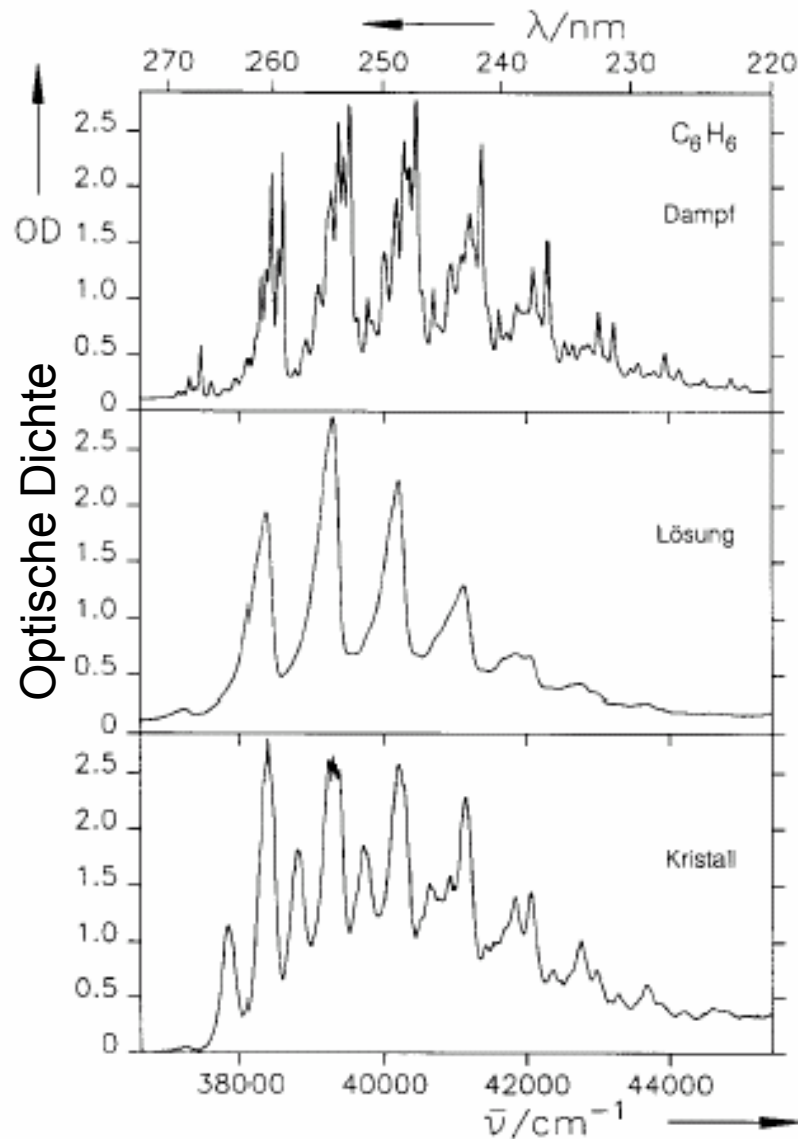


Bitte beachten:  
Folie 1-17 befinden sich  
bereits in dem Skript VL06

## 5. Elektronen- und Rotations- Spektren von Molekülen

# Absorptionsspektren



Elektronischer Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$   
von Benzol:

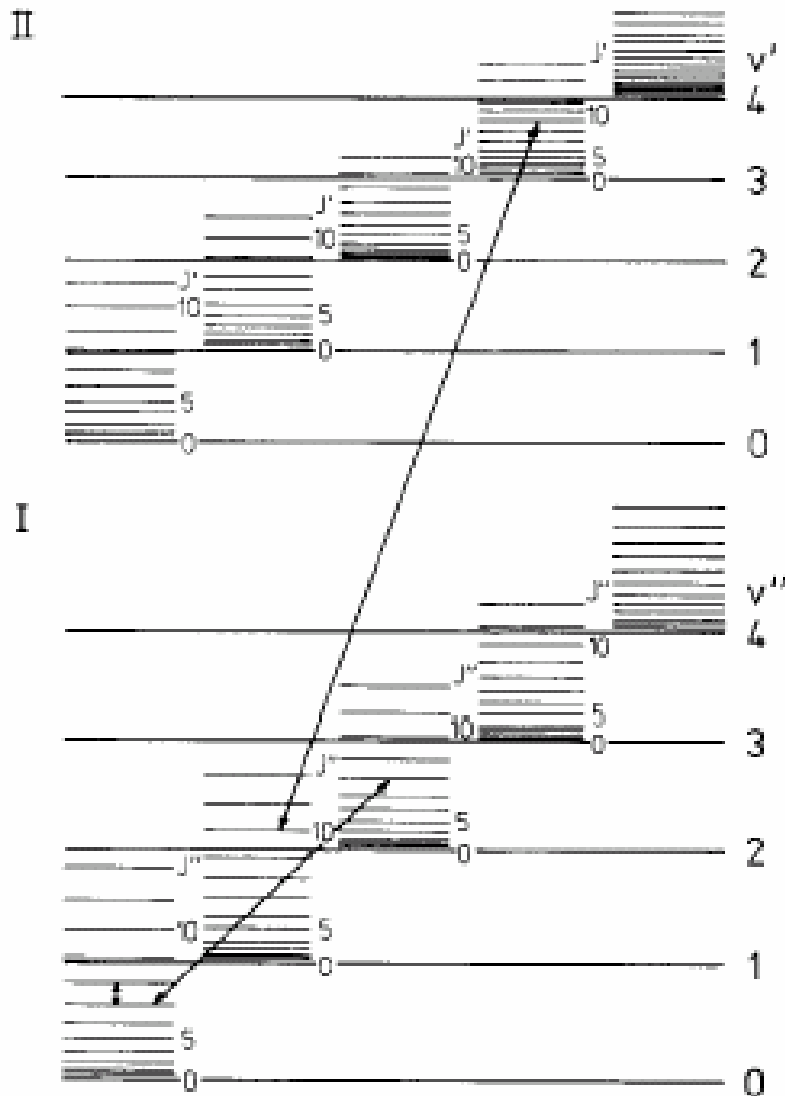
In der Gasphase:

- Rotations-Schwingungsstruktur

Im Kristall:

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

# Energetische Niveaus in Moleküle



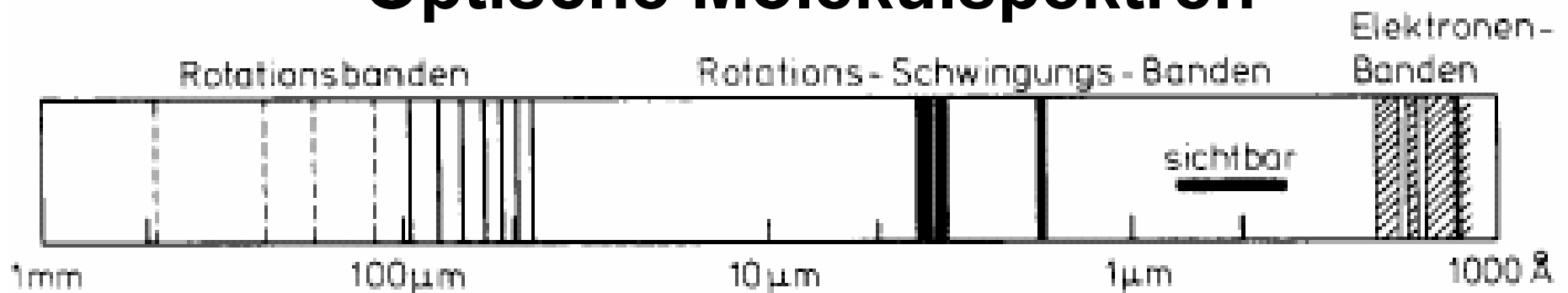
I und II: Elektronische Zustände

$v$ : 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:

