

Vorlesung 23+24:

Roter Faden:

Vibration und Rotation der Moleküle

Folien auf dem Web:

<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

Siehe auch:

<http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html>

<http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/>

Molekülbewegungen

Molekül mit N Atomen hat $3N$ Freiheitsgrade

Davon 3 für Rotation (nur 2 für 2-atomige Moleküle) und 3 für Schwerpunktfestlegung. Daher $3N-6$ für N -atomige und $3N-5$ Freiheitsgrade für 2-atomige Moleküle übrig für Schwingungen.

Translation: Die Bewegung des gesamten Moleküls in die drei Raumrichtungen.

Rotation: Drehung des gesamten Moleküls um die drei Drehachsen.

Schwingung: Periodische Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen eines Moleküls relativ zueinander.

Molekülschwingungen

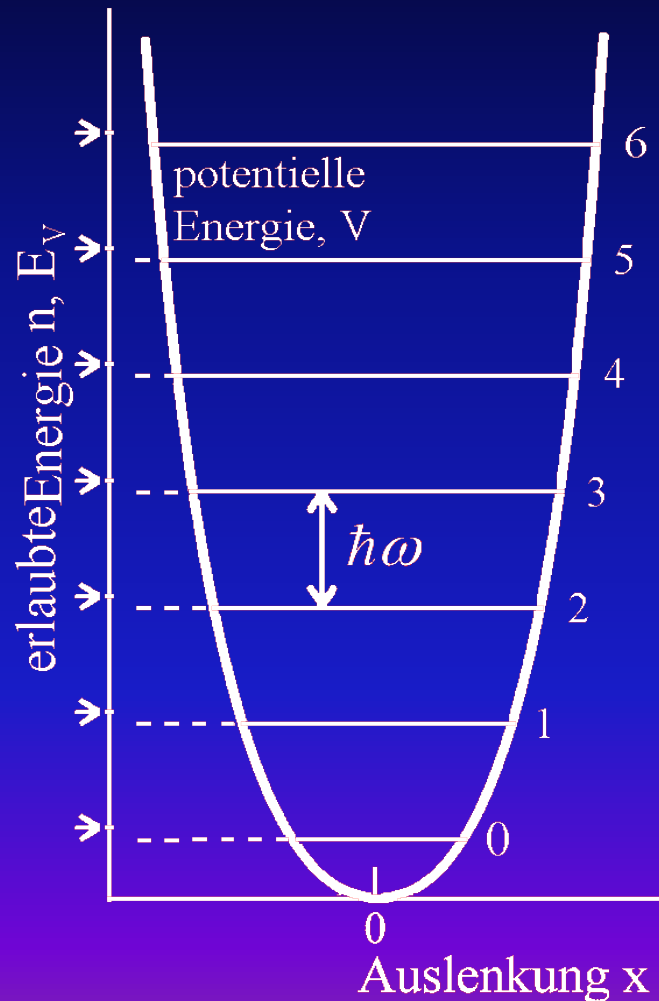
Moleküle schwingen, da die Atome nicht starr sondern elastisch, vergleichbar mit Federn in der Mechanik, miteinander verbunden sind.



Wie in der Mechanik gilt auch hier das Hookesche Gesetz:

$$F = -k \cdot x$$

Energieeigenwerte und Schwingungsterme



Man erhält äquidistante
und diskrete
Schwingungsniveaus,
jeweils im Abstand

$$\hbar\omega$$

Anharmonische Schwingungen: bei starken Anregungen nicht-lineare Kräfte

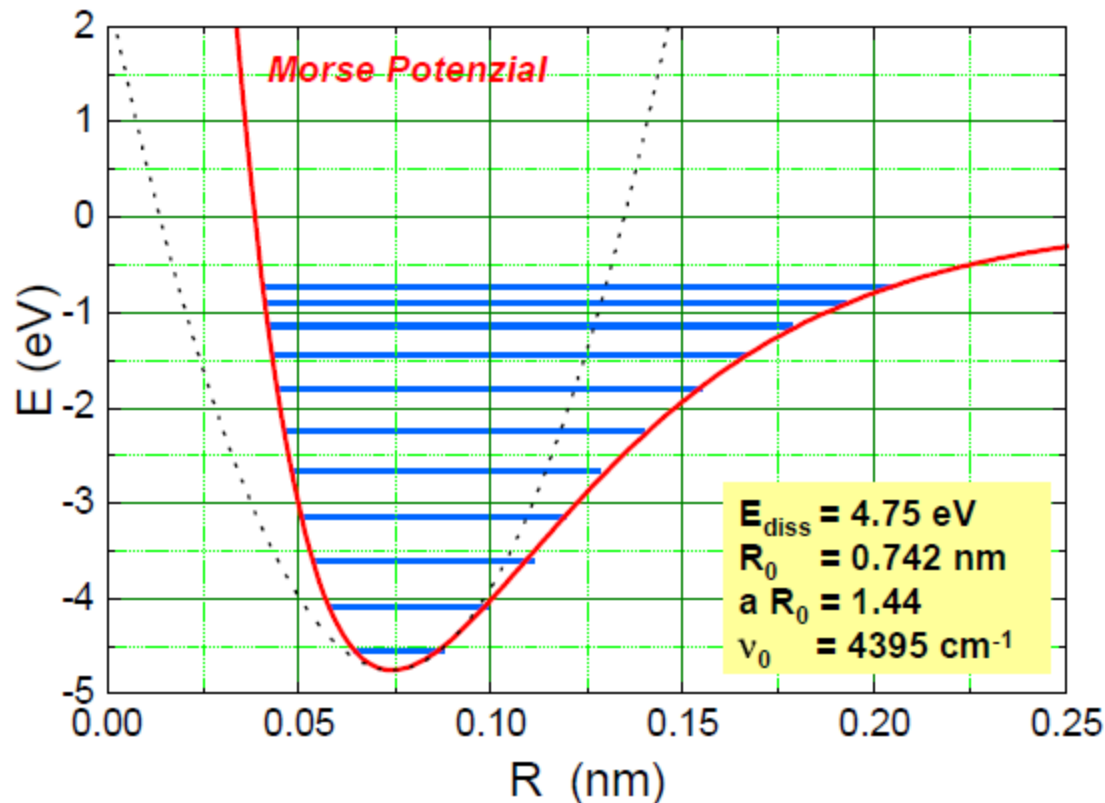


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potenzials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere ν variiert der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in Folge der Anharmonizität des Morse Potenzials. Die Dissoziationsenergie stimmt wegen der immer präsenten Nullpunktsfluktuationen nicht mit der Tiefe E_{diss} des Potenzialtopfs überein.

Schwingungsspektroskopie

Moleküle absorbieren elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich

→ Anregung von Schwingungsübergängen

Da die Schwingungsenergie gequantelt ist, werden nur bestimmte Wellenlängen absorbiert. Man erhält ein Schwingungsspektrum.

Schwingungstypen

In organischen Substanzen treten bei Absorption von Strahlung aus dem infraroten Bereich mechanische Schwingungen auf.

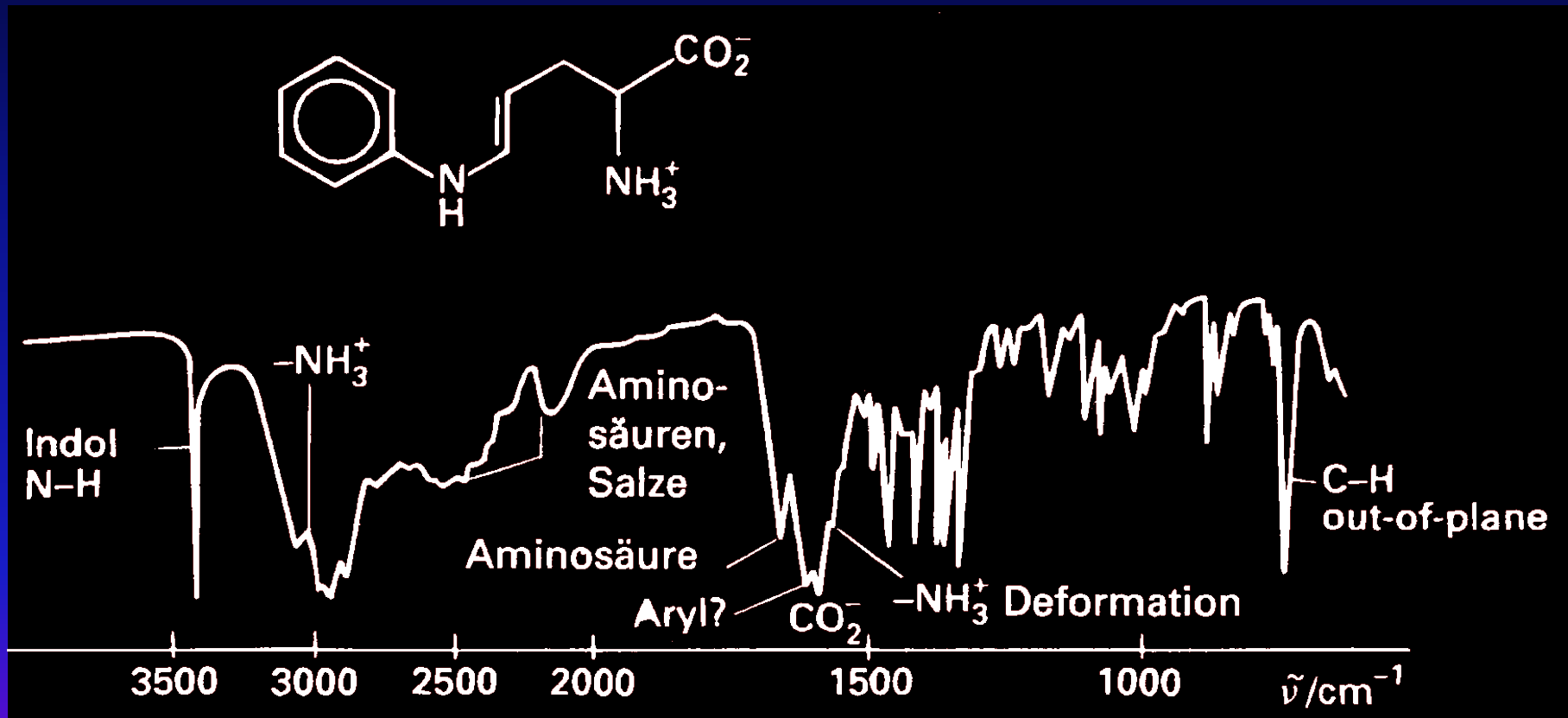
Es können zwei verschiedene Arten von Schwingungen unterschieden werden:

1) Valenzschwingungen (Streckschwingungen): Schwingungen in Richtung der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung

2) Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen): Schwingungen unter der Deformation des Bindewinkels

Da Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen besonders charakteristisch sind, eignet sich die IR-Spektroskopie zur Bestimmung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls. Weiters besitzt das komplette Molekül ein charakteristisches Spektrum welches zur Identifizierung der Substanz verwendet werden kann (fingerprint).

