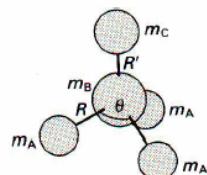


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



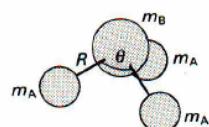
$$I = 2m_A R^2$$

3. Symmetric rotors



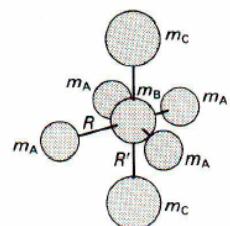
$$I_{\parallel} = 2m_A R^2(1 - \cos \theta)$$

$$I_{\perp} = m_A R^2(1 - \cos \theta) + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2(1 + 2 \cos \theta) + \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R \frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta) \}$$



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2(1 - \cos \theta)$$

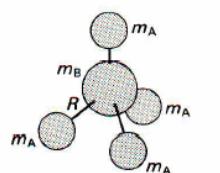
$$I_{\perp} = m_A R^2(1 - \cos \theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2(1 + 2 \cos \theta)$$



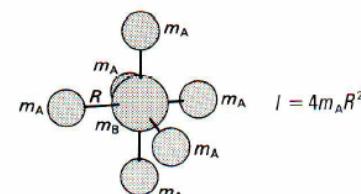
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

Mehratomige Moleküle: Trägheitsmomente

† In each case m is the total mass of the molecule.