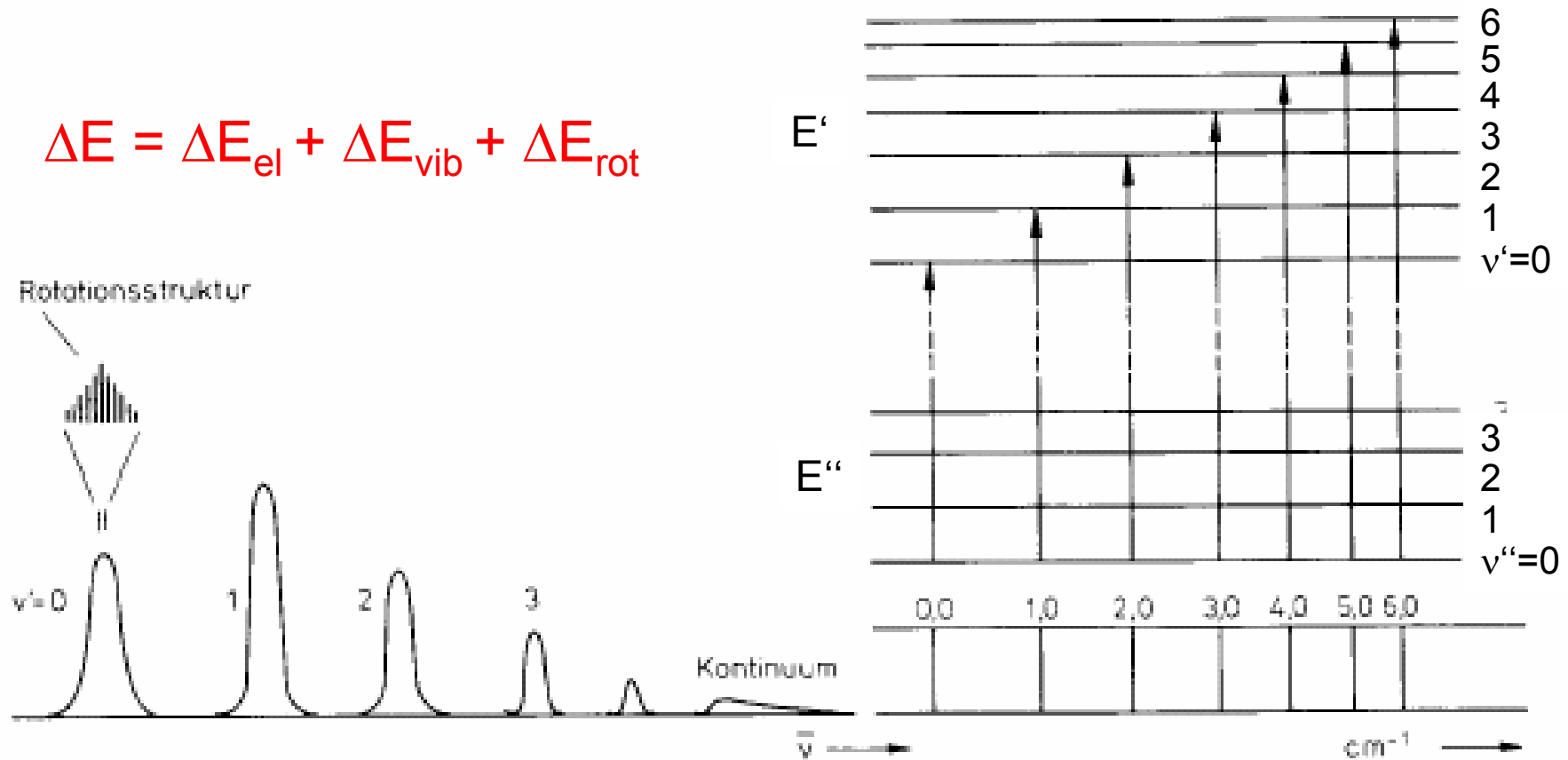
- Übergänge zwischen den Rotationsniveaus eines bestimmten Schwingungsniveaus zu den Rotationsniveaus eines anderen Schwingungsniveaus im gleichen Elektronenzustand
- Infrarot

## Elektronenspektren:

- Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen
- Sichtbar, UV, Röntgenstrahlen

# 5.1. Lichtabsorption: Elektronische Banden

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

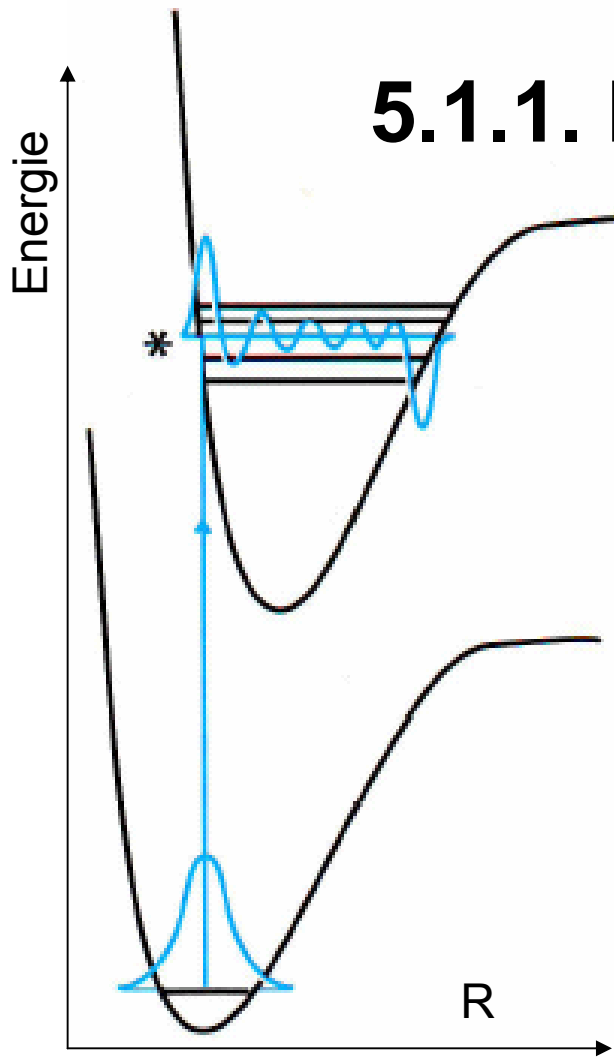


Intensität: bestimmt durch die Übergangsmatrixelemente und durch die Auswahlregeln:

