

Aufbau der Materie

Prof. Dr. Katrin F. Domke

Lehrstuhl Physikalische Chemie II

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Recap L4

QM und kompliziertere, reale Atom- und Molekülsysteme

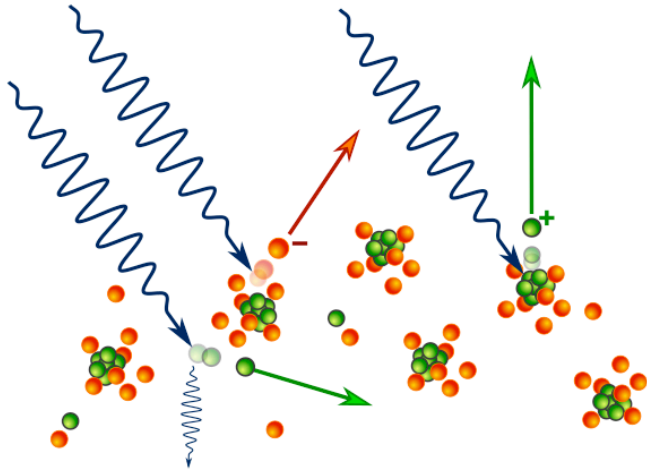
- ▶ He-Atom, Pauli-Prinzip, Aufbau-Prinzip
- ▶ Störungstheorie vs Variationstheorie
- ▶ Born-Oppenheimer-Näherung
- ▶ Molekülorbitale (LCAO-MO Theorie, Eigenschaften)

Übersicht L5

- ▶ Spektroskopie, Auswahlregeln, elektromagnetisches Spektrum
- ▶ Rotationen und Rotationsspektroskopie
- ▶ Vibrationen und Vibrationsspektroskopie
 - ▶ IR-Spektroskopie
 - ▶ Raman-Spektroskopie

Spektroskopie vermisst die WW elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Unser meistes Wissen über Materie stammt aus der Beobachtung von Licht-Materie-WW

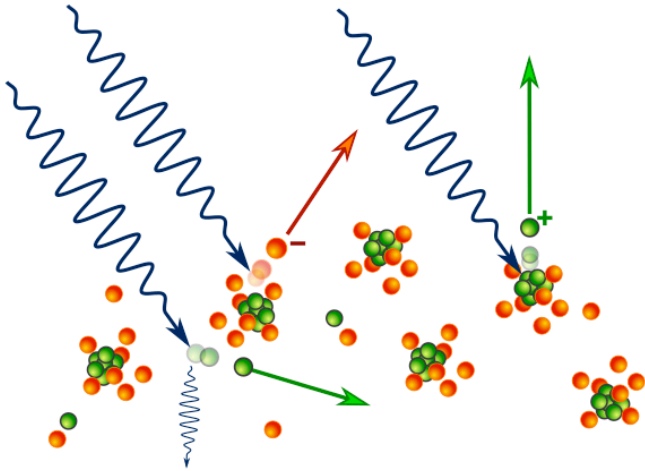


Spektroskopie vermisst die WW elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Unser meistes Wissen über Materie stammt aus der Beobachtung von Licht-Materie-WW

QM \leftrightarrow Spektroskopie -Pingpong:

Energiezustände und Eigenschaften von Materie vorhersagen und verstehen!

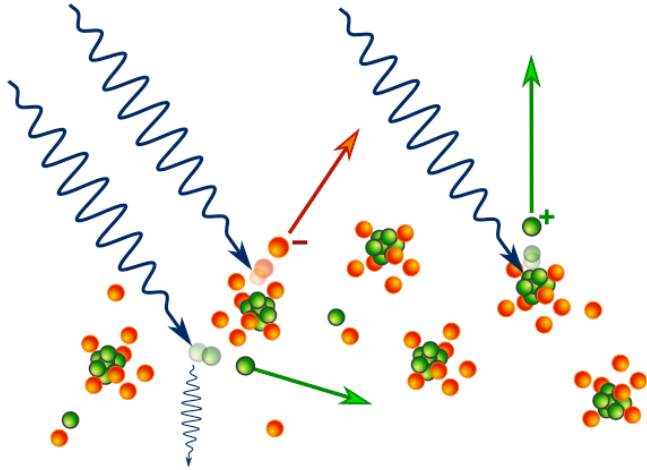


Spektroskopie vermisst die WW elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Unser meistes Wissen über Materie stammt aus der Beobachtung von Licht-Materie-WW

QM \leftrightarrow Spektroskopie -Pingpong:

Energiezustände und Eigenschaften von Materie vorhersagen und verstehen!



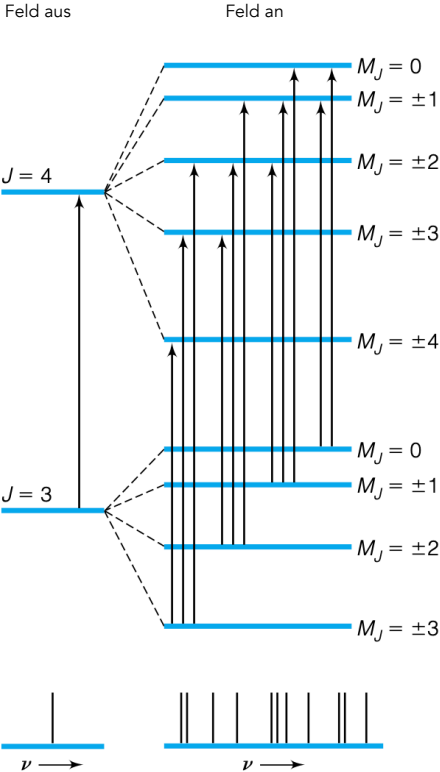
- ▶ (magnetische, behandeln wir später)
- ▶ elektronische
- ▶ Rotations-
- ▶ Vibrations- (Schwingungs-)Zustände und -Energien

sowie die zugehörigen Atom- bzw. Molekülbewegungen

Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

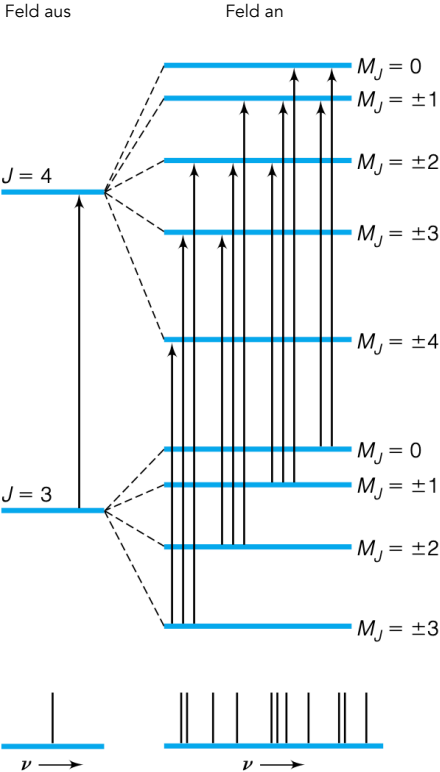
Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?



Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

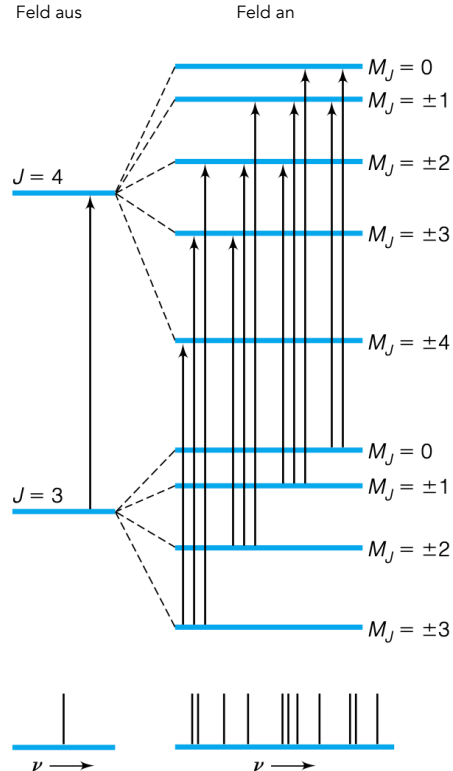
Welche Übergänge sind erlaubt?