Beispiel IR Spektrum



Einheiten

Die Einheiten Elektronenvolt (eV), Frequenz (f), Wellenlänge (λ) und Wellenzahl (wz) sind als Energieeinheiten äquivalent und lassen sich ineinander umrechnen.

Ein Elektronenvolt ist die kinetische Energie, die ein einfach geladenes Teilchen aufnimmt, wenn es mit 1 Volt elektrischer Spannung beschleunigt wird. Die Wegstrecke der Beschleunigung und die Masse des Teilchens sind dabei nicht relevant, da sich diese Größen nicht auf die Energieaufnahme auswirken.

Die Frequenz des Lichts ist über die PLANCKsche Formel $E = hf$ (h ...PLANCKsches Wirkungsquantum) direkt mit der Energie der Strahlung verknüpft und wird deshalb in der Spektroskopie oft als synonyme Energiebezeichnung genutzt.

Die Wellenlänge des Lichts ist über die Lichtgeschwindigkeit c mit der Frequenz durch $\lambda = c / f$ verknüpft.

Die Wellenzahl wz ist per Definition der Kehrwert der Wellenlänge: $wz = 1 / \lambda$.

Die Wellenzahl ist direkt proportional der Energie der Strahlung $E = h * c * wz$

Die Einheiten lassen sich wie folgt ineinander umrechnen:

$$\lambda [\mu\text{m}] = 10000 / wz [\text{cm}^{-1}]$$

$$f [\text{Hz}] = 3 * 10^{10} * wz [\text{cm}^{-1}]$$

$$E [\text{eV}] = 1 / 8065,5 * wz [\text{cm}^{-1}]$$

Beispiel: IR Spektroskopie:

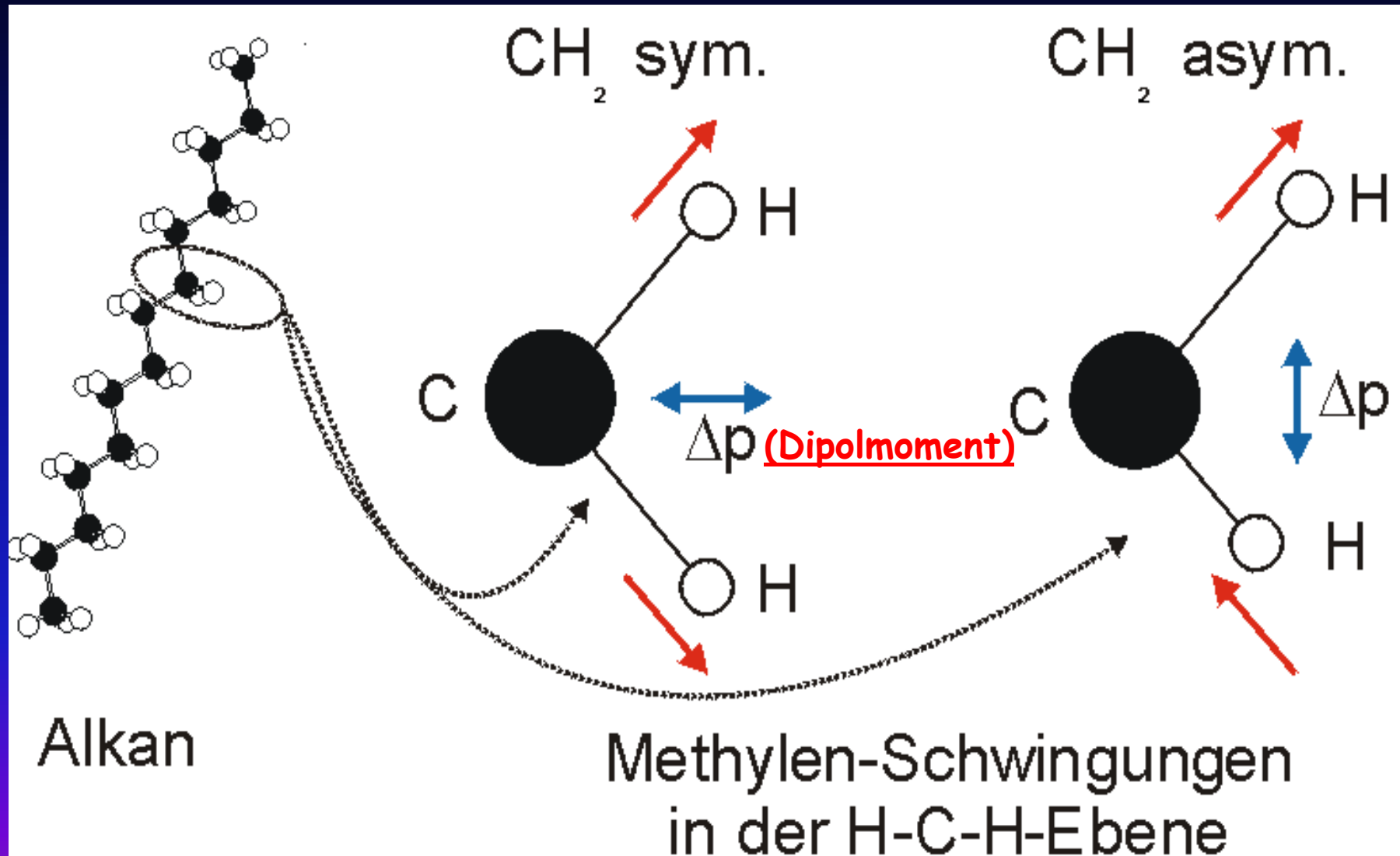
400...4000 cm^{-1}

25...2,5 μm

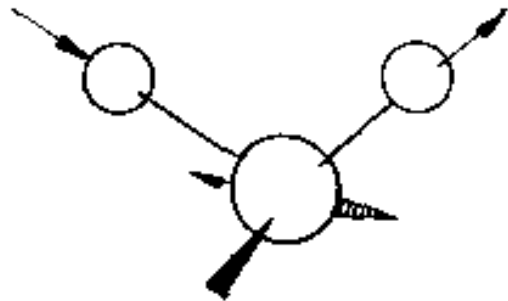
12...120 THz

50...500 meV

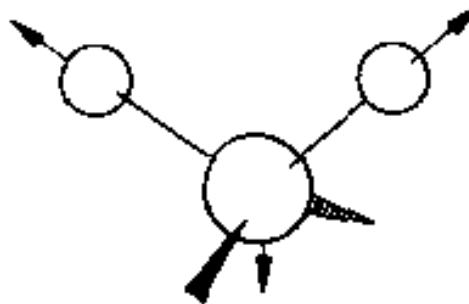
Schwingungsarten



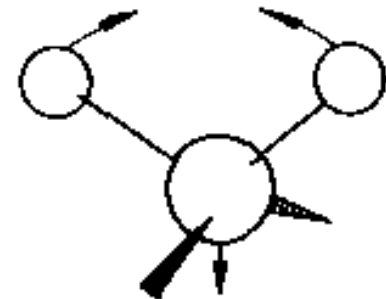
Schwingungsarten



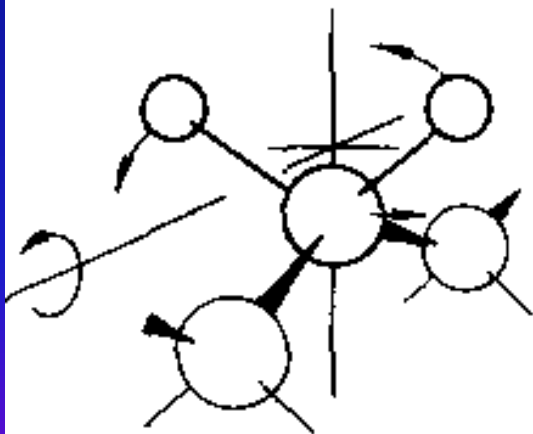
a) ν_{as} 2930 cm^{-1}



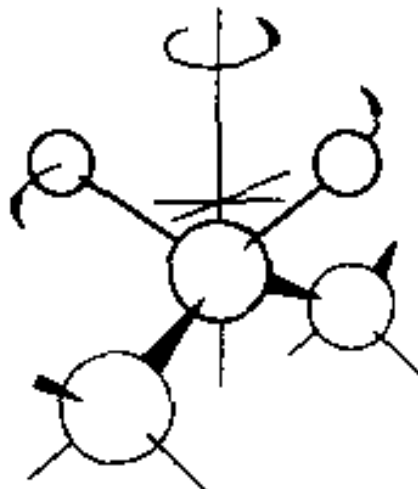
b) ν_s 2850 cm^{-1}



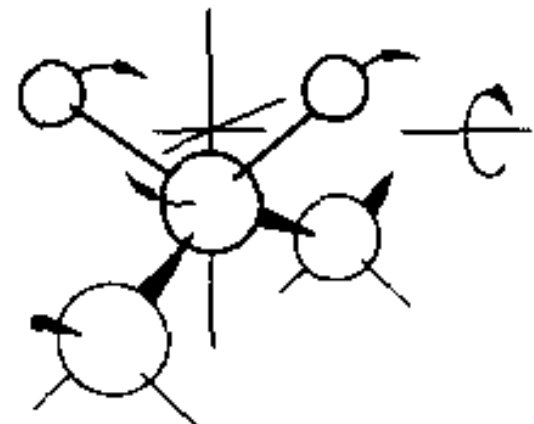
c) δ_s 1470 cm^{-1}



a) rocking: 720 cm^{-1}

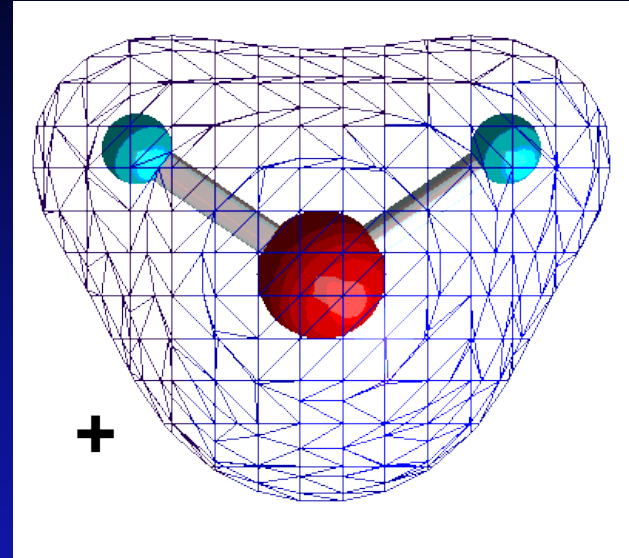
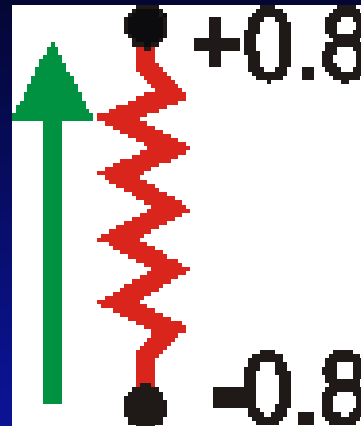
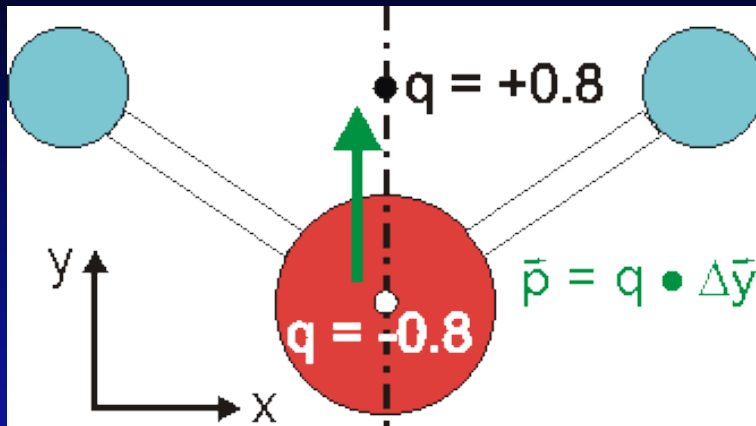