$$\Delta S = 0; \Delta \Lambda = 0; \pm 1;$$

$$g \leftrightarrow u; + \rightarrow +; - \rightarrow -$$

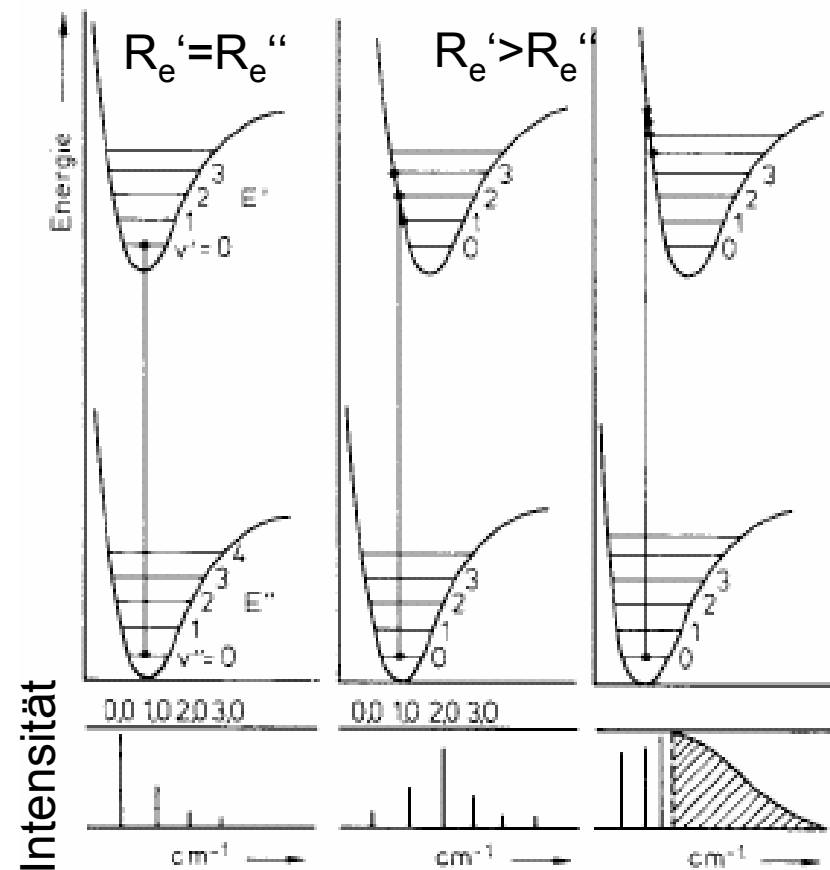
## 5.1.1. Franck-Condon Prinzip



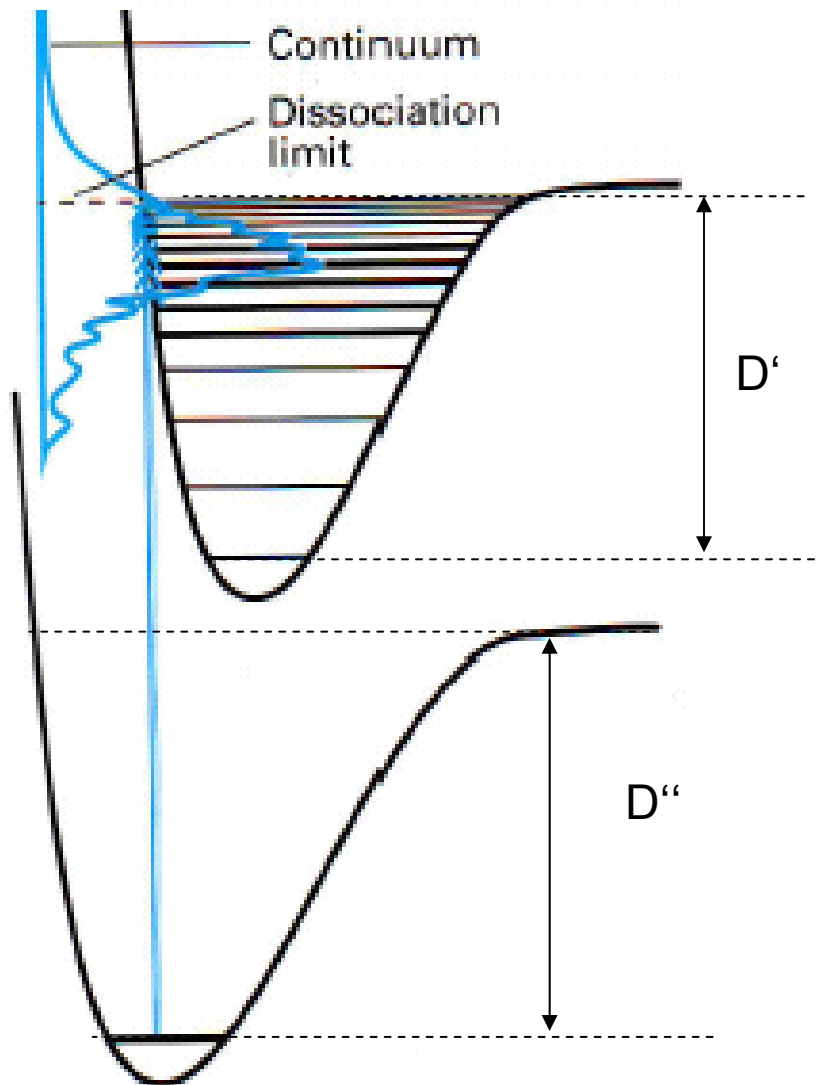
Elektronenübergänge erfolgen **senkrecht** unter Erhaltung des Kernabstandes  $R$  und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen den Bereichen der Wellenfunktion  $\chi(R)$  in denen die Amplitude am größten ist.

Übergangswahrscheinlichkeit:

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

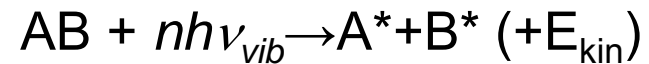


## 5.1.2. Photodissoziation



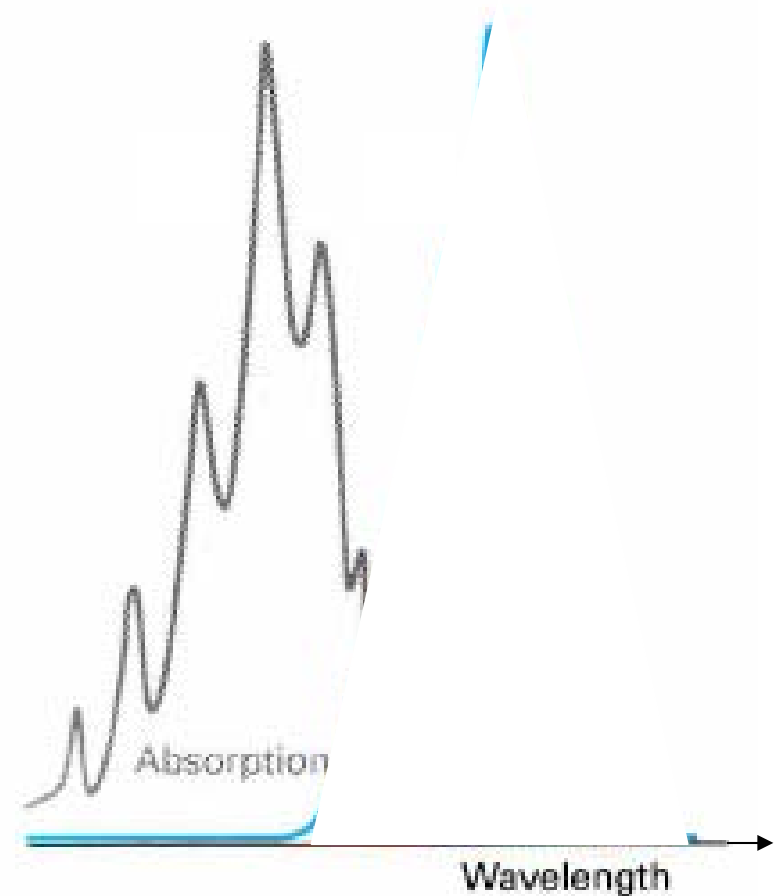
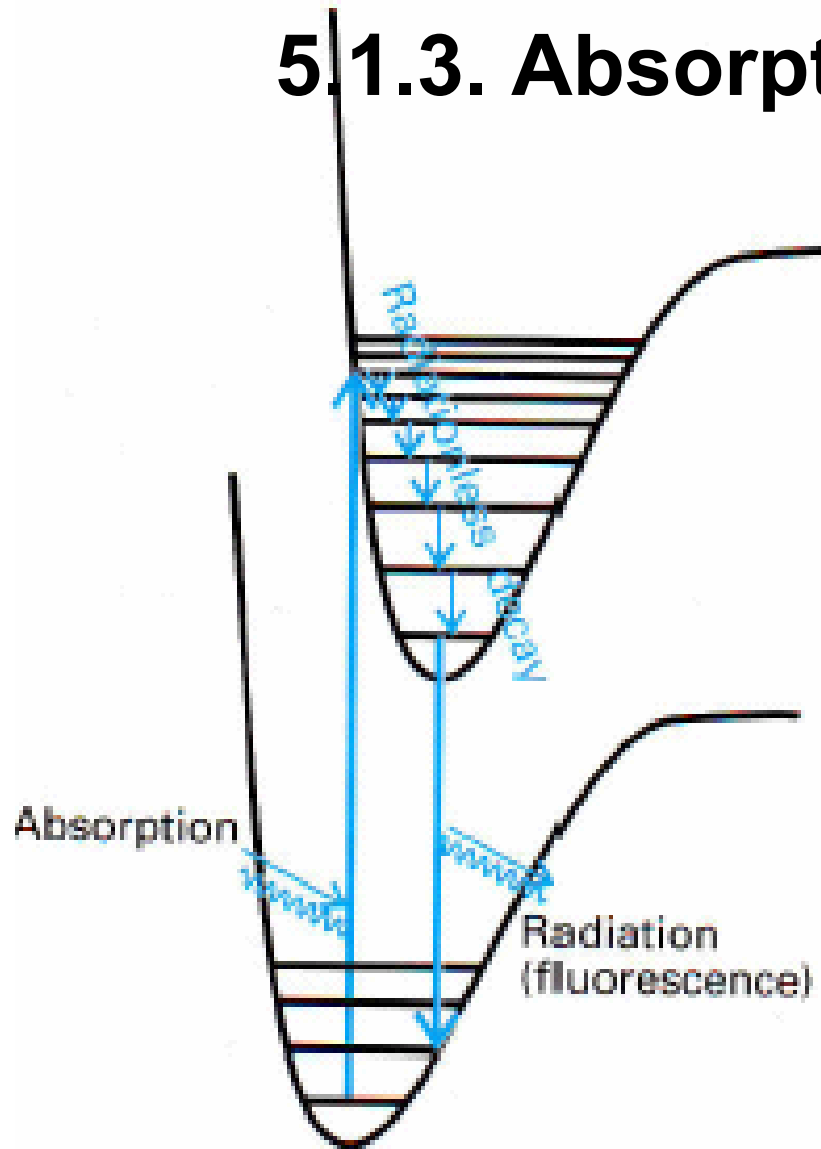
Direkte Photodissoziation durch Rotations-Schwingungs-Anregung nur durch Mehrquantenabsorption unter großen Photonenfluss möglich!