Wenn ein System mit einer bestimmten Wellenfunktion Energie aufnimmt oder abgibt, so ändert sich seine Wellenfunktion (und seine Energie). Energiedifferenz = Observable in Spektroskopie (daher so wichtig in QM).

Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?



Wenn ein System mit einer bestimmten Wellenfunktion Energie aufnimmt oder abgibt, so ändert sich seine Wellenfunktion (und seine Energie). Energiedifferenz = Observable in Spektroskopie (daher so wichtig in QM).

Energieerhaltung: $E(\Psi_f) - E(\Psi_i) = E_{Photon}$ bzw. $\Delta E = h\nu$ mit f : Endzustand (*final*) und i : Anfangszustand (*initial*)

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment M eines Systems ist definiert als $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment M eines Systems ist definiert als $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$

wobei

$$\hat{\mu} \equiv \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = \sum_{\text{Anzahl Teilchen}} e_i (x_i + y_i + z_i)$$

mit $\hat{\mu}$: Operator des elektrischen Dipolmoments, e :
Teilchenladung, x_i, y_i, z_i : Teilchenkoordinaten

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment M eines Systems ist definiert als $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$

wobei

$$\hat{\mu} \equiv \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = \sum_{\text{Anzahl Teilchen}} e_i (x_i + y_i + z_i)$$

mit $\hat{\mu}$: Operator des elektrischen Dipolmoments, e :
Teilchenladung, x_i, y_i, z_i : Teilchenkoordinaten

System befindet sich eine endliche Zeit in zwei Zuständen gleichzeitig (QM). Teilchendichte oszilliert örtlich mit definierter Frequenz = Dipol.

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment M eines Systems ist definiert als $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$

wobei

$$\hat{\mu} \equiv \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = \sum_{\text{Anzahl Teilchen}} e_i (x_i + y_i + z_i)$$

mit $\hat{\mu}$: Operator des elektrischen Dipolmoments, e :
Teilchenladung, x_i, y_i, z_i : Teilchenkoordinaten

System befindet sich eine endliche Zeit in zwei Zuständen gleichzeitig (QM). Teilchendichte oszilliert örtlich mit definierter Frequenz = Dipol.

Übergänge können auch durch Magnetdipol- oder Polarisationsänderungen induziert werden; elektrischer Dipolübergang am häufigsten

Das Übergangsdipolmoment, M , ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Strahlung zu absorbieren oder emittieren

Das Übergangsdipolmoment M eines Systems ist definiert als $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$

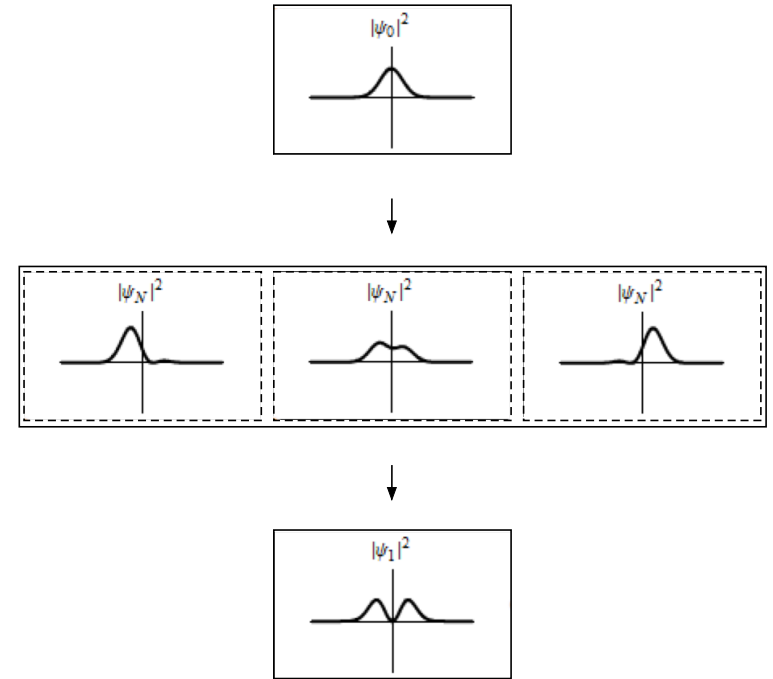
wobei

$\hat{\mu} \equiv \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = \sum_{\text{Anzahl Teilchen}} e_i (x_i + y_i + z_i)$
mit $\hat{\mu}$: Operator des elektrischen Dipolmoments, e :
Teilchenladung, x_i, y_i, z_i : Teilchenkoordinaten

System befindet sich eine endliche Zeit in zwei Zuständen gleichzeitig (QM). Teilchendichte oszilliert örtlich mit definierter Frequenz = Dipol.

Übergänge können auch durch Magnetdipol- oder Polarisationsänderungen induziert werden; elektrischer Dipolübergang am häufigsten

Aufenthaltswahrscheinlichkeit für i, t, f Zustände (t : transition)



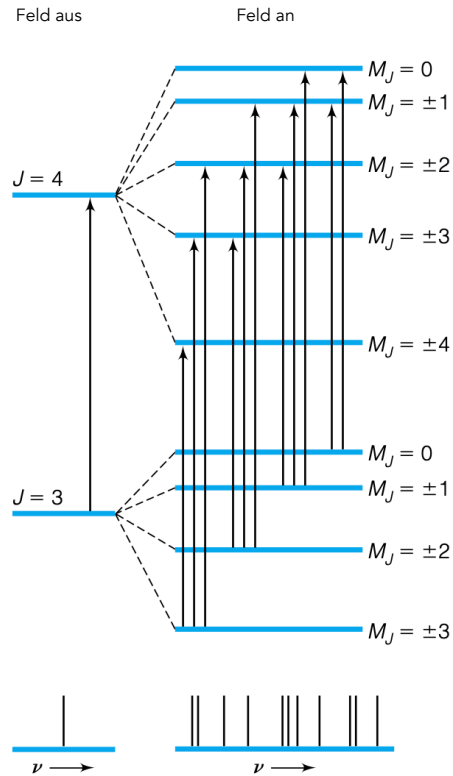
adapted from wikipedia.org

Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?

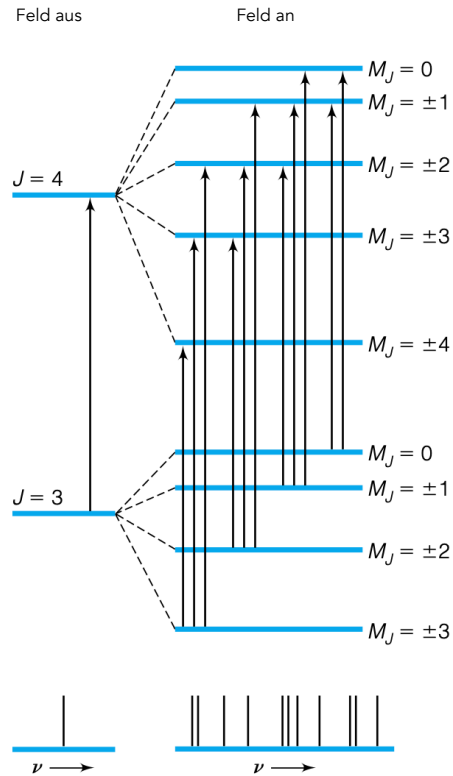
$M \neq 0$: erlaubter Übergang

$M = 0$: verbotener Übergang



Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?