b) twisting: $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$



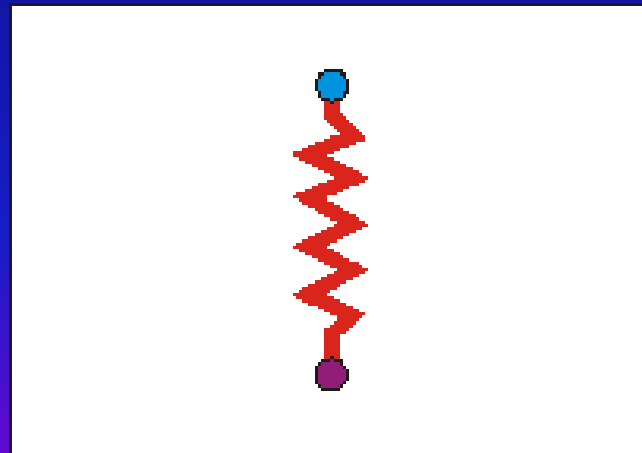
c) wagging: 1305 cm^{-1}

IR-Absorption



Wirkt ein elektrisches (oder optisches, d.h. elektromagnetisches) Feld E auf den "feder-verbundenen Dipol" des Wassers ein, so beginnt dieses zu rotieren und in sich (in der Bindungslänge) zu schwingen. Das Molekül nimmt Rotations- und Schwingungsenergie auf, die dem anregenden elektromagnetischen Feld entstammt.

Induzierte Dipolmomente P sind die Hauptursache von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung, die durch die Polarisierbarkeit α (=Deformationsvermögen) der Moleküle entstehen ($P=\alpha E$)

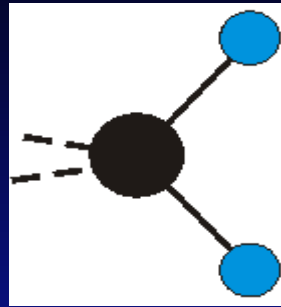


Übergangsdipolmoment (Transient Dipol Moment (TDM))

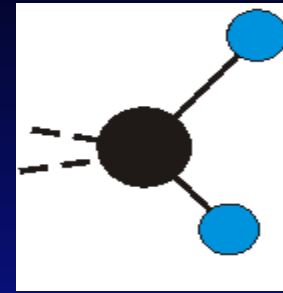


CO_2

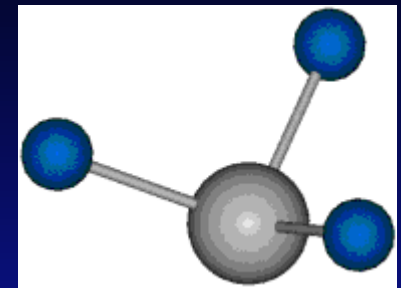
kein statisches
Dipolmoment



CH_2



CH_2



CH_3

Symm.

Asymm.

Symm.

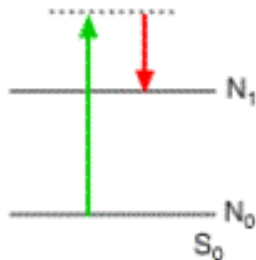
Streckschwingung mit stat. Dipolmoment

Moleküle, die ein Dipolmoment besitzen lassen sich - wie oben gezeigt - per IR-Strahlung zu Schwingungen anregen. Voraussetzung für die Möglichkeit der IR-Anregung eines Schwingungsübergangs (Anregung in einen anderen Schwingungszustand) in einem Molekül ist aber nicht unbedingt das anfängliche Vorhandensein eines Dipolmoments. Es reicht völlig, wenn sich durch die Schwingungsanregung das Dipolmoment ändert. Die Erzeugung eines Übergangsdipolmoments erzeugt einen virtuellen Zustand, der durch Raman-Strahlung in einen niedrigeren Zustand übergehen kann -> Ramanspektroskopie mit Laser EINER Wellenlänge!

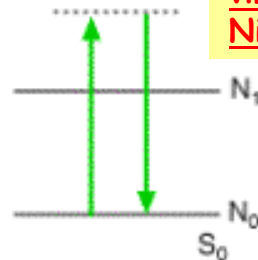
Raman-Streuung

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.

Mol. vorher
im Grundzust.

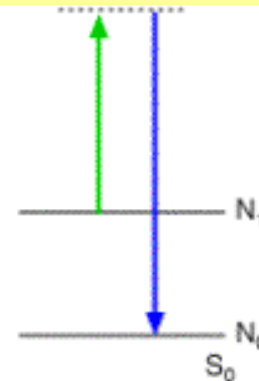


Dipol durch
Polarisation



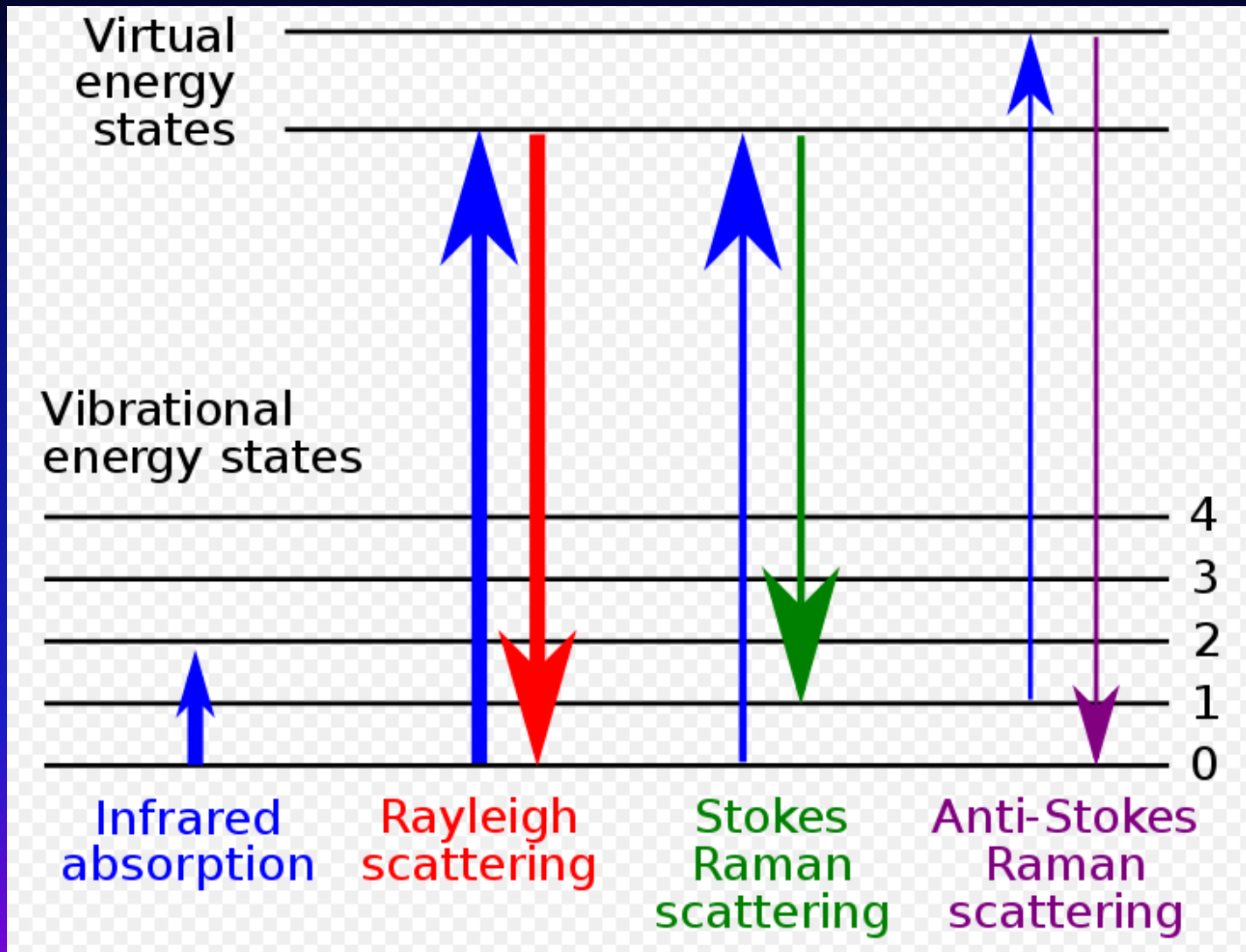
virtuelles
Niveau

Mol. vorher
nicht im GZ



Raman Spektroskopie
sehr hilfreich bei
Identifizierung von
Kohlenwasserstoff-
Verbindungen ->
Umweltverschmutzung
feststellen durch Laser
auf Schornstein zu
richten!

IR und Raman Spektroskopie



Energieniveaus bei Raman Streuung. Die Liniendicke ist proportional zur Intensität.

Raman spectroscopy (Wiki)

Raman spectroscopy is a spectroscopic technique used to study vibrational, rotational, and other low-frequency modes in a system. It relies on inelastic scattering, or Raman scattering, of monochromatic light, usually from a laser in the visible, near infrared, or near ultraviolet range. The laser light interacts with phonons or other excitations in the system, resulting in the energy of the laser photons being shifted up or down. The shift in energy gives information about the phonon modes in the system. Infrared spectroscopy yields similar, but complementary, information. Typically, a sample is illuminated with a laser beam. Light from the illuminated spot is collected with a lens and sent through a monochromator. Wavelengths close to the laser line, due to elastic Rayleigh scattering, are filtered out while the rest of the collected light is dispersed onto a detector. The main difficulty of Raman spectroscopy is separating the weak inelastically scattered light from the intense Rayleigh scattered laser light.