z.B. mit Hilfe CO<sub>2</sub> Laser



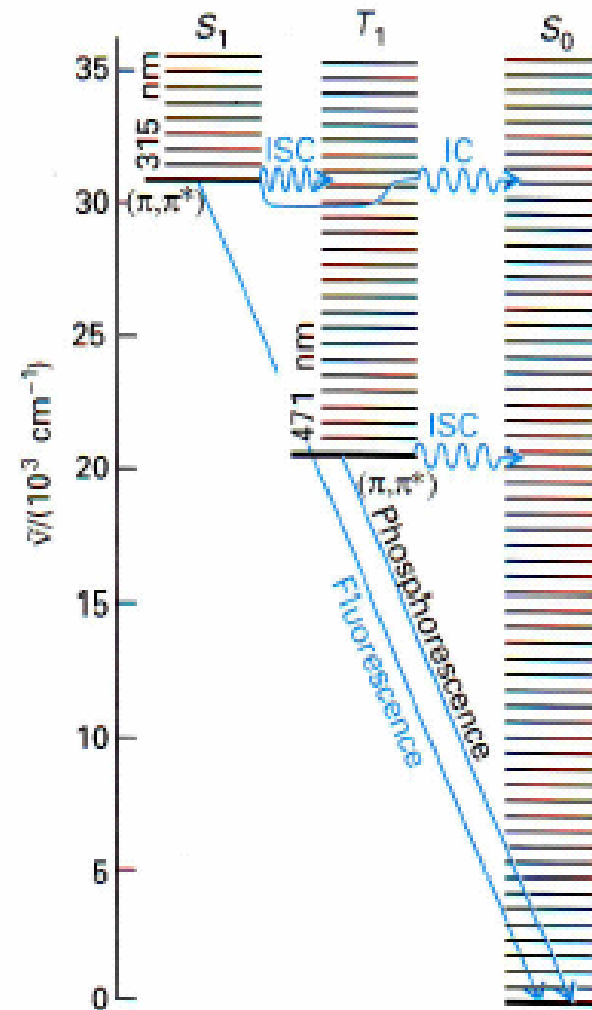
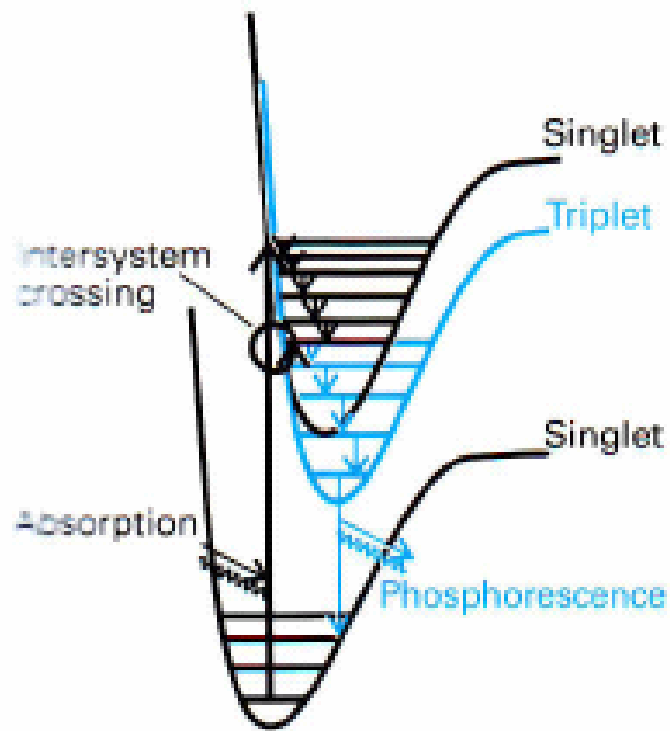
Photodissoziation durch eine elektronische Anregung viel wahrscheinlicher!

## 5.1.3. Absorption und Fluoreszenz

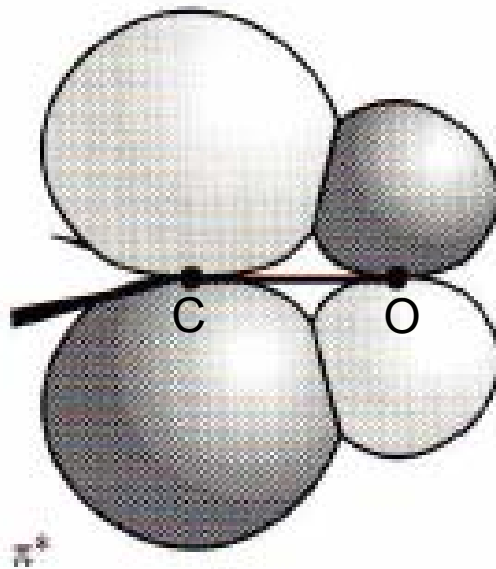


Absorptionsspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Anregungszustandes  
Fluoreszenzspektrum: Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustandes

# Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz



## 5.1.4. Elektronische Spektren größerer Moleküle: Chromophore

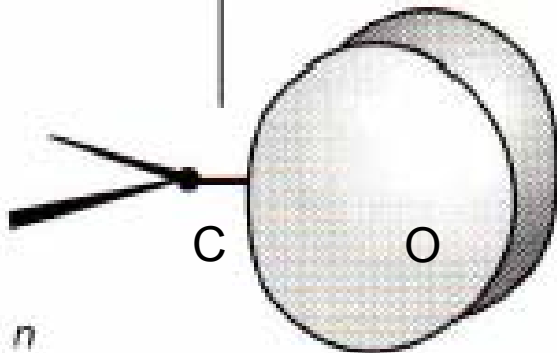


Absorption durch **nicht-bindende Elektronen**, die zu einer lokalisierten Gruppe im Molekül gehören

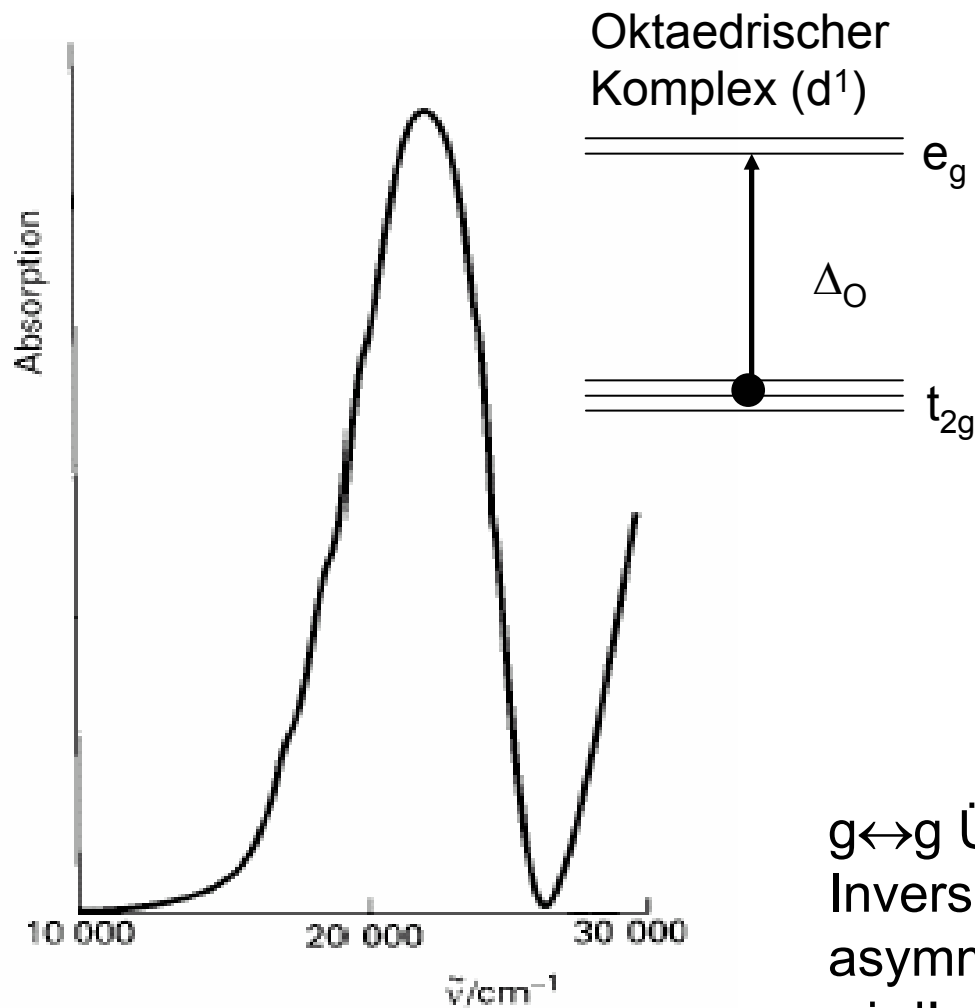
Beispiel: Carbonyl - Gruppe

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

$\Delta_O$ - Ligandenfeldaufspaltungs-Parameter

Charakteristische Absorption:  
~500 nm (2.5 eV)