$M \neq 0$: erlaubter Übergang

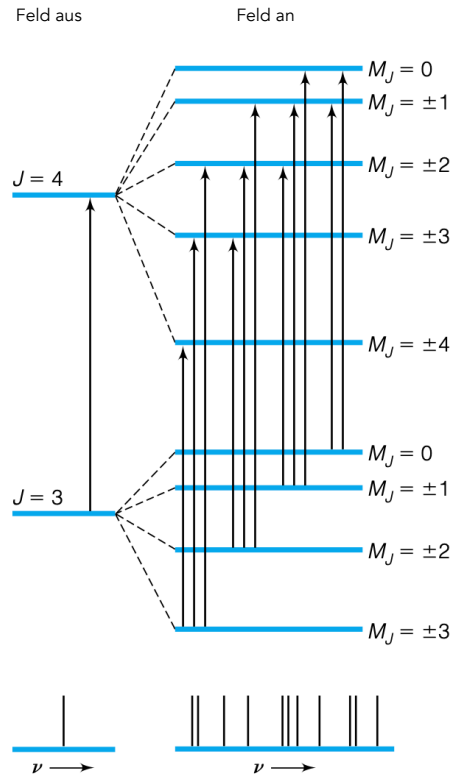
$M = 0$: verbotener Übergang

Damit das Integral in $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$ einen Wert $\neq 0$ hat, müssen die irreduziblen Darstellungen Γ der drei Komponenten des Integranden die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Systems, A_1 , beinhalten. D.h.

$$A_1 \subset \Gamma_{\Psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\Psi_i}$$

Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?



$M \neq 0$: erlaubter Übergang

$M = 0$: verbotener Übergang

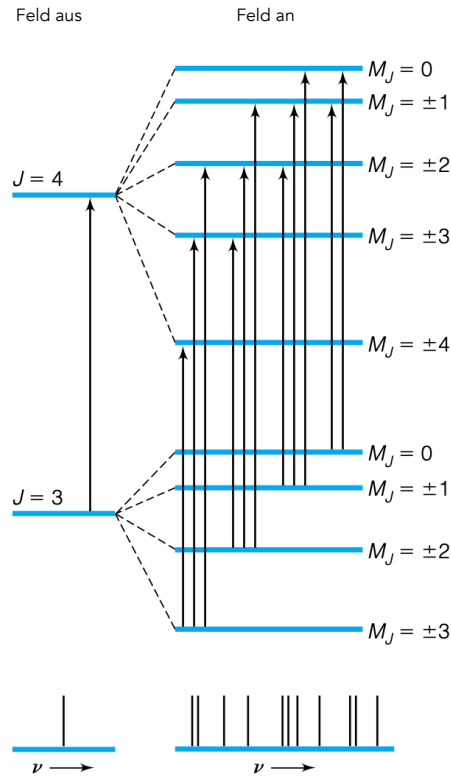
Damit das Integral in $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$ einen Wert $\neq 0$ hat, müssen die irreduziblen Darstellungen Γ der drei Komponenten des Integranden die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Systems, A_1 , beinhalten. D.h.

$$A_1 \subset \Gamma_{\Psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\Psi_i}$$

Reale Systeme sind keine idealen Systeme: es können auch QM-verbotene Übergänge stattfinden, aber mit geringer Wahrscheinlichkeit!

Auswahlregeln sind QM Vorhersagen erlaubter Spektral-/Energieübergänge

Welche Übergänge sind erlaubt?



$M \neq 0$: erlaubter Übergang

$M = 0$: verbotener Übergang

Damit das Integral in $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$ einen Wert $\neq 0$ hat, müssen die irreduziblen Darstellungen Γ der drei Komponenten des Integranden die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Systems, A_1 , beinhalten. D.h.

$$A_1 \subset \Gamma_{\Psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\Psi_i}$$

Reale Systeme sind keine idealen Systeme: es können auch QM-verbotene Übergänge stattfinden, aber mit geringer Wahrscheinlichkeit!

Von M abgeleitete Auswahlregeln ermöglichen sehr gute Vorhersagen von Spektren und ermöglichen deren Interpretation.

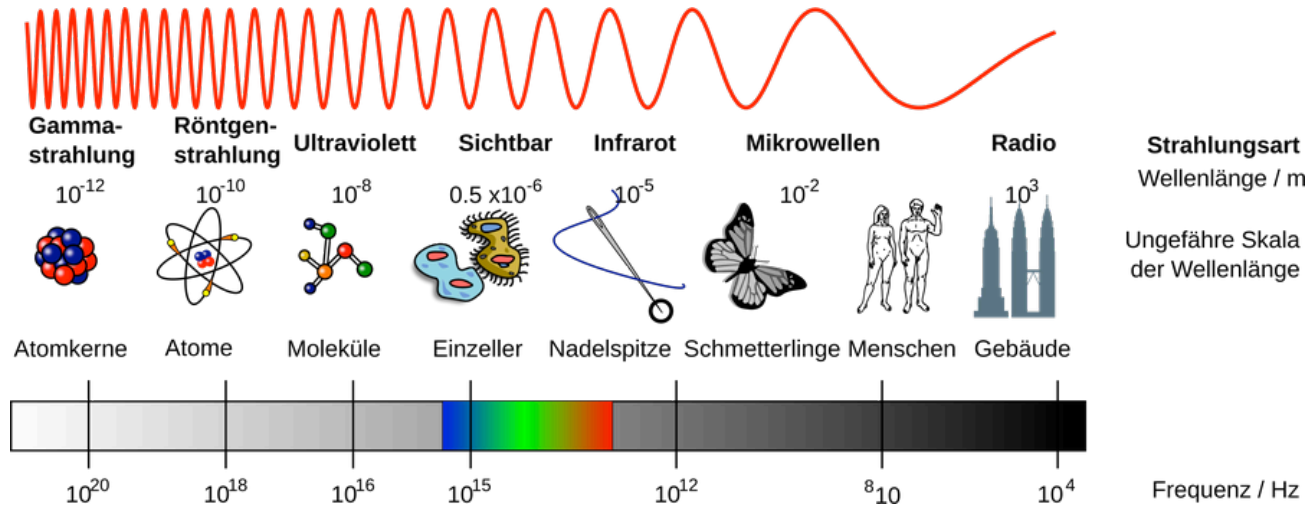
Das elektromagnetische Spektrum und Photonenenergien

$c = \lambda\nu$ und $E = h\nu$ und $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (Einheiten?)