Applications (Wiki)

Raman spectroscopy is commonly used in chemistry, since vibrational information is specific to the chemical bonds and symmetry of molecules. Therefore, it provides a fingerprint by which the molecule can be identified. The fingerprint region of organic molecules is in the (wavenumber) range $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$.

Raman gas analyzers have many practical applications. For instance, they are used in medicine for real-time monitoring of anaesthetic and respiratory gas mixtures during surgery.

The spontaneous Raman signal gives information on the population of a given phonon mode in the ratio between the Stokes (downshifted) intensity and anti-Stokes (upshifted) intensity. It is used to characterize materials, measure temperature, and find the crystallo-graphic orientation of a sample. In addition, Raman spectroscopy can be used to observe other low frequency excitations of the solid, such as plasmons, magnons, and superconducting gap excitations.

The polarization of the Raman scattered light with respect to the crystal and the polarization of the laser light can be used to find the orientation of the crystal, if the crystal structure is known.

History (Wiki)

Although the inelastic scattering of light was predicted by Adolf Smekal in 1923, it is not until 1928 that it was observed in practice. The Raman effect was named after one of its discoverers, the Indian scientist Sir C. V. Raman observed the effect by means of sunlight (1928, together with K. S. Krishnan). Raman won the Nobel Prize in Physics in 1930 for this discovery accomplished using sunlight, a narrow band photographic filter to create monochromatic light and a "crossed" filter to block this monochromatic light. He found that light of changed frequency passed through the "crossed" filter. Systematic pioneering theory of the Raman effect was developed by Czechoslovak physicist George Placzek between 1930 and 1934. The mercury arc became the principal light source, first with photographic detection and then with spectrophotometric detection. At the present time, lasers are used as light sources.

IR- vs Raman-Absorption

Ein oszillierender Dipol entsteht, wenn sich bei der Schwingung die Ladungsschwerpunkte relativ zueinander bewegen.

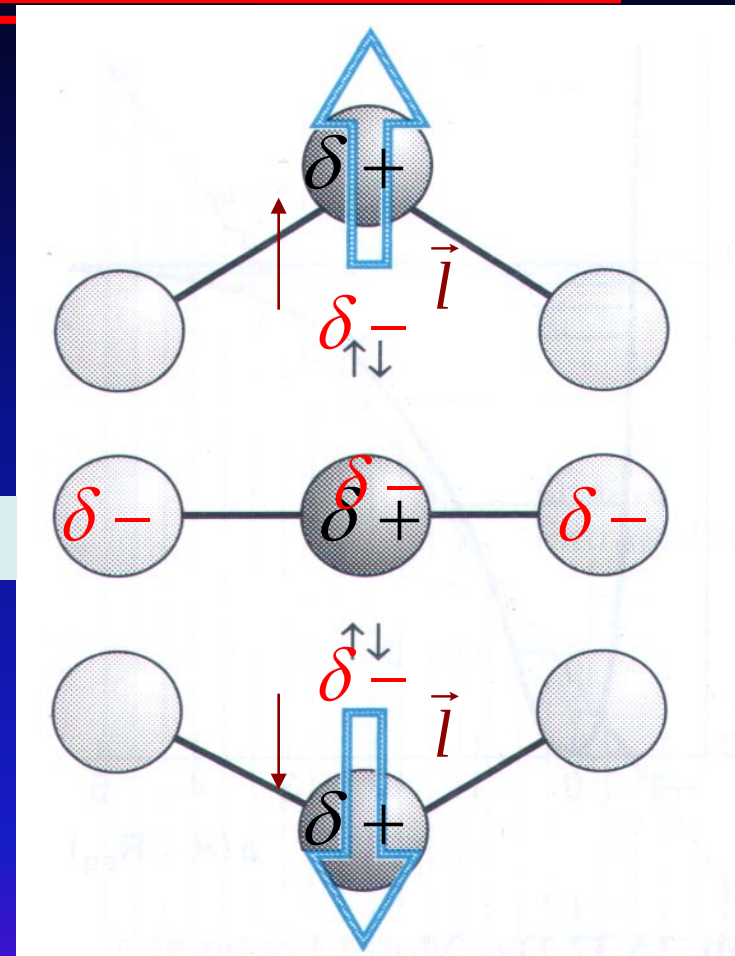
Oszillierender
Dipol!

Dipolmoment

Kein Dipolmoment

Dipolmoment

IR Absorption nur wenn Frequenz des Lichts übereinstimmt mit Energie um Dipol anzuregen. Moleküle mit Dipol sind IR-aktiv. Wenn polarisierbar, dann Raman-aktiv



$$\vec{p} = q \cdot \vec{l}$$

Auswahlregeln bei Schwingungen

Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind. Da bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Photonen der Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand konstant bleiben muß, können nur bestimmte Übergänge induziert werden. Allgemein gilt, daß für ein Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im IR-Spektrum verboten sind, und alle Schwingungen, die antisymmetrisch sind, im Raman-Spektrum verboten sind. Diese Regel ist als Alternativ-Verbot bekannt.

Eine Infrarot-Absorption wird dann beobachtet, wenn durch die Normalschwingung eine Änderung des Dipolmoments μ im Molekül eintritt. Die Intensität der IR-Schwingungsbande I_{IR} ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments μ mit der Normalkoordinaten q .

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2$$

Eine Normalschwingung ist Raman-aktiv, wenn während der Schwingung die Polarisierbarkeit α des Moleküls sich ändert. Die Intensität I_{Raman} einer Raman-Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit α mit der Normalkoordinaten q .

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2$$

Als Folge der Auswahlregeln kann für organische und biochemisch interessante Moleküle gesagt werden, daß die Infrarot-Spektroskopie mehr über funktionelle Gruppen aussagt und die Raman-Spektroskopie besonders hilfreich für die Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts ist.

Spezielle Auswahlregeln

Mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhält man außerdem spezielle Auswahlregeln für die Schwingungsübergänge. Diese lauten:

Für den harmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1$$

Das bedeutet, dass nur Schwingungsübergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind.

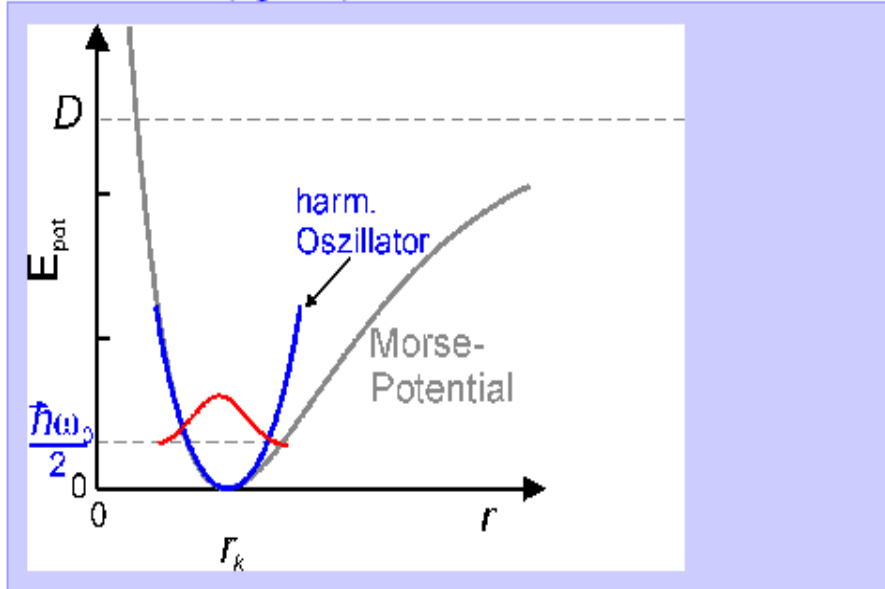
Für den anharmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$$

Hier sind auch Übergänge in entferntere Niveaus, sogenannte Oberschwingungen, erlaubt, allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs mit zunehmender Entfernung der Niveaus ab.

Zusammenfassung Schwingungen

Atome können um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Nähere Morse-Potential $\leftrightarrow$ durch harmonischen Oszillator an (vgl. $\leftrightarrow$).



Der quantenmechanische Oszillator $\leftrightarrow$ bestimmt die Schwingungsniveaus:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

Die Dissoziationsenergie muss um die Nullpunktsenergie korrigiert werden:

$$D_e = D - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Für Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ gilt

$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Beispiele sind

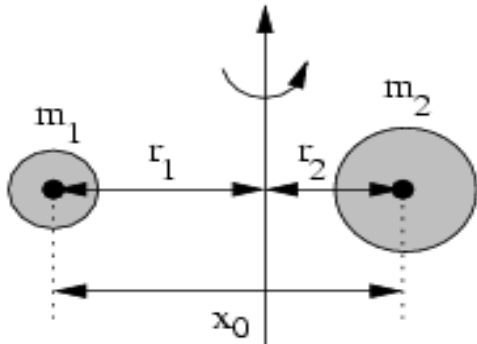
	$\hbar\omega_0$ (eV)
H ₂	0,543
O ₂	0,194
CO	0,268

Für **Vibrationsspektren** gilt:

- ▶ Übergänge liegen im Infraroten.
- ▶ **Auswahlregel** für elektrische Übergänge: $\Delta n = \pm 1$
- ▶ Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein **Dipolmoment** vorhanden ist
- ▶ Also keine reinen Vibrationsspektren bei **homonuklearen Molekülen**.
denn dann symmetrische Ladungsverteilung

Molekulare Rotation

Energie eines **klassischen starren Rotators** mit Rotationsfrequenz ω , Trägheitsmoment J und Drehimpuls $L = J\omega$



$$E_R = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{L^2}{2J} = \frac{L^2}{2\mu x_0^2}$$

dabei $J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu x_0^2$

mit $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ wie früher

Erinnere bei Atomen: Gesamtmasse im nahezu punktförmigen Kern konzentriert

Freier Rotator in der Quantenmechanik: direkte Übernahme der Resultate zum Ein-Elektron-System (4.3.2) für $\vec{L}^2$ und ψ_{lm}

$$\vec{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$$

Eigenwerte des Drehimpulses; $l = 1, 2, \dots$

$$\psi_{lm} = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Eigenfunktionen der Rotation