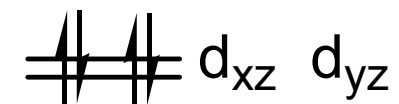
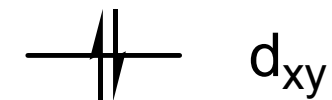
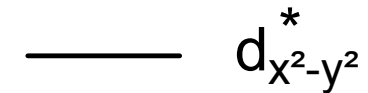
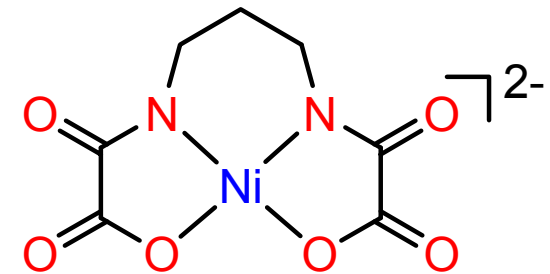
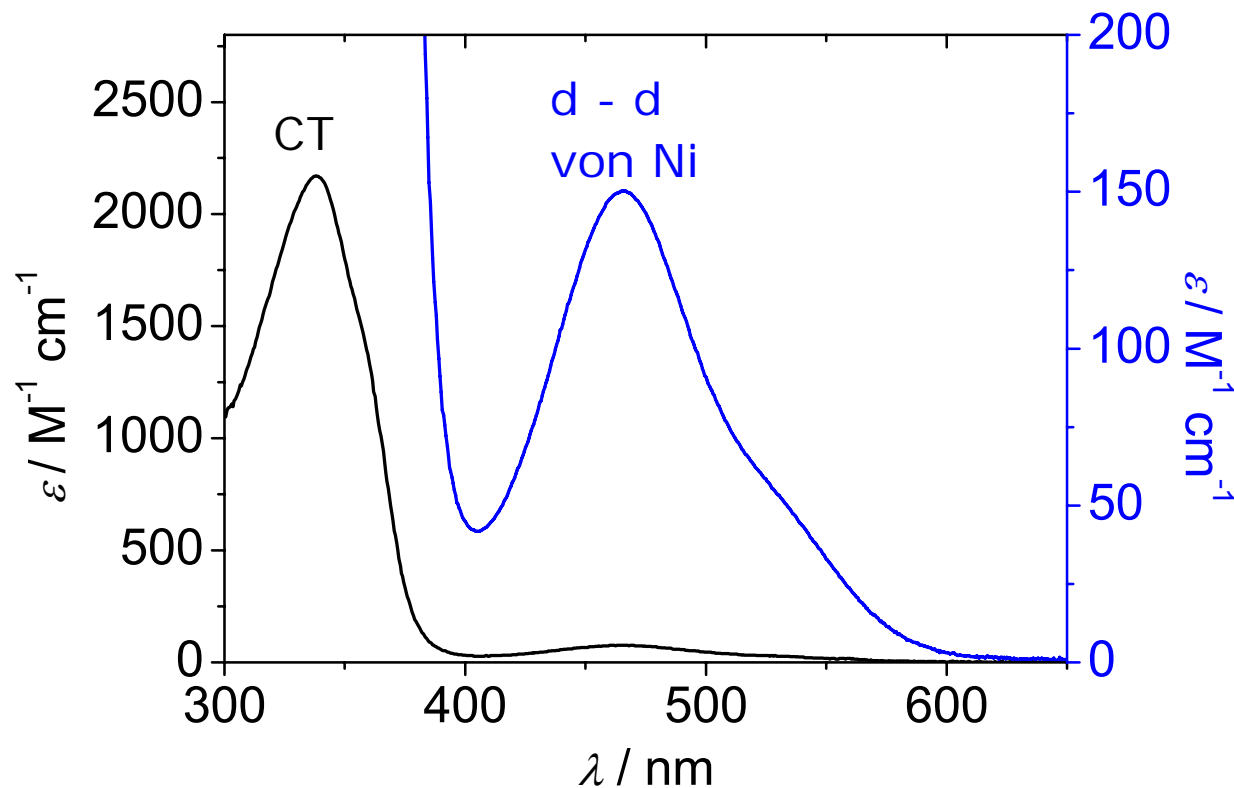
$g \leftrightarrow g$  Übergang nur möglich wenn das Inversionszentrum durch eine asymmetrische Schwingung aufgehoben wird!

$\Leftrightarrow$  **Vibronischer Übergang**

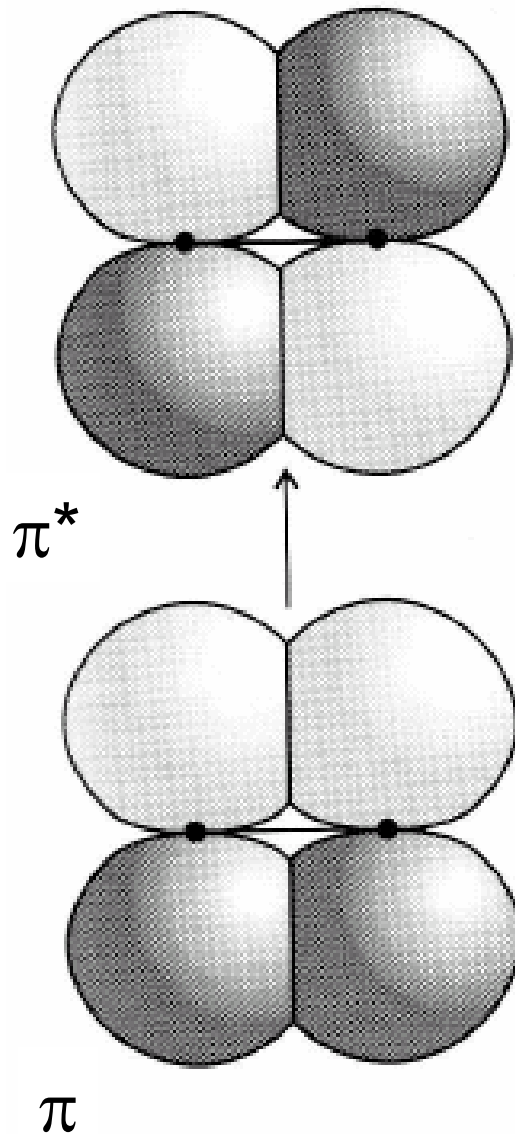
# d→d und Ladungs-Transfer- (CT-) Übergang

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



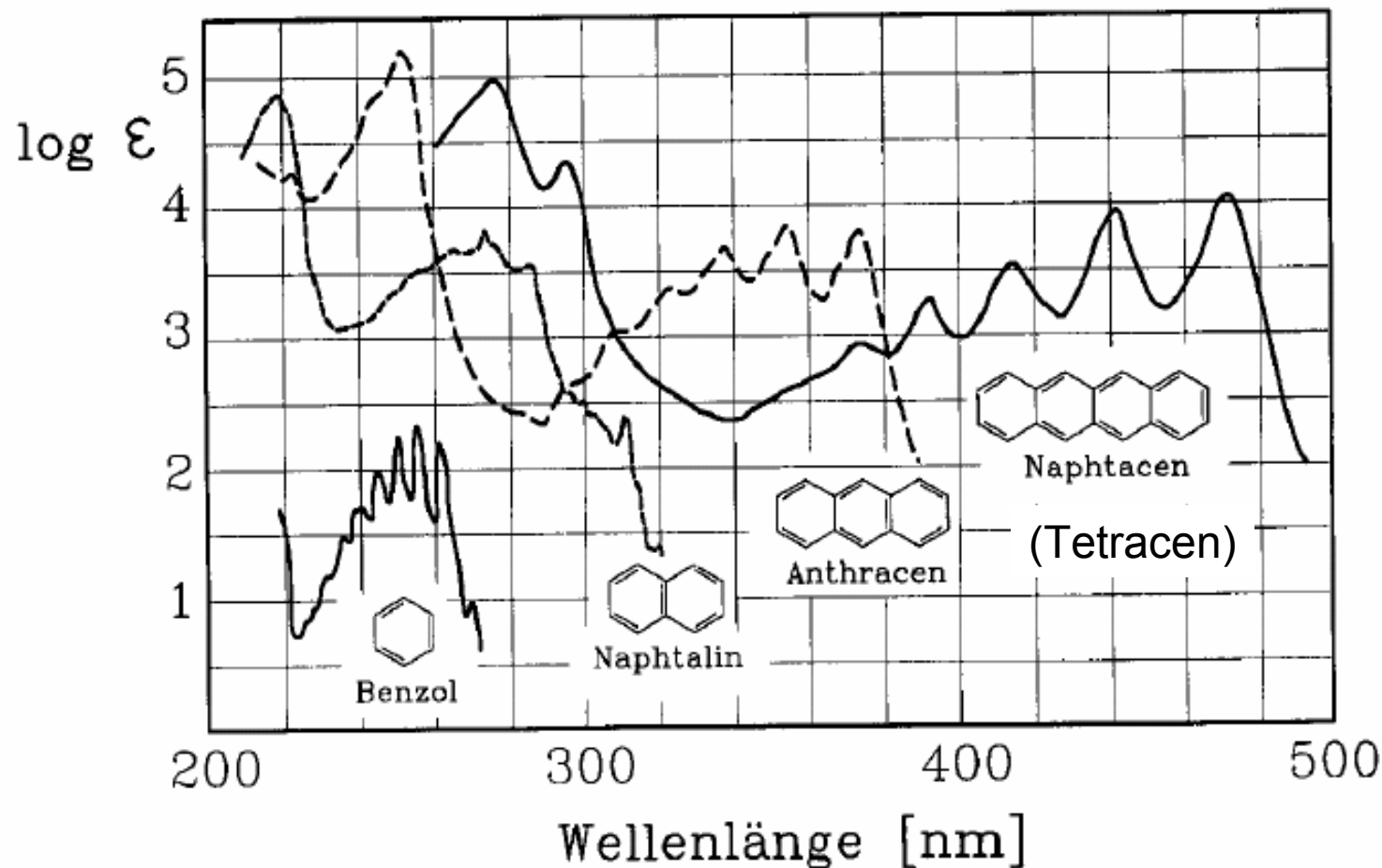
Absorption durch ein Elektron einer  $\pi$ -Bindung und Anregung des Elektrons in ein anti-bindendes  $\pi^*$ -Orbital