Das elektromagnetische Spektrum und Photonenenergien

$c = \lambda\nu$ und $E = h\nu$ und $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (Einheiten?)

sichtbar ca. 400-750 nm

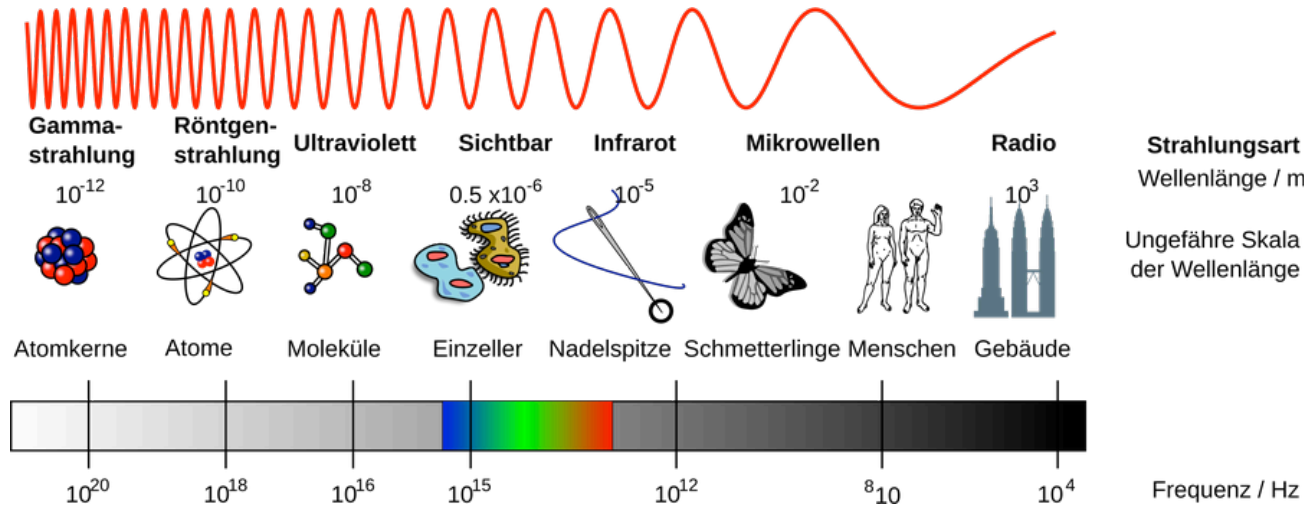


space-awareness.org

Das elektromagnetische Spektrum und Photonenenergien

$$c = \lambda \nu \text{ und } E = h\nu \text{ und } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (Einheiten?)}$$

sichtbar ca. 400-750 nm



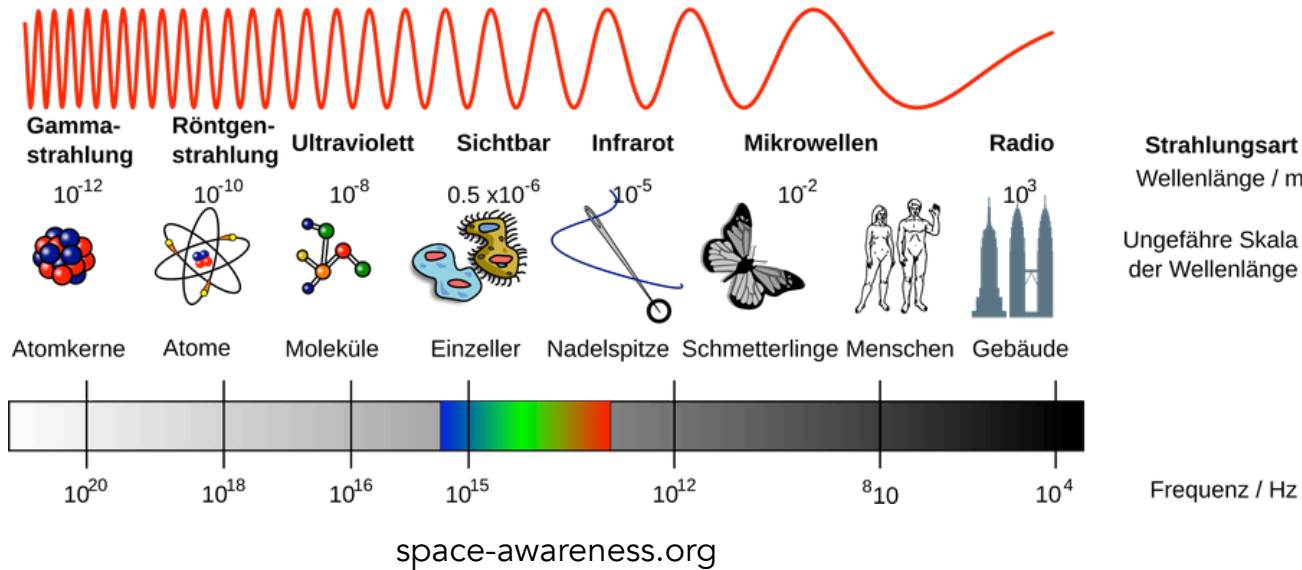
space-awareness.org

Spektralübergänge haben charakteristische Frequenzen:

Das elektromagnetische Spektrum und Photonenenergien

$$c = \lambda\nu \text{ und } E = h\nu \text{ und } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (Einheiten?)}$$

sichtbar ca. 400-750 nm



Spektralübergänge haben charakteristische Frequenzen:

- ▶ elektronisch: UV bis sichtbar [nm, eV]
- ▶ Rotation: Mikrowellen [MHz, GHz]
- ▶ Vibration: Infrarot [μm , cm^{-1} , eV]

True or false?

True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.

True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.

True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.
- ▶ Die Spektroskopie-Auswahlregeln bestimmen, zwischen welchen Energieniveaus sich ein System bewegen darf.

True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.
- ▶ Die Spektroskopie-Auswahlregeln bestimmen, zwischen welchen Energieniveaus sich ein System bewegen darf.
- ▶ Das Übergangsdipolmoment eines Systems absorbiert Licht-Strahlung.

True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.
- ▶ Die Spektroskopie-Auswahlregeln bestimmen, zwischen welchen Energieniveaus sich ein System bewegen darf.
- ▶ Das Übergangsdipolmoment eines Systems absorbiert Licht-Strahlung.
- ▶ Während des Übergangs befindet sich das System in Anfangs- und Endzuständen gleichzeitig und kreiert dadurch einen oszillierenden Dipol.

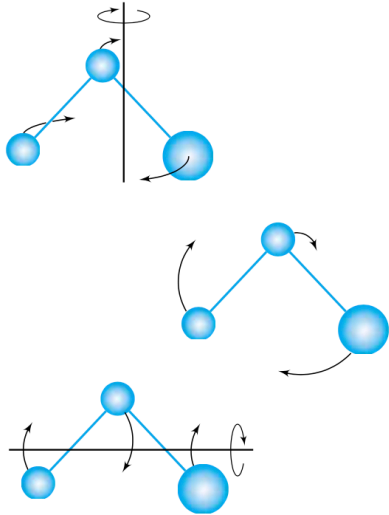
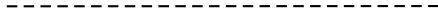
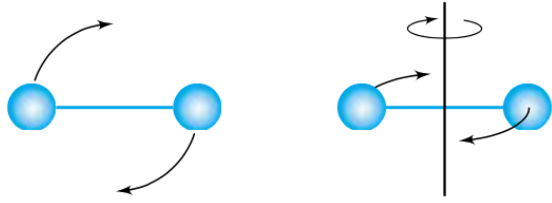
True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.
- ▶ Die Spektroskopie-Auswahlregeln bestimmen, zwischen welchen Energieniveaus sich ein System bewegen darf.
- ▶ Das Übergangsdipolmoment eines Systems absorbiert Licht-Strahlung.
- ▶ Während des Übergangs befindet sich das System in Anfangs- und Endzuständen gleichzeitig und kreiert dadurch einen oszillierenden Dipol.
- ▶ Übergänge mit $M = 0$ finden nicht statt.

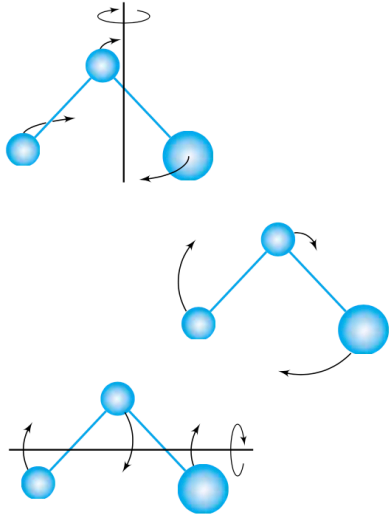
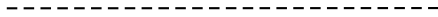
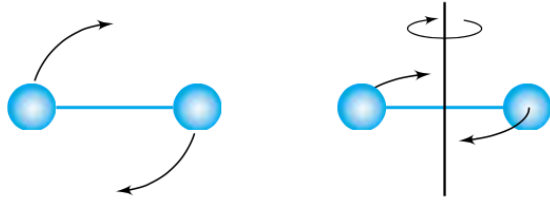
True or false?