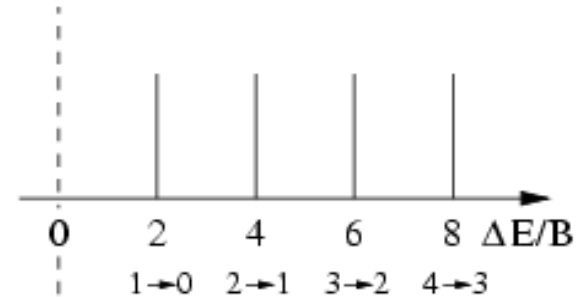
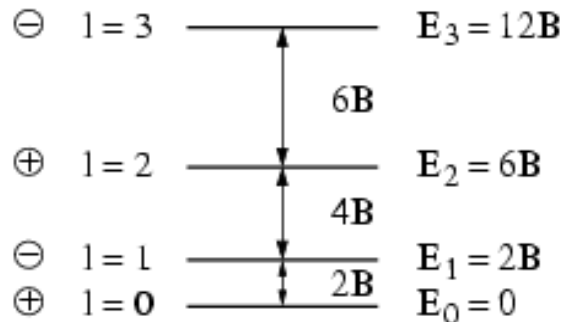
$\Rightarrow$

$$E_R = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} l(l+1)$$

Eigenwerte der Rotationsenergie
(aus $E_R = L^2 / (2\mu r_0^2)$)

Molekulare Rotation

Illustration des Termschemas der Rotation (Abkürzung $B = \hbar^2/2\mu x_0^2$)

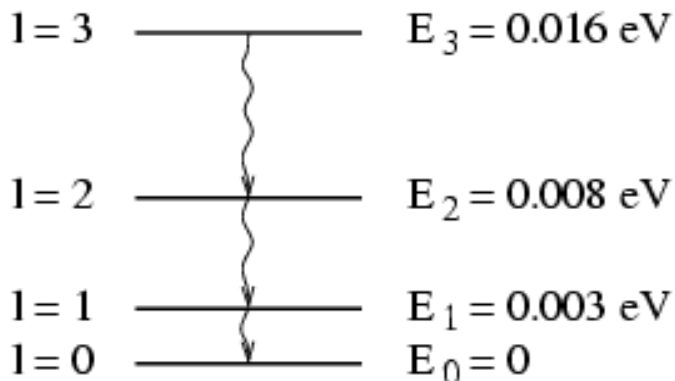


Termenergien $\sim$ quadratisch mit l zunehmend

Termdifferenzen (Übergangsenergien) linear mit l zunehmend

1. Beispiel: HCl-Molekül

Permanentes Dipolmoment (s. 4.4.2) $\Rightarrow$ alle Rotationszustände sind realisiert



$$B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

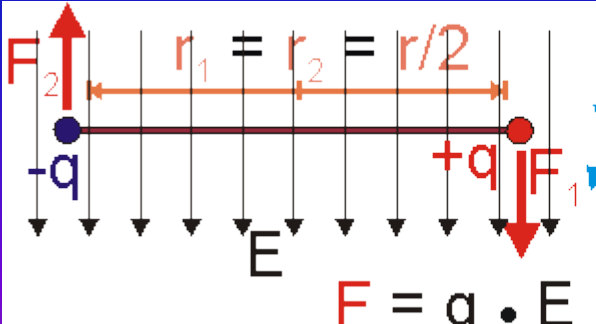
Übergänge mit *Auswahlregel* $\Delta l = \pm 1$ zwischen benachbarten Zuständen (wie im H-Atom); Emission oder Absorption *elektrischer Dipolstrahlung*, dabei Änderung der Parität der Wellenfunktion (wie im H-Atom und bei der Vibration)

Rotations-Schwingungspektroskopie

Wenn ein Molekül einen Schwingungsübergang durchführt, ist dies normalerweise auch mit einem Rotationsübergang verbunden.

Grund: Durch die Anregung eines höheren Schwingungszustandes verändern sich die Bindungslängen im Molekül und damit sein Trägheitsmoment, welches wiederum Einfluss auf die Rotation des Moleküls nimmt (Drehimpulserhaltung $\rightarrow J_1\omega_1 = J_2\omega_2 \rightarrow E_2/E_1 = J_2\omega_2^2 / J_1\omega_1^2 = \omega_2/\omega_1$)

Schwingungsübergang bedeutet Änderung des Dipols d.h. Änderung des Drehmoments $M = r \times p = r q E$.



The diagram shows a horizontal rod representing a dipole. On the left end is a blue dot labeled $-q$ with an upward force vector F_2 . On the right end is a red dot labeled $+q$ with a downward force vector F_1 . A uniform electric field E is represented by downward-pointing arrows. Two orange arrows labeled $r_1 = r_2 = r/2$ point from the center of the rod to each charge. A blue curved arrow indicates a clockwise torque M . Below the rod, the text $F = q \cdot E$ is written.

$$\begin{aligned} M &= r/2 \cdot (F_1 - F_2) \\ &= r/2 \cdot (qE - -qE) \\ &= r/2 \cdot (qE + qE) \\ &= r \cdot q \cdot E \end{aligned}$$

Keine Schwingungsabsorption ohne Rotation

Aus der Quantenmechanik ergibt sich, dass nur diskrete Energien erlaubt sind und Energiebeträge nur diskret aufgenommen werden können. Die Aufnahme von Energie ist deshalb nur genau dann möglich, wenn die Frequenz (Umpolen des el. Felds) der anregenden Strahlung mit der Übergangsfrequenz der Rotation bzw. Schwingung korreliert. Für reine Rotationsanregungen liegen diese Frequenzen im Mikrowellenbereich, in dem nicht genügend Energie zur Anregung der Schwingungen zur Verfügung steht. Die Schwingungsanregungen absorbieren im infraroten Spektralbereich. Da hier neben der Schwingungsanregung gleichzeitig und gemeinsam die niederenergetischeren Rotationen angeregt werden, entsteht ein Spektrum, daß aus mehreren Banden besteht, ein Rotations-Schwingungs-Spektrum. Die reine Schwingungsbande A (ohne Rotationsanregung) kann nicht beobachtet werden, da nach quantenmechanischen Auswahlregeln gleichzeitig die Rotation angeregt werden muß. (Drehimpulserhaltung). Entsprechend wird ein kleiner zusätzlicher Energiebetrag benötigt, die Bande verschiebt sich etwas zu höheren Energien B (zu höheren Wellenzahlen). Im Fall, dass das Molekül vor der Absorption bereits rotiert, kann auch gleichzeitig zur Schwingungsanregung die Rotation abgeregt werden. Der aus der Rotationsabregung zur Verfügung stehende Energiebetrag vermindert die zur Schwingungsanregung erforderliche Energie etwas, die Absorptionsbande verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen.

Rotations-Schwingungsspektroskopie

Als Auswahlregeln bei der Rotations-Schwingungsspektroskopie erhält man:

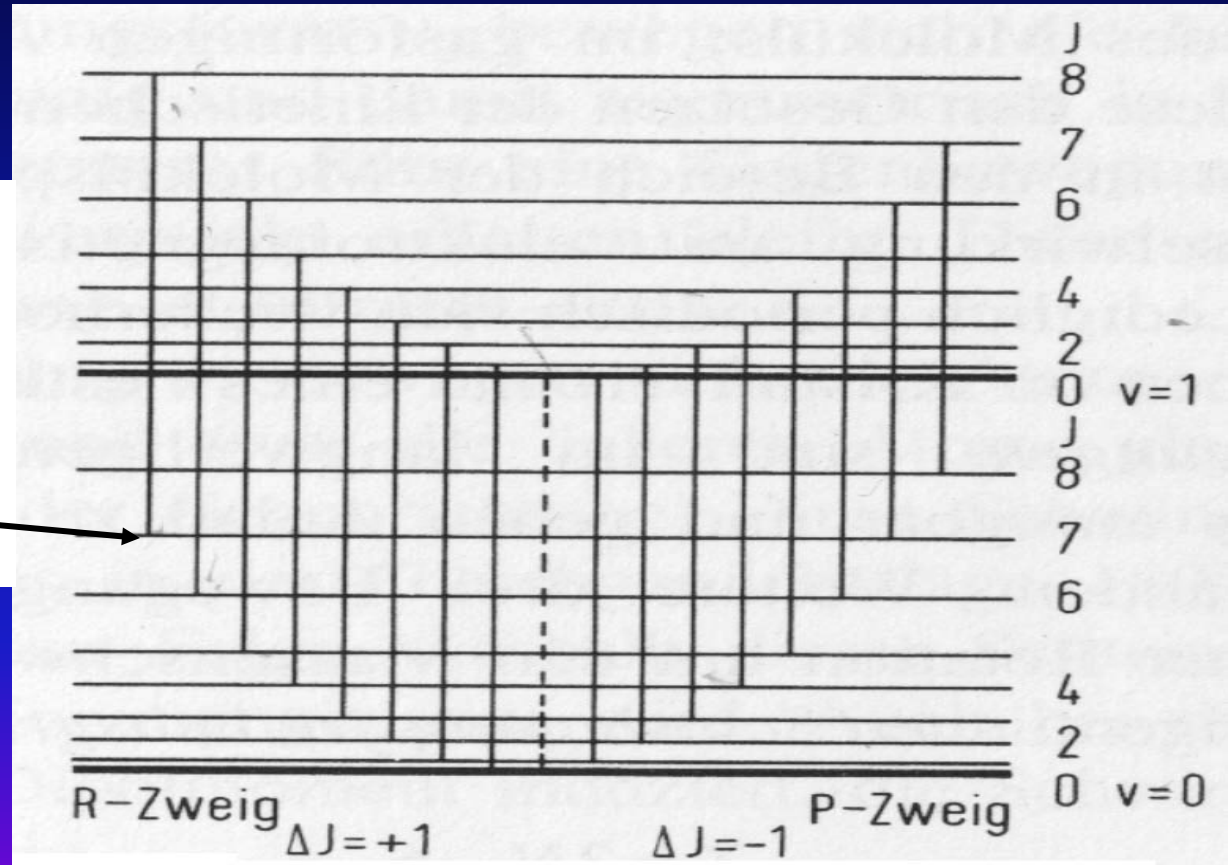
$$\Delta v = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1, 0$$

Rotations-Schwingungsterme:
$$S(v, J) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_0 + BJ(J+1)$$

Rotations-Schwingungsspektroskopie

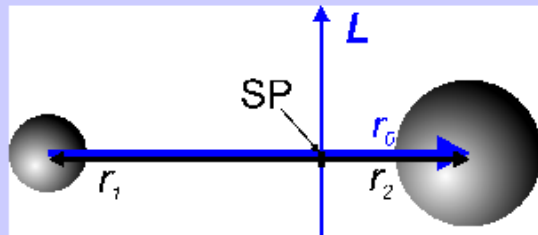
Termschema:

Eine Linie steht für einen kombinierten Rotations-Schwingungs-übergang!