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

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

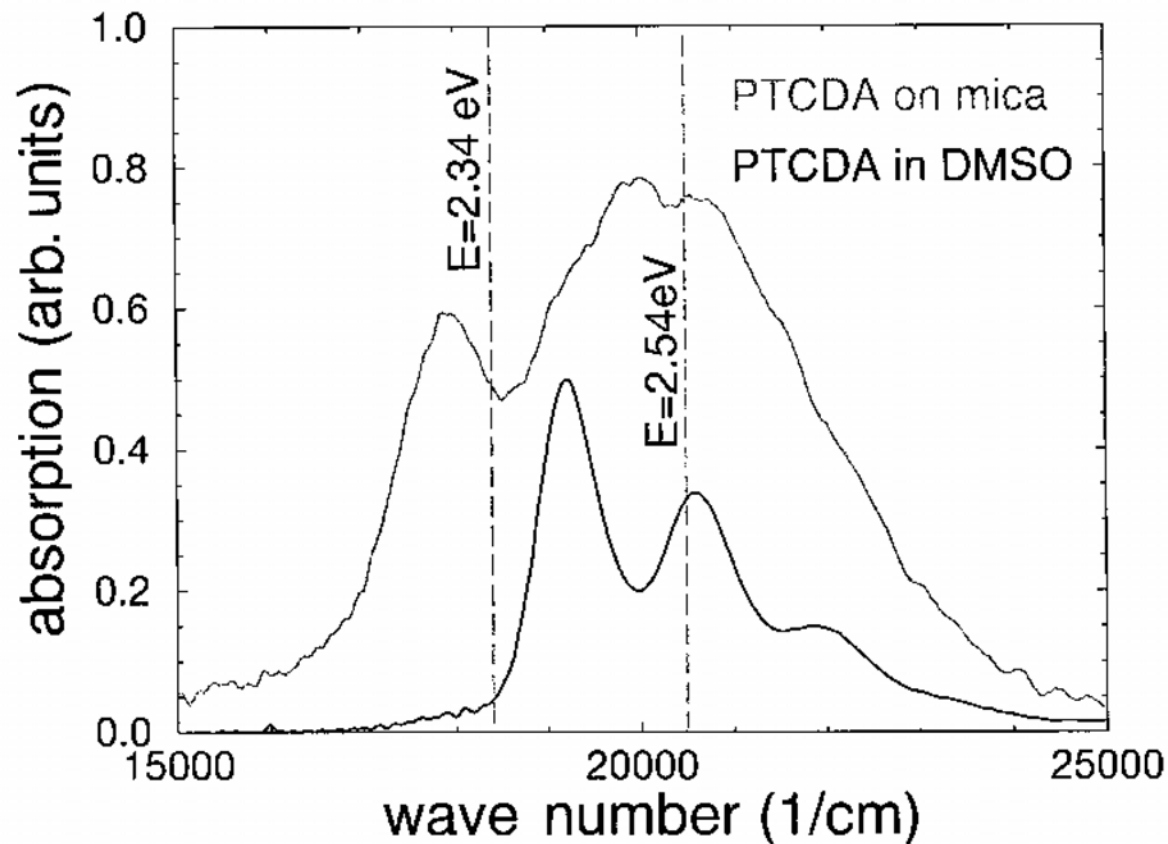
Absorption durch nicht-bindende aber über das ganze Molekül delokalisierte Elektronen