- ▶ Mittels Spektroskopie können wir Energiezustände von Materie bestimmen.
- ▶ Es gibt Rotations- und Schwingungsspektroskopie-Methoden.
- ▶ Die Spektroskopie-Auswahlregeln bestimmen, zwischen welchen Energieniveaus sich ein System bewegen darf.
- ▶ Das Übergangsdipolmoment eines Systems absorbiert Licht-Strahlung.
- ▶ Während des Übergangs befindet sich das System in Anfangs- und Endzuständen gleichzeitig und kreiert dadurch einen oszillierenden Dipol.
- ▶ Übergänge mit $M = 0$ finden nicht statt.
- ▶ Der sichtbare Wellenlängenbereich erstreckt sich von ca. 400-750 μm .

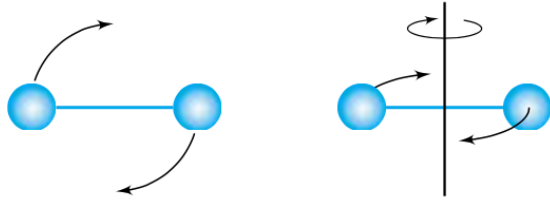
Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben



Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben
Energien eines diatomaren (bzw. linearen) Moleküls gut
anzunähern mit 3D Rotator:

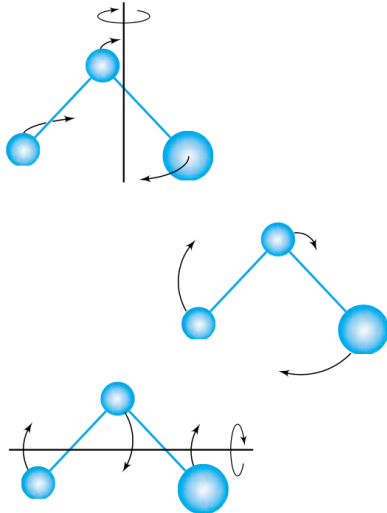


Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben
 Energien eines diatomaren (bzw. linearen) Moleküls gut
 anzunähern mit 3D Rotator:

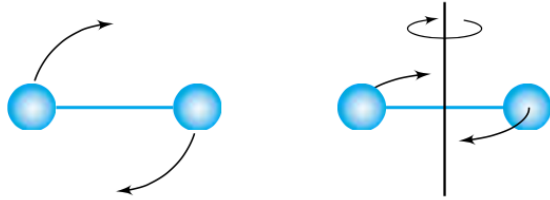


$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

mit $I = \mu r^2$ und QZ $J = 0, 1, 2, \dots$, die den
 Gesamtdrehimpuls des 3D Rotators (Moleküls)
 beschreibt



Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben
 Energien eines diatomaren (bzw. linearen) Moleküls gut
 anzunähern mit 3D Rotator:

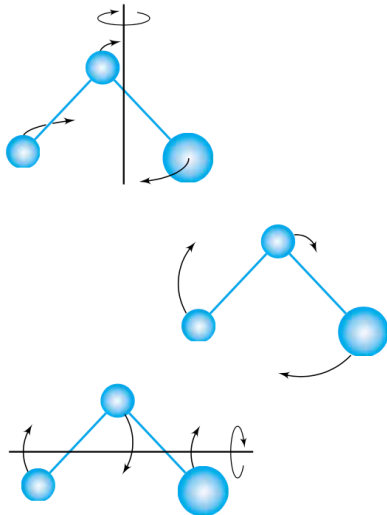


$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

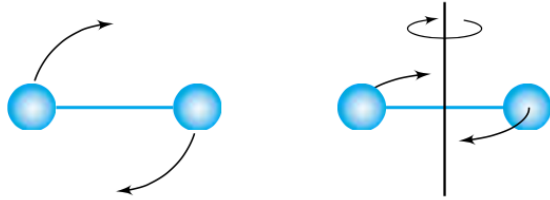
mit $I = \mu r^2$ und QZ $J = 0, 1, 2, \dots$, die den
 Gesamtdrehimpuls des 3D Rotators (Moleküls)
 beschreibt

analog ist die Gesamtdrehimpulsobservable

$$\hat{L}^2 \psi = J(J+1)\hbar^2 \psi$$



Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben
 Energien eines diatomaren (bzw. linearen) Moleküls gut
 anzunähern mit 3D Rotator:



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

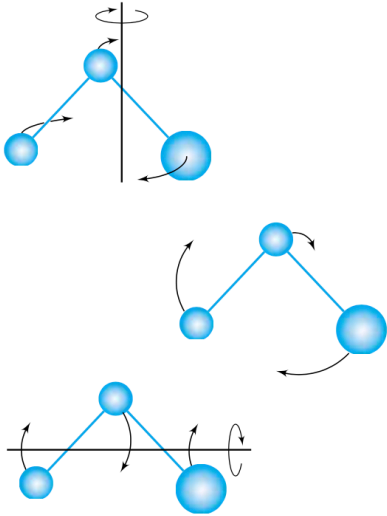
mit $I = \mu r^2$ und QZ $J = 0, 1, 2, \dots$, die den
 Gesamtdrehimpuls des 3D Rotators (Moleküls)
 beschreibt

analog ist die Gesamtdrehimpulsobservable

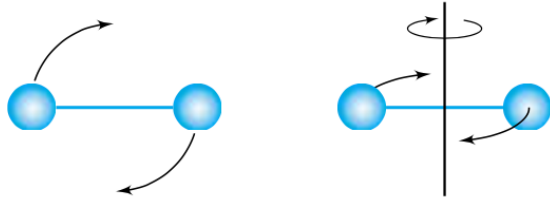
$$\hat{L}^2 \psi = J(J+1)\hbar^2 \psi$$

sowie deren z-Komponente

$\hat{L}_z \psi = M_J \hbar \psi$ mit $|M_J| \leq J$ (Jedes Rotationsniveau ist
 somit $2J + 1$ -fach entartet.)



Molekülrotationen werden mit Hilfe der zwei QZ J und M_J beschrieben
 Energien eines diatomaren (bzw. linearen) Moleküls gut
 anzunähern mit 3D Rotator:



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

mit $I = \mu r^2$ und QZ $J = 0, 1, 2, \dots$, die den
 Gesamtdrehimpuls des 3D Rotators (Moleküls)
 beschreibt

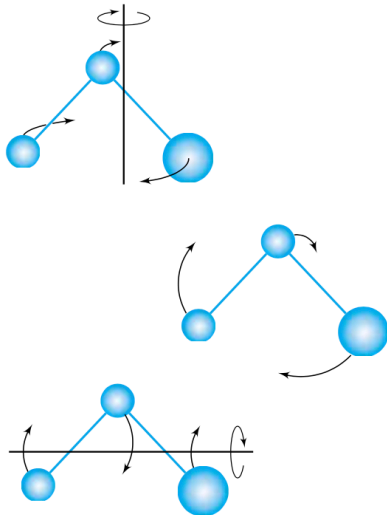
analog ist die Gesamtdrehimpulsobservable

$$\hat{L}^2 \psi = J(J+1)\hbar^2 \psi$$

sowie deren z-Komponente

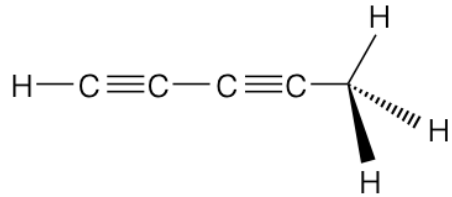
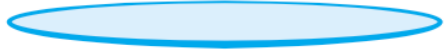
$\hat{L}_z \psi = M_J \hbar \psi$ mit $|M_J| \leq J$ (Jedes Rotationsniveau ist
 somit $2J + 1$ -fach entartet.)