Zusammenfassung: Molekulare Rotation

Starre Rotation eines Moleküls mit 2 Atomen



Das **Trägheitsmoment** ist

$$I = \sum_{\text{Ionen}} M_i r_i^2 = \mu r_0^2$$

und die **Rotationsenergie**

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} L^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) = B h c l(l+1)$$

Das Trägheitsmoment wird angegeben als

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

Für **Übergänge** mit $\Delta l = 1$ gilt:

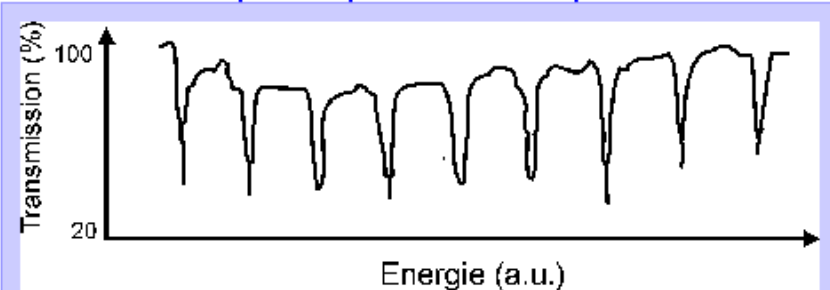
$$\Delta E_{\text{rot}} = 2B h c (l+1)$$

Rotationsniveaus und charakteristische Werte

l		$\hbar^2/2I$ (eV)	B (1/cm)
4			
3	$\downarrow \Delta l = 1$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	60,8
2	H_2	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1,4
1	O_2	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1,9
0	CO		

- ▶ Rotationszustände sind bei Zimmertemperatur (1/40 eV) angeregt.
- ▶ Übergänge im Infraroten bis Mikrowellenbereich
- ▶ **Auswahlregel** für elektrische Übergänge: $\Delta l = \pm 1$
- ▶ Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein **Dipolmoment** vorhanden ist
- ▶ Also keine reinen Rotationsspektren bei **homonuklearen Molekülen**.

Rotationsabsorptionsspektrum mit äquidistante Linien:

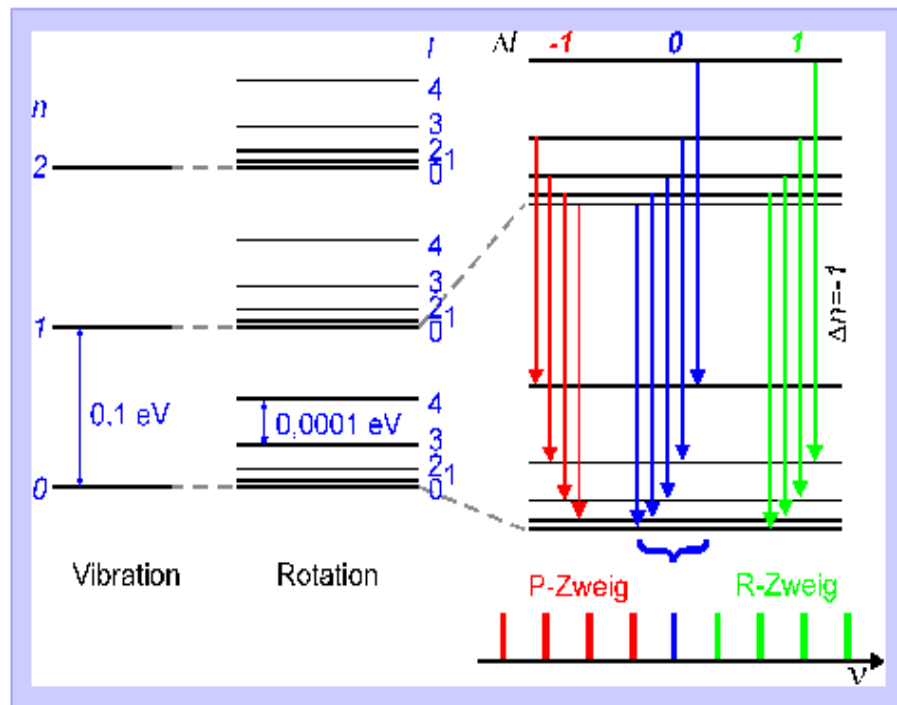


Rotation- und Vibrationspektren

Rotations- und Vibrations-Spektren treten gemeinsam auf:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Sie sind aber wegen $E_n/E_{rot} \approx 1000$ spektral getrennt.



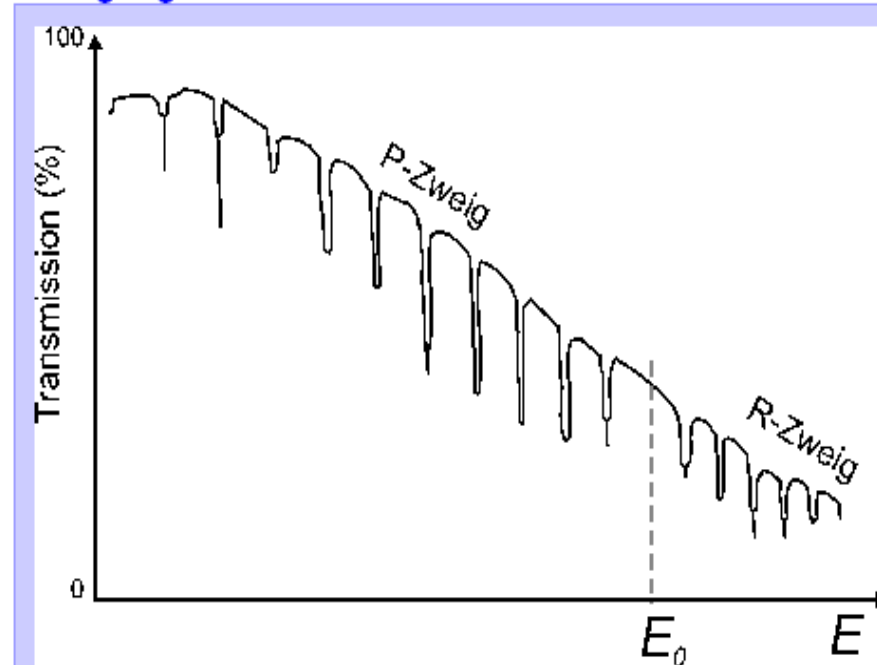
Zu jedem Vibrationsübergang gehört eine **Rotationsbande**

$$E = \hbar\omega_0 + 2Bc(l+1)$$

mit

- ▶ R-Zweig für $\Delta l = +1$
- ▶ P-Zweig für $\Delta l = -1$

Transmissionsspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCl.



Rotations-Schwingungspektroskopie

Die Rotationsquantenzahl J ändert sich hierbei um ± 1

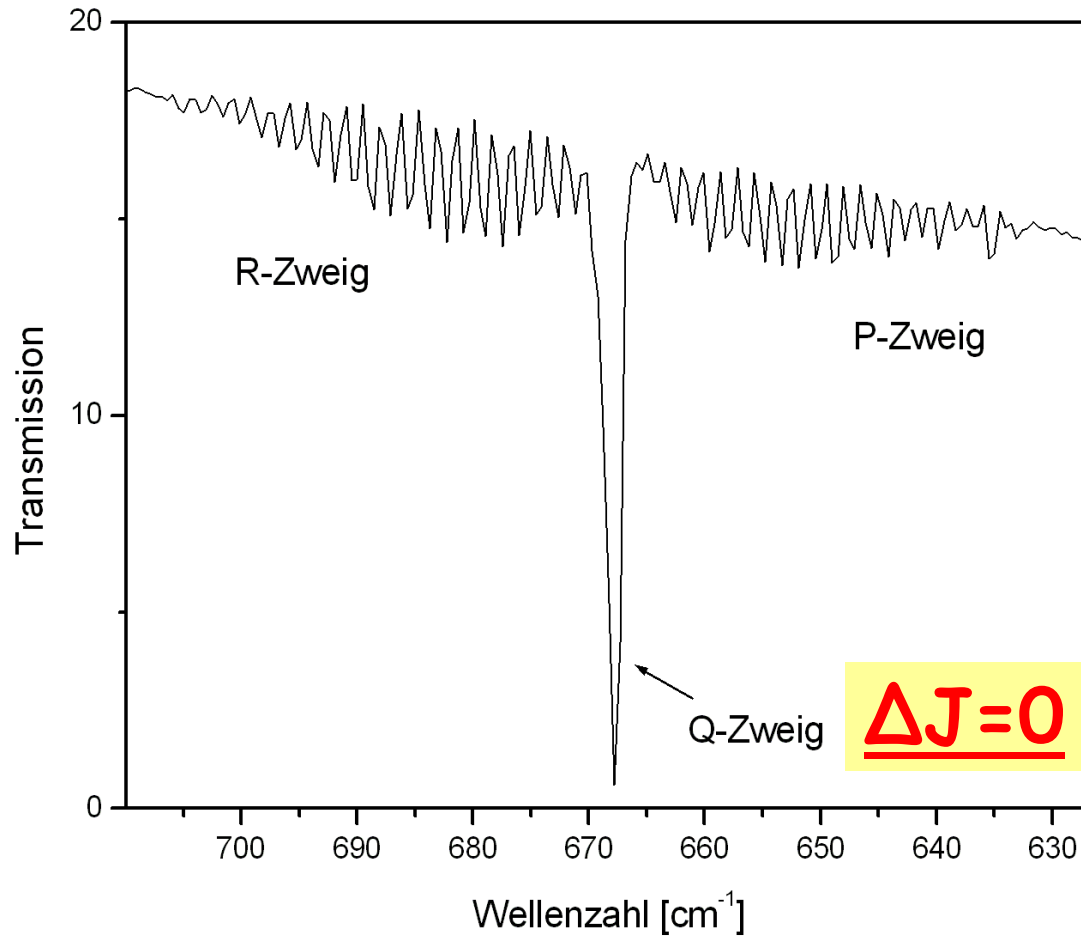
Manchmal ist ein Schwingungsübergang auch ohne Rotationsübergang möglich ($\Delta J=0$)

Dies hängt dann mit der Struktur des Moleküls zusammen:

Es muss ein Drehimpuls bei der Deformation stattfinden können. Dies ist z.B. bei der Deformationsschwingung des CO_2 der Fall.