$\pi^*$  : tiefste elektronische Anregungen **aromatischer Molekülen**

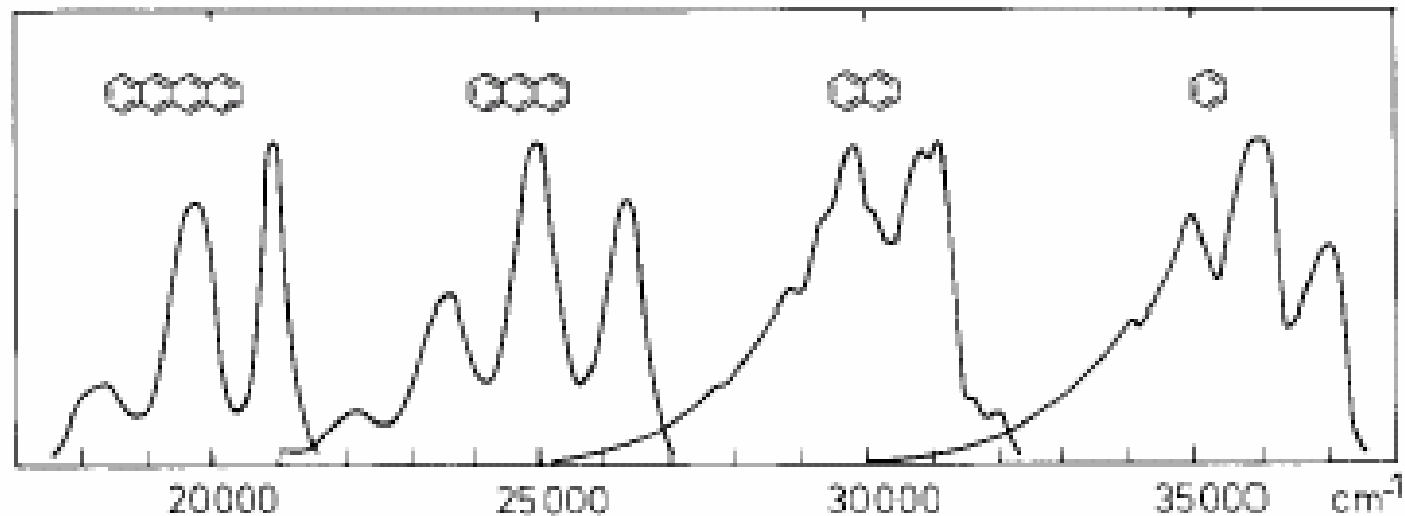


# Elektronische Spektren größerer Moleküle: Kristallochromie

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

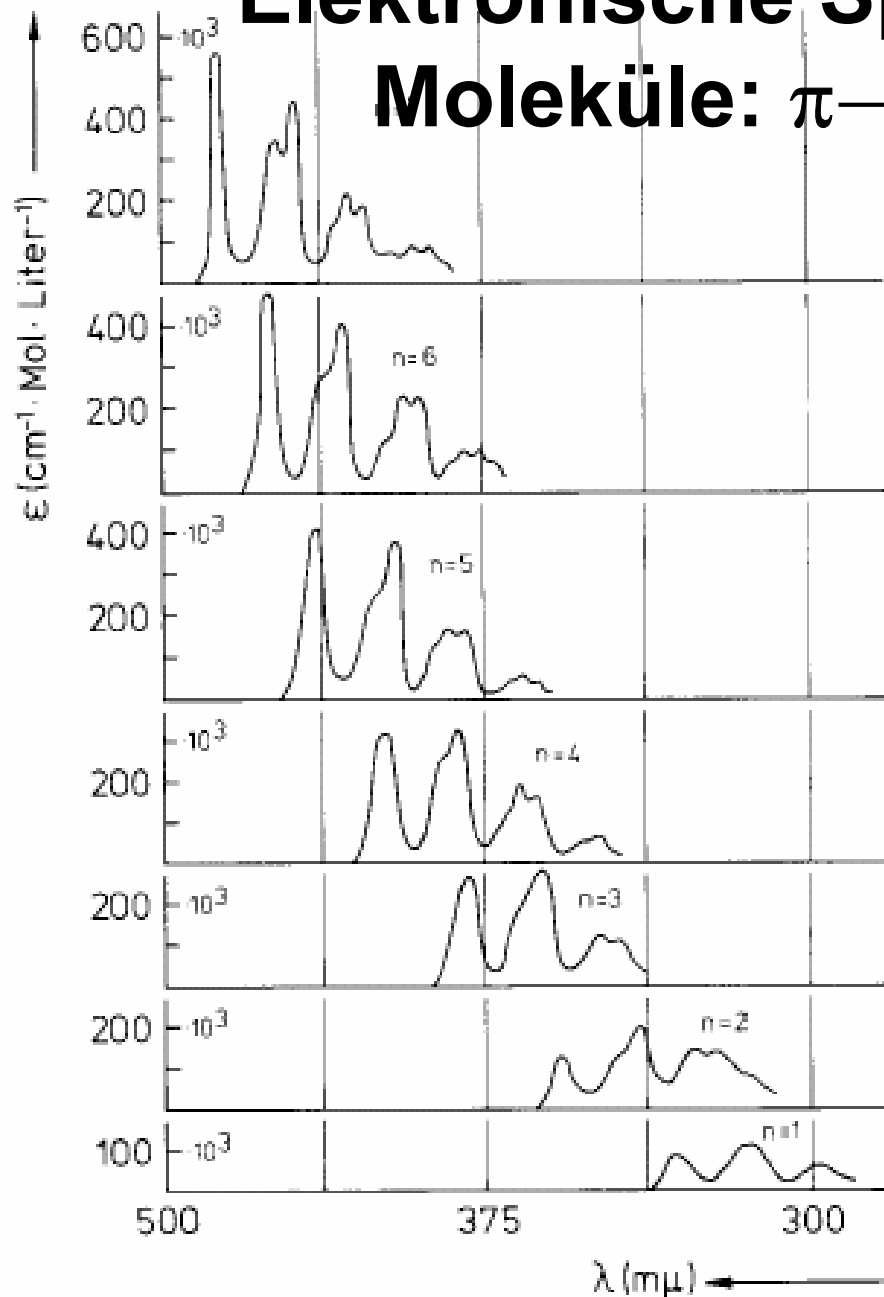


# Elektronische Spektren größerer Moleküle: Fluoreszenz



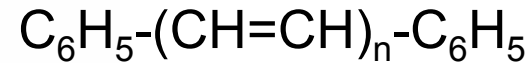
Spektrale Verschiebung mit zunehmender Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems

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



Konjugierte Ketten:

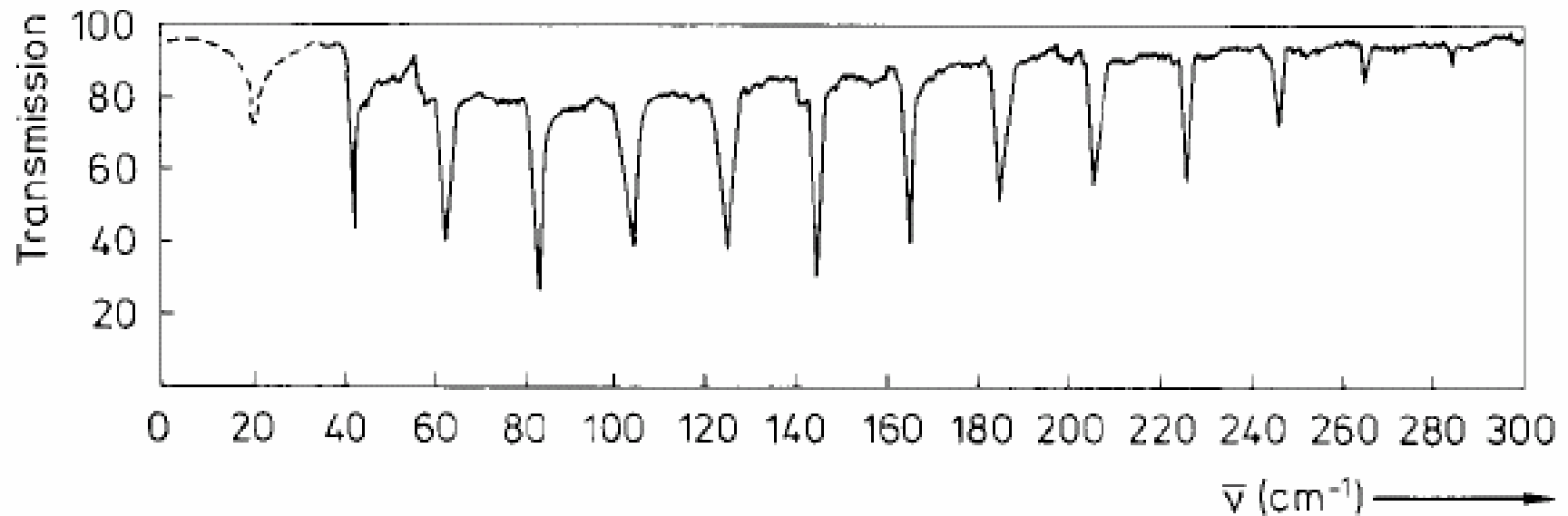
z. B. lineare Polyene



- Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Konjugationszahl

## 5.2. Rotationsspektren

Beispiel: HCl in Gasphase

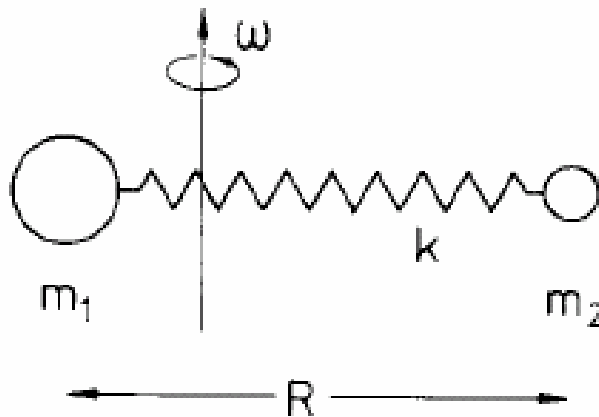
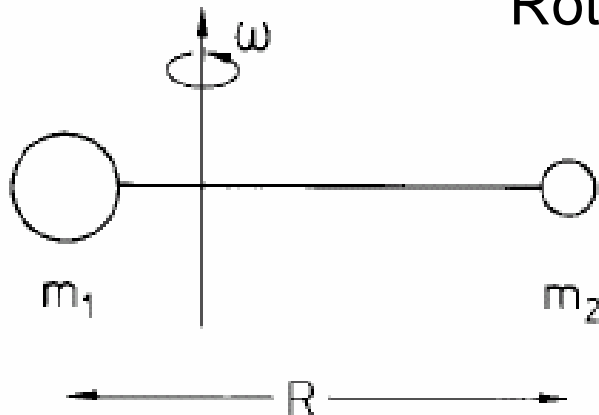


## 5.2.1. Starrer Rotator

Rotationsenergie eines klassischen starren Rotators:

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

$\Theta$  - das Trägheitsmoment um die Rotationsachse senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Massen  $m_1, m_2$   
 $\omega$  - 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  $L = |\vec{L}| = n\hbar$   
 $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\Rightarrow \omega_{n=1} = \frac{L}{\Theta} = \frac{\hbar}{m_r R^2} \quad \Rightarrow \nu_{n=1} = 6 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

$$\Rightarrow \lambda = 0.47 \text{ mm}$$

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

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

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

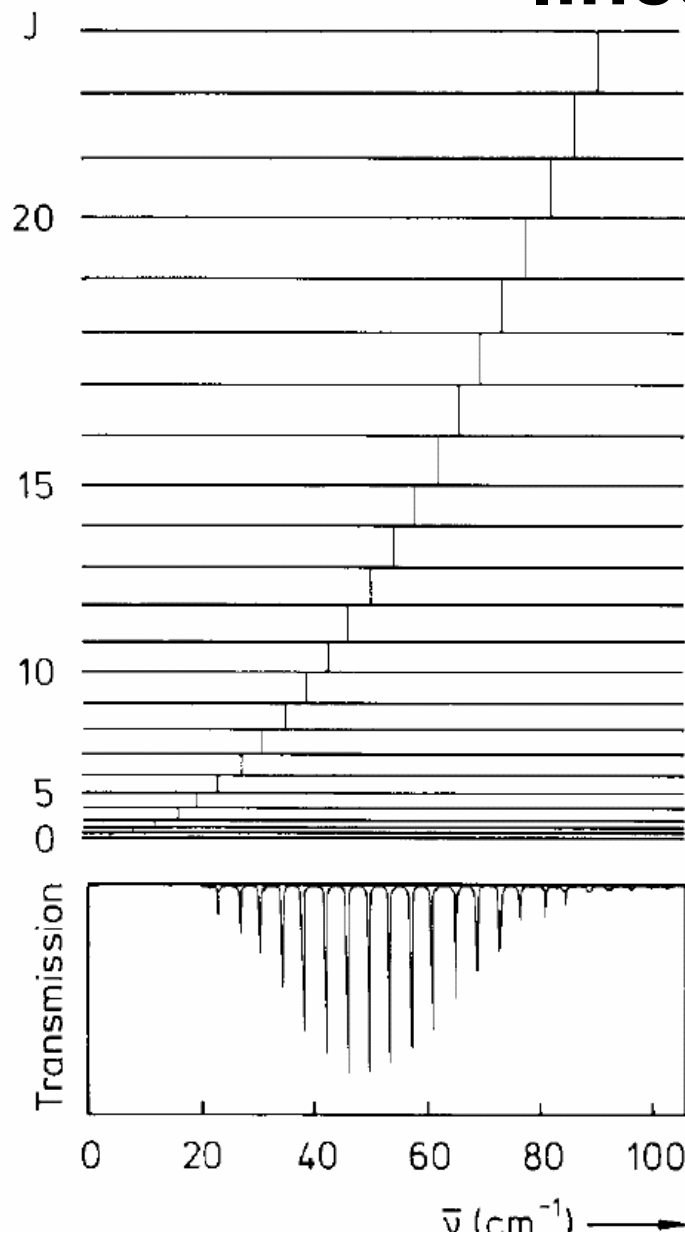
$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) \quad \text{Termwerte: werden in cm}^{-1} \text{ gemessen}$$