Für nicht-lineare Moleküle mit bestimmten
 Symmetrieelementen Trägheitsmomente I_a, I_b, I_c entlang
 der drei Hauptachsen des Moleküls bestimmen



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel

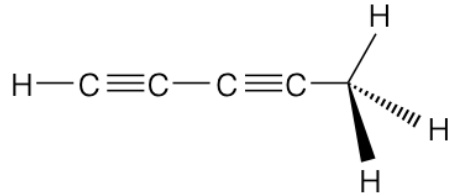
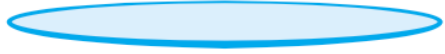


oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



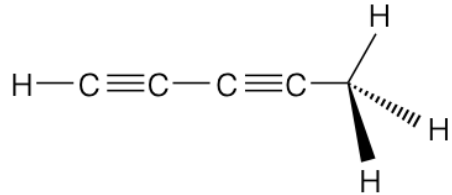
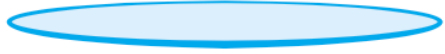
Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

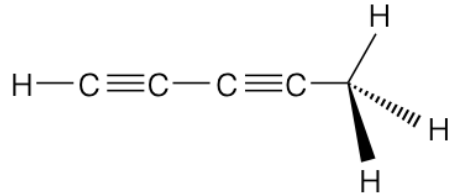
- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH_4 , SF_6 , C_8H_8)

oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

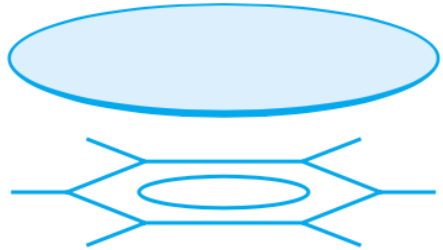
prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

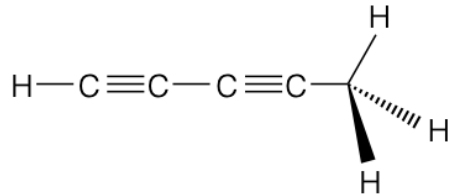
- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH_4 , SF_6 , C_8H_8)
- ▶ oblater symmetrischer Kreisel: $I_a = I_b < I_c$ (Oblate)

oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

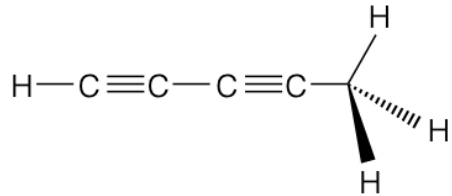
- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH_4 , SF_6 , C_8H_8)
- ▶ oblater symmetrischer Kreisel: $I_a = I_b < I_c$ (Oblate)
- ▶ prolater symmetrischer Kreisel: $I_a < I_b = I_c$ (Zigarre)

oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

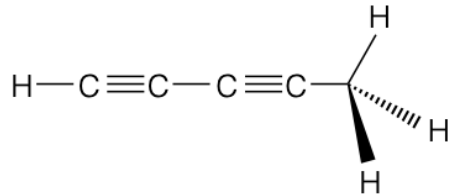
- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH_4 , SF_6 , C_8H_8)
- ▶ oblater symmetrischer Kreisel: $I_a = I_b < I_c$ (Oblate)
- ▶ prolater symmetrischer Kreisel: $I_a < I_b = I_c$ (Zigarre)
- ▶ asymmetrischer Kreisel: $I_a < I_b < I_c$

oblater symmetrischer Kreisel



Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH₄, SF₆, C₈H₈)
- ▶ oblater symmetrischer Kreisel: $I_a = I_b < I_c$ (Oblate)
- ▶ prolater symmetrischer Kreisel: $I_a < I_b = I_c$ (Zigarre)
- ▶ asymmetrischer Kreisel: $I_a < I_b < I_c$

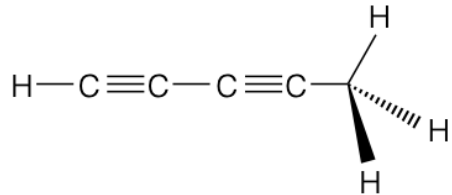
oblater symmetrischer Kreisel



Def. Rotationskonstanten $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}$ bzw. $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a c}$ (B, C analog)

Rotationsenergien nicht-linearer Moleküle mit bestimmten Symmetrien

prolater symmetrischer Kreisel



Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Moleküls bestimmen

- ▶ sphärischer Kreisel: $I_a = I_b = I_c$ mit $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ (z.B. CH₄, SF₆, C₈H₈)
- ▶ oblater symmetrischer Kreisel: $I_a = I_b < I_c$ (Oblate)
- ▶ prolater symmetrischer Kreisel: $I_a < I_b = I_c$ (Zigarre)
- ▶ asymmetrischer Kreisel: $I_a < I_b < I_c$

oblater symmetrischer Kreisel



Def. Rotationskonstanten $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}$ bzw. $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a c}$ (B, C analog)

Sphärischer Kreisel: $E_{rot} = BJ(J+1)$, Gesamtdrehimpuls $\sqrt{J(J+1)}\hbar$

Prolater symmetrischer Kreisel: $E_{rot} = BJ(J+1) + (A-B)K^2$

Oblater symmetrischer Kreisel: $E_{rot} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$

mit $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ Komponente des Gesamtdrehimpulses der ungleichen Achse

Beispiel: Rotationsenergien von Ammoniak bestimmen

Ammoniak hat zwei definierte Trägheitsmomente von $4.413 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und $2.806 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

Beispiel: Rotationsenergien von Ammoniak bestimmen

Ammoniak hat zwei definierte Trägheitsmomente von $4.413 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und $2.806 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

1) I korrekt benennen: Ammoniak ist ein oblater symmetrischer Kreisel. Daher $I_a = I_b < I_c$

Beispiel: Rotationsenergien von Ammoniak bestimmen

Ammoniak hat zwei definierte Trägheitsmomente von $4.413 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und $2.806 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

1) I korrekt benennen: Ammoniak ist ein oblater symmetrischer Kreisel. Daher $I_a = I_b < I_c$

2) Rotationskonstanten berechnen: $A = B = \frac{\hbar^2}{2I_a} = 1.982 \cdot 10^{-22} \text{ J}$; $C = 1.260 \cdot 10^{-22} \text{ J}$

Beispiel: Rotationsenergien von Ammoniak bestimmen

Ammoniak hat zwei definierte Trägheitsmomente von $4.413 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und $2.806 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

1) I korrekt benennen: Ammoniak ist ein oblater symmetrischer Kreisel. Daher $I_a = I_b < I_c$

2) Rotationskonstanten berechnen: $A = B = \frac{\hbar^2}{2I_a} = 1.982 \cdot 10^{-22} \text{ J}$; $C = 1.260 \cdot 10^{-22} \text{ J}$

3) Wie groß ist die kleinste Rotationsenergie größer 0?

$$J = 1, K = 1: E = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 = 3.242 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Beispiel: Rotationsenergien von Ammoniak bestimmen

Ammoniak hat zwei definierte Trägheitsmomente von $4.413 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und $2.806 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

1) I korrekt benennen: Ammoniak ist ein oblater symmetrischer Kreisel. Daher $I_a = I_b < I_c$

2) Rotationskonstanten berechnen: $A = B = \frac{\hbar^2}{2I_a} = 1.982 \cdot 10^{-22} \text{ J}$; $C = 1.260 \cdot 10^{-22} \text{ J}$

3) Wie groß ist die kleinste Rotationsenergie größer 0?