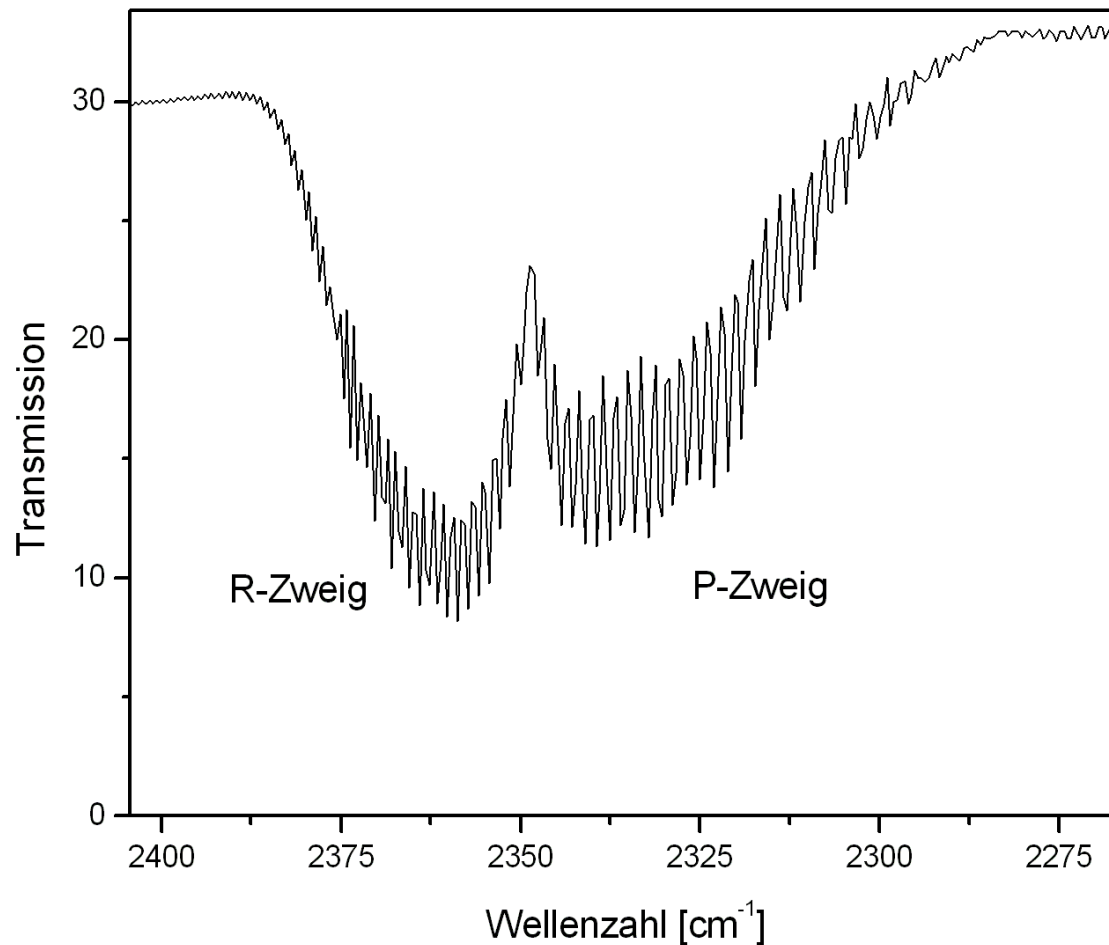
Spektren von CO₂

Deformationsschwingung des CO₂

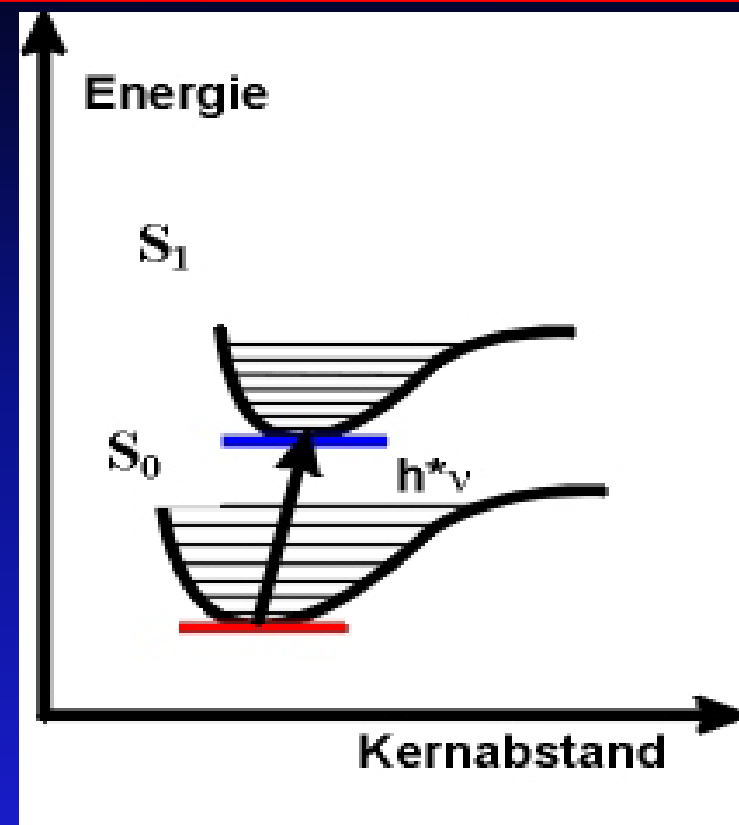
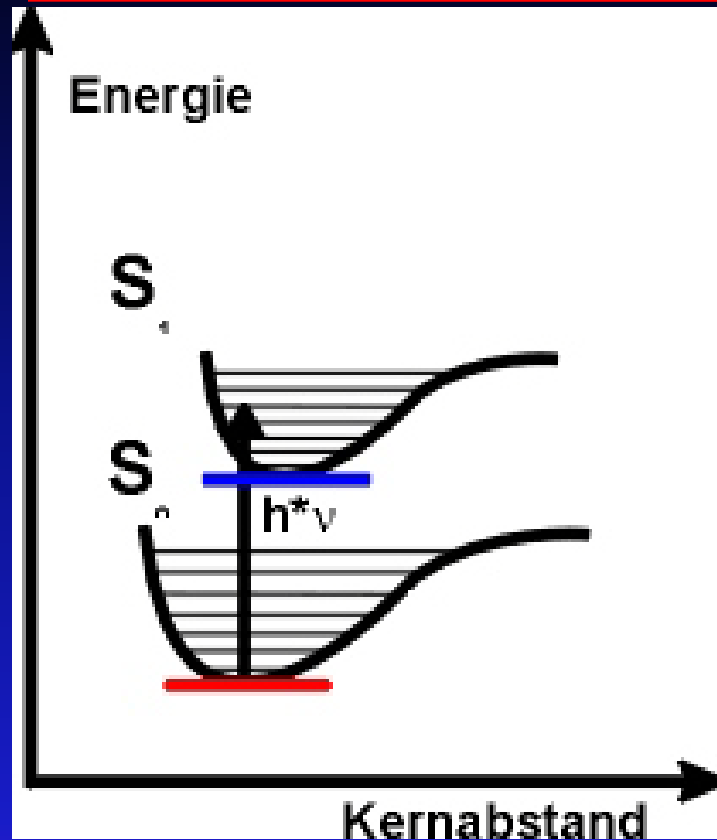


Spektren von CO₂

Asymmetrische Valenzschwingung des CO₂



Franck-Condon-Prinzip



Nach dem Frank-Condon-Prinzip ändert sich der Kernabstand während der Anregung nicht ("träge" Kernmasse). Daher muß diese Anregung zwangsläufig zu einem höheren Energiezustand des ersten angeregten Zustands führen. Der direkte Übergang in das niedrigste Niveau (Abbildung rechts) ist verboten.

Elektronische Übergänge

Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Molekülorbits.

- ▶ Atomabstand ändert sich
- ▶ Trägheitsmoment ändert sich
- ▶ Vibrationsenergie $\hbar\omega_0$ ändert sich

Energie Niveaus insgesamt:

$$E = E_e + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Für die Übergänge gilt:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_n + \Delta E_{rot}$$

mit:

$$\Delta E_n = (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 - (n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1$$

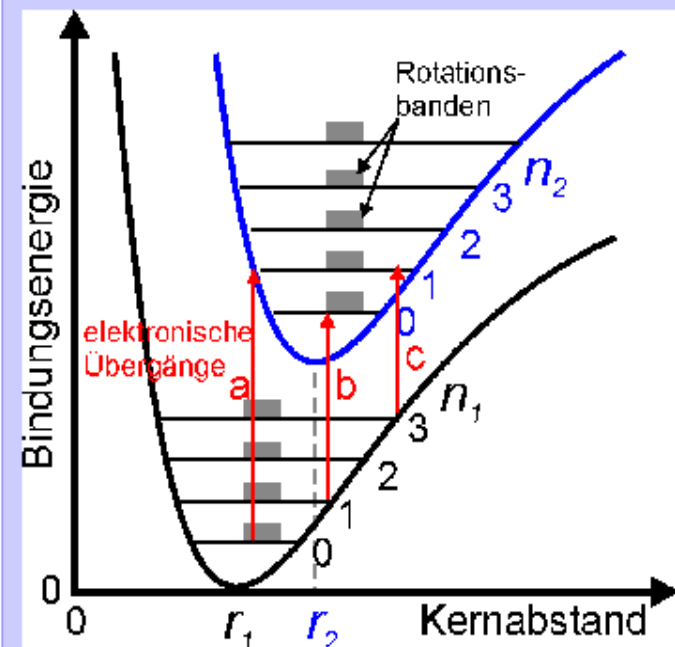
$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_2}l_2(l_2+1) - \frac{\hbar^2}{2I_1}l_1(l_1+1)$$

Jeder Übergang ist Folge von Banden bestimmt durch $n_a \rightarrow n_b$ und allen $l_a \rightarrow l_b$.

Auswahlregeln:

- ▶ $\Delta l = 0, \pm 1$
- ▶ $\Delta s = 0$
- ▶ Δv nach Franck-Condon-Prinzip

Übergang zwischen elektronischen Zuständen nach Franck-Condon-Prinzip



Während des Übergangs bleibt der Kernabstand unverändert. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit findet man in den klassischen Umkehrpunkten (a) der Elektronen, außer bei den Schwingungsgrundzuständen, dort erfolgen Übergänge aus der Mitte (b,c).

Spektren

Scharf hervortretende Linien treten nur bei Spektroskopie in der Gasphase auf. In kondensierten Phasen sind die Linien teilweise bis stark verschwommen.