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

Zu jeder Funktion mit der Quantenzahl J gehören 2J+1 Funktionen mit der „magnetischen“ Quantenzahl M=J, J-1, ..., -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:

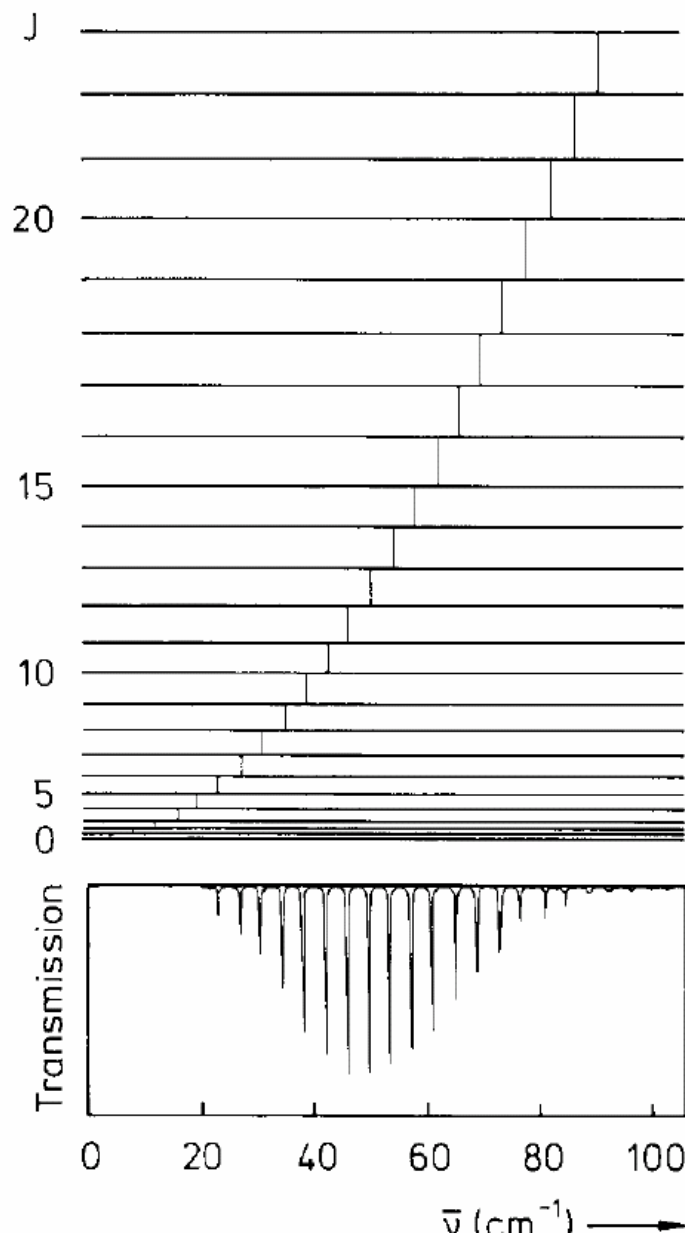
$$h\nu = E_{J+1} - E_J$$

Wellenzahlen der Rotationslinien:

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

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

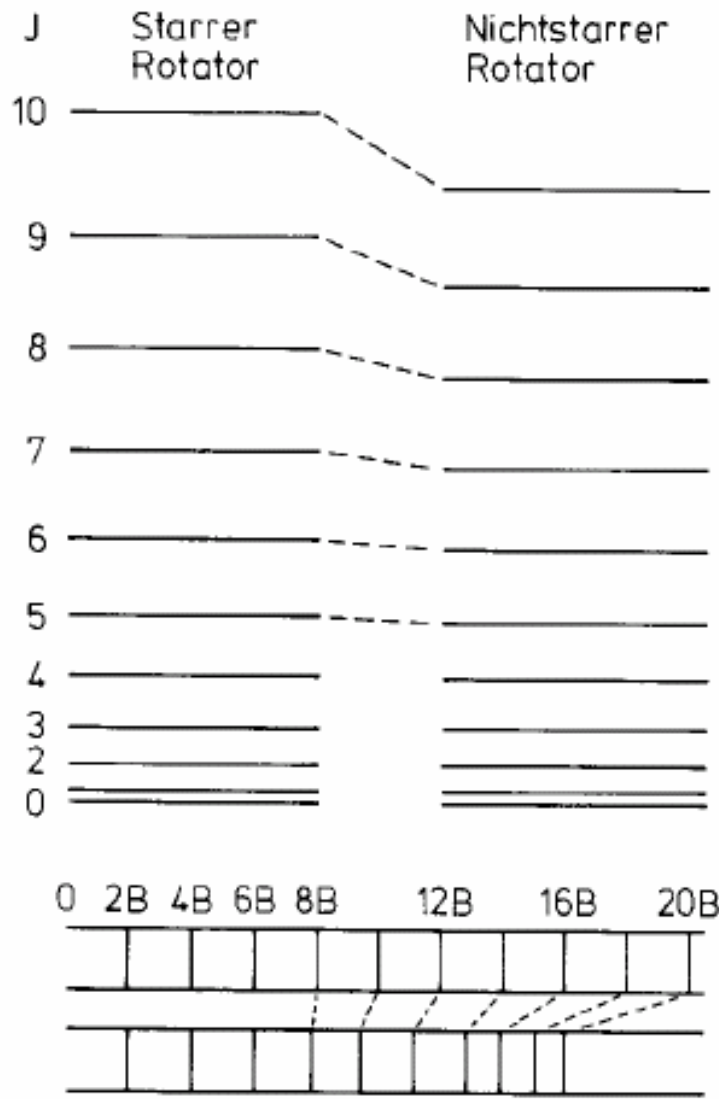
$$m_r R \omega^2 = k(R - R_e)$$

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

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

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

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



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

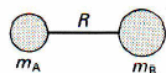
$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3 \quad [cm^{-1}]$$

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

$J \rightarrow J + 1$	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 $4D = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$ )

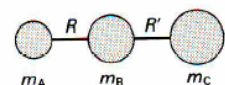
Table 16.1 Moments of inertia†

1. Diatomics

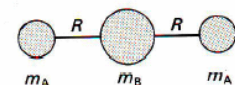


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Linear rotors

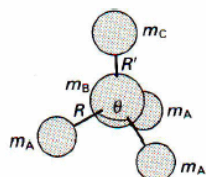


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$

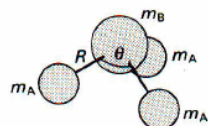


$$I = 2m_A R^2$$

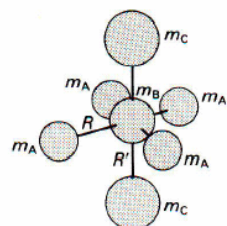
3. Symmetric rotors



$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= 2m_A R^2 (1 - \cos \theta) \\ I_{\perp} &= m_A R^2 (1 - \cos \theta) \\ &\quad + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2 \cos \theta) \\ &\quad + \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' \\ &\quad + 6m_A R [\frac{1}{3}(1 + 2 \cos \theta)]^{\frac{1}{2}} \} \end{aligned}$$

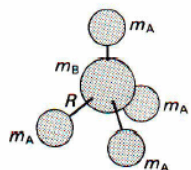


$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= 2m_A R^2 (1 - \cos \theta) \\ I_{\perp} &= m_A R^2 (1 - \cos \theta) \\ &\quad + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2 \cos \theta) \end{aligned}$$

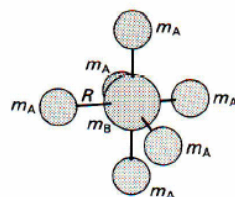


$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= 4m_A R^2 \\ I_{\perp} &= 2m_A R^2 + 2m_C R'^2 \end{aligned}$$

4. Spherical rotors



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



$$I = 4m_A R^2$$

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

# Mehratomige Moleküle: Trägheitsmomente