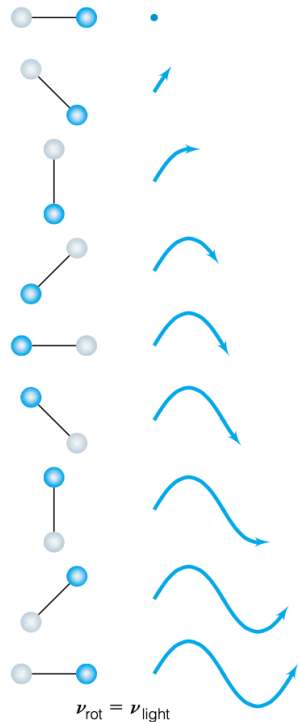
$$J = 1, K = 1: E = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 = 3.242 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

4) Wie groß ist die nächstgrößere Rotationsenergie?

$$J = 1, K = 0 \text{ (kleineres } K, \text{ größere Energie, nicht intuitiv!)}: E = 3.964 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

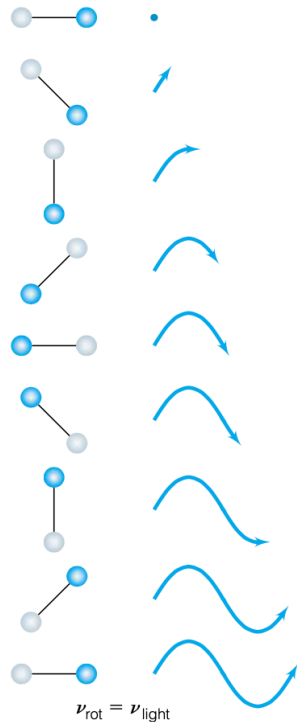
Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.



Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.

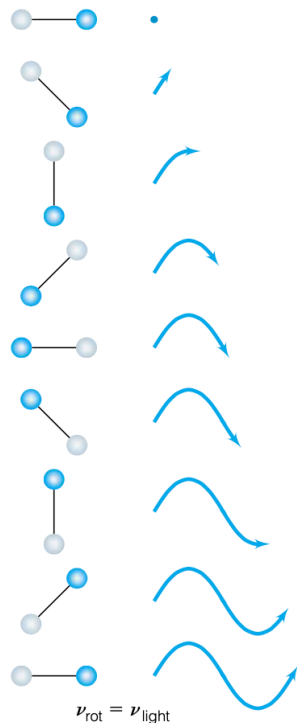
Wenn EM Feld (Licht) \approx EM Feld (rotierendes Molekül) \rightarrow WW!



Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.

Wenn EM Feld (Licht) \approx EM Feld (rotierendes Molekül) \rightarrow WW!

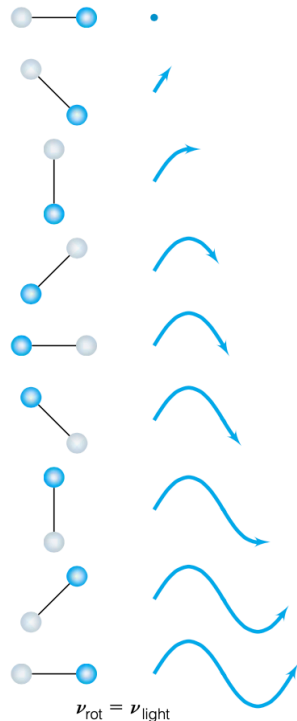


Photonen haben einen Drehimpuls ($s = 1$). Energie- und Impulserhaltung: Gesamtdrehimpuls Photon+Molekül darf sich nicht ändern durch Übergang!

Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.

Wenn EM Feld (Licht) \approx EM Feld (rotierendes Molekül) \rightarrow WW!



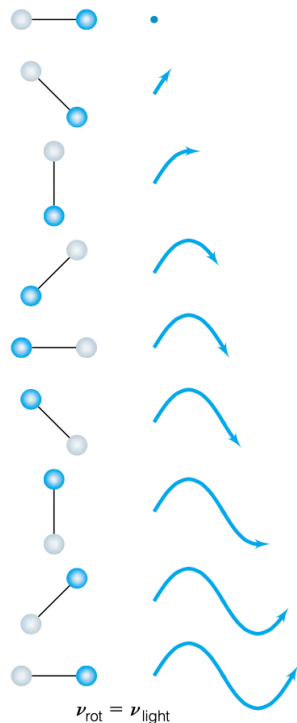
Photonen haben einen Drehimpuls ($s = 1$). Energie- und Impulserhaltung: Gesamtdrehimpuls Photon+Molekül darf sich nicht ändern durch Übergang!

Im allgemeinen daher $\Delta J = \pm 1$ erlaubt.

Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.

Wenn EM Feld (Licht) \approx EM Feld (rotierendes Molekül) \rightarrow WW!



Photonen haben einen Drehimpuls ($s = 1$). Energie- und Impulserhaltung: Gesamtdrehimpuls Photon+Molekül darf sich nicht ändern durch Übergang!

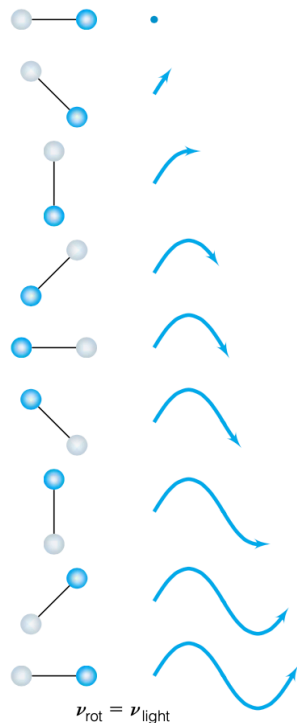
Im allgemeinen daher $\Delta J = \pm 1$ erlaubt.

Für lineare Moleküle zudem $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Die Auswahlregeln für Rotationspektroskopie für reine Rotationsübergänge

Wenn ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, entsteht bei der Rotation ein oszillierendes elektromagnetisches (EM) Feld.

Wenn EM Feld (Licht) \approx EM Feld (rotierendes Molekül) \rightarrow WW!



Photonen haben einen Drehimpuls ($s = 1$). Energie- und Impulserhaltung: Gesamtdrehimpuls Photon+Molekül darf sich nicht ändern durch Übergang!

Im allgemeinen daher $\Delta J = \pm 1$ erlaubt.