Grund: Kondensierte Phasen behindern die Rotation des Moleküls

Spektren von Benzol

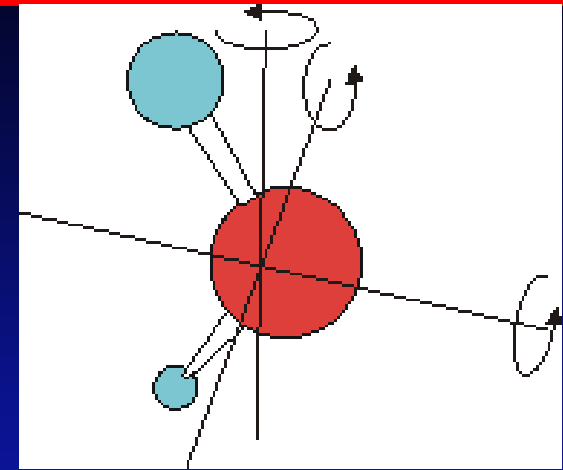
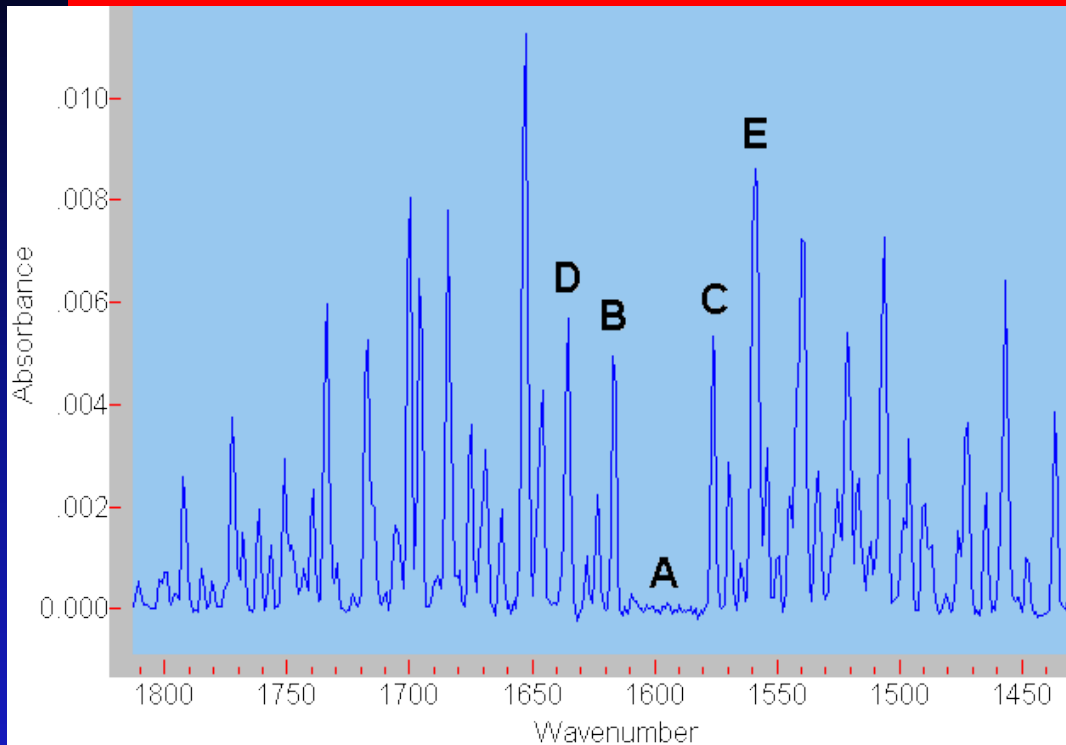


Im gasförmigen Zustand



Im flüssigen Zustand

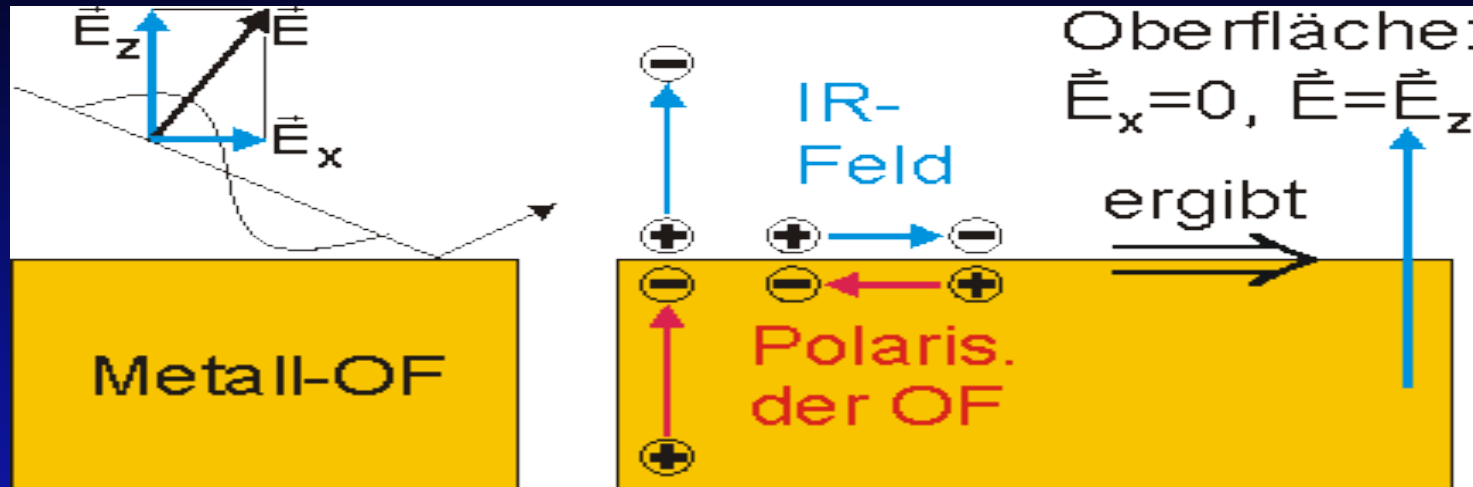
IR-Schwingungs-Rotations-Absorptions-Spektren



**3 unterschiedliche
Trägheitsmomente ->
3 Rotationslinien
zwischen A und D**

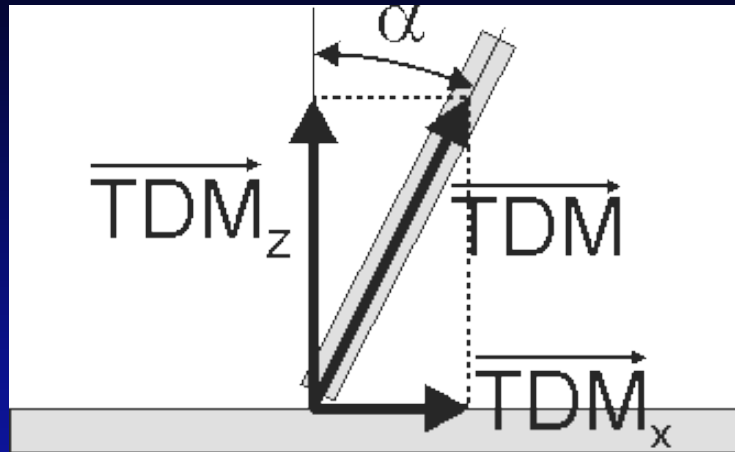
- 1. Rotations-Schwingungs-Spektren lassen sich nur beobachten, wenn die Moleküle frei rotieren können. Das ist in der Gasphase der Fall. In Flüssigkeiten und Festkörpern werden die Rotationen unterdrückt.**
- 2. Das Modell veranschaulicht in vielen Fällen die Spektrenentstehung. Es gilt leider nur qualitativ. Beispielsweise ignoriert dieses Modell komplett die Problematik der Auswahlregeln für die einzelnen Anregungen.**
- 3. Exakte Berechnungen sind nur quantenmechanisch möglich.**

Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS zur Untersuchung Schichten auf metallischen Oberflächen)_



Die parallel zur Oberfläche gerichtete Komponente verursacht eine Verschiebung von Elektronen parallel zur Oberfläche. Es entsteht eine Anhäufung negativer geladener Elektronen und positiv geladener Atomrümpfe (eine Polarisierung) in Folge derer sich ein elektrisches Feld an der Metalloberfläche aufbaut. Es ist der Ursache - dem äußeren Feld - entgegengesetzt gerichtet. Die Ladungsverschiebung erfolgt genau so lange, bis das äußere und das durch Polarisierung erzeugte Feld gleich stark sind. Dann addieren sich beide Felder zu Null, sie heben sich auf. Damit entfällt die ursächlich wirkende, elektrische Kraft, es werden keine weiteren Polarisationsladungen aufgebaut. Die senkrecht der Oberfläche gerichtete Feldkomponente erzeugt ein Polarisationsfeld, daß dem äußeren Feld gleichgerichtet ist und sich zu diesem addiert. Es kommt zu einer Verstärkung der Normalkomponente des einfallenden Felds.

Messung des Transient Dipol Moments mit IRRAS



Die Dipolmomente verteilen sich isotrop im Raum. Deshalb mißt man hier nur die Extinktionen, die der Projektion des E-Vektors auf alle Dipolübergangsmomente des gemessenen Übergangs entsprechen. Die Projektion erfolgt mit der Cosinus-Funktion des eingeschlossenen Winkels. Da die der Messung zugrunde liegenden Intensitäten dem Quadrat des E-Vektors entsprechen, skaliert die Extinktion natürlich mit dem Quadrat des Cosinus. Mathematisch betrachtet mißt man die Wechselwirkung zwischen dem E-Feld und dem über alle Raumrichtungen mit dem $\cos^2$ -gemittelten Dipolübergangsmoment. Mittelt man einen Einheitsvektor derart, so ergibt sich $1/3$ als Mittelwert. Deshalb erhält man als Extinktionsmeßwert nur $1/3$ der maximal möglichen Wechselwirkung bei ideal paralleler Orientierung aller Dipolübergangsmomente zum E-Vektor. Anders herum kann man aber aus dem Extinktionsmesswert die Größe des Dipolübergangsmoments bestimmen, indem man den Meßwert einfach mit Drei multipliziert (und die Konzentration herausrechnet).

Zusammenfassung

- Die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls kann näherungsweise durch das Trägheitsmoment $I = MR^2$ und die Rotationsquantenzahl J beschrieben werden:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}.$$

Durch die Zentrifugalaufweitung des Kernabstandes nimmt I zu und deshalb E_{rot} ab.

- Die Schwingung der Kerne erfolgt in dem Potenzial $E_{\text{pot}}(R)$, das für niedrige Schwingungsenergien durch ein harmonisches Potenzial angenähert werden kann, wodurch das schwingende Molekül als harmonischer Oszillator mit der Schwingungsenergie

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

behandelt werden kann.

Bei hohen Anregungsenergien versagt die harmonische Näherung. Der Potenzialverlauf lässt sich qualitativ gut mit dem Morse-Potenzial

beschreiben. Durch die Anharmonizität nimmt der Abstand der Schwingungsniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl ab.

Zum Mitnehmen

Moleküle: Rotation und Schwingungen
quantisiert und charakteristisch für jedes Molekül

Vibrations-Übergänge im Infrarotbereich

Rotations-Übergänge im Mikrowellenbereich

Jedoch Drehimpulserhaltung bevorzugt gleichzeitige
Änderung von Vibrations- und Rotationsniveau

Raman-Absorption durch induzierte Dipole

IR-Absorption durch permanente Dipole