Für lineare Moleküle zudem $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

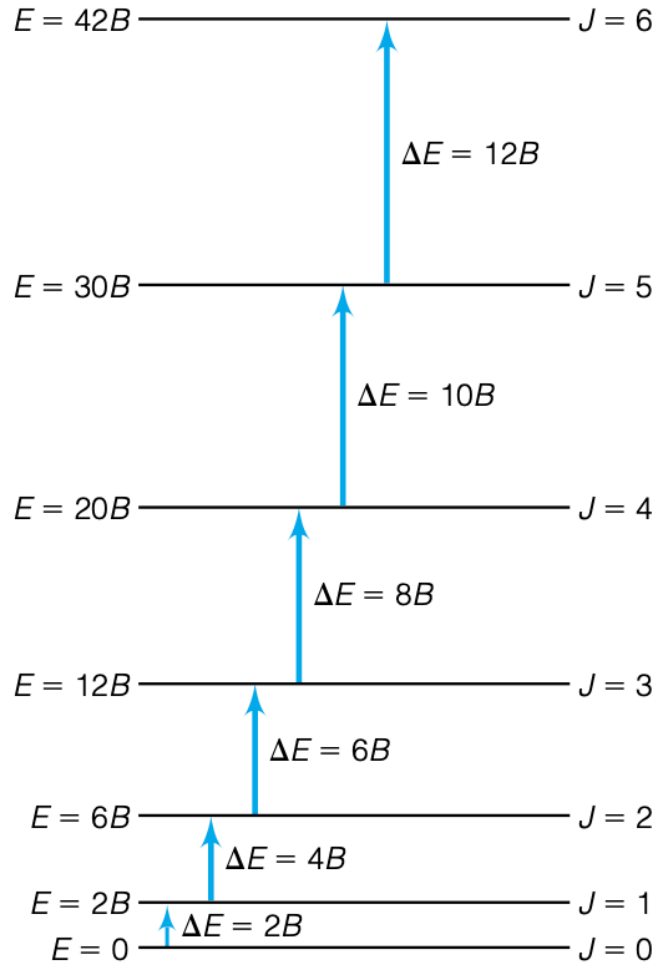
Für symmetrische Kreisel $\Delta K = 0$, da das EM Feld die Molekülrotation in Bezug auf die (ungleiche) Bildachse nicht ändern kann!

Rotationspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen

Rotationspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen

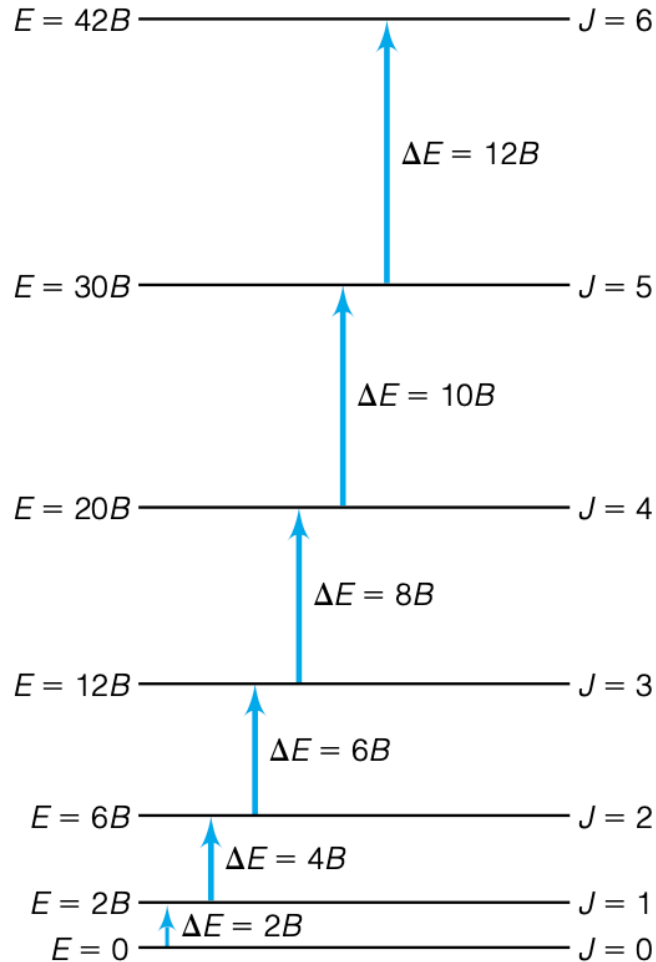
$\Delta E = 2B(J + 1)$ mit Absorption: $E(J) \rightarrow E(J + 1)$
(Emission: $E(J + 1) \rightarrow E(J)$, umgekehrtes Vorzeichen)

Rotationspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen



$\Delta E = 2B(J + 1)$ mit Absorption: $E(J) \rightarrow E(J + 1)$
(Emission: $E(J + 1) \rightarrow E(J)$, umgekehrtes Vorzeichen)

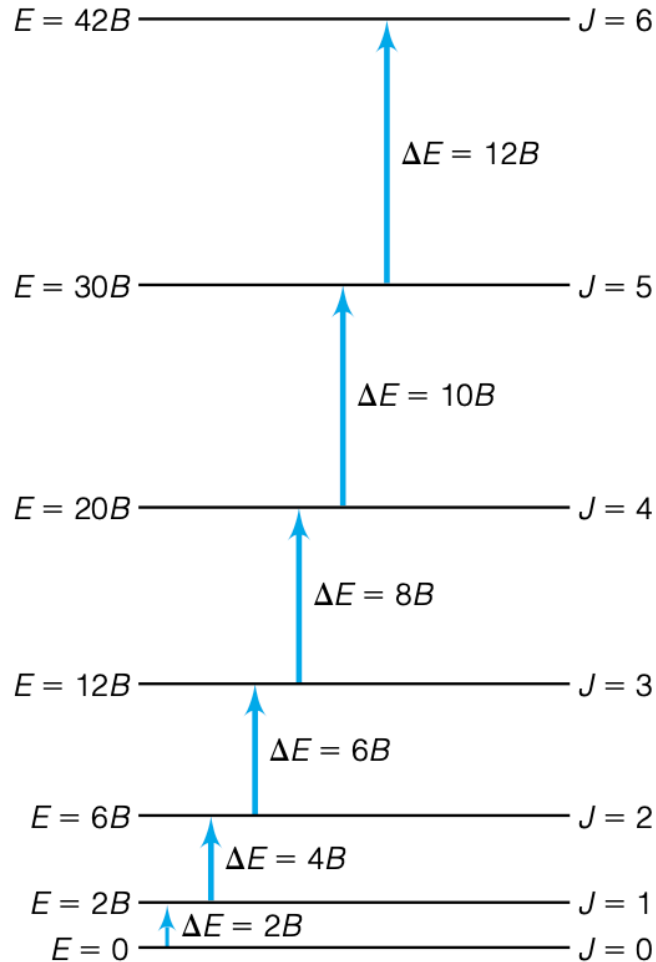
Rotationsspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen



$\Delta E = 2B(J + 1)$ mit Absorption: $E(J) \rightarrow E(J + 1)$
(Emission: $E(J + 1) \rightarrow E(J)$, umgekehrtes Vorzeichen)

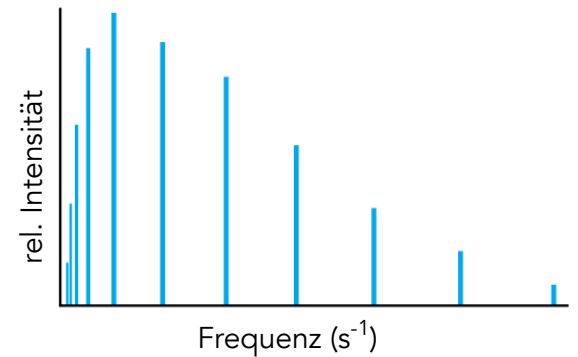
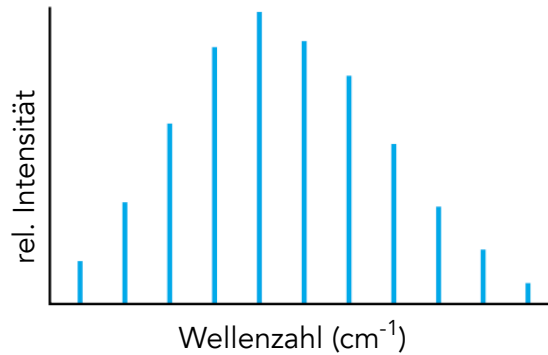
Rotationsspektrum: Intensität (Absorption) vs Energie.
Wichtig Energie-Einheit beachten!

Rotationspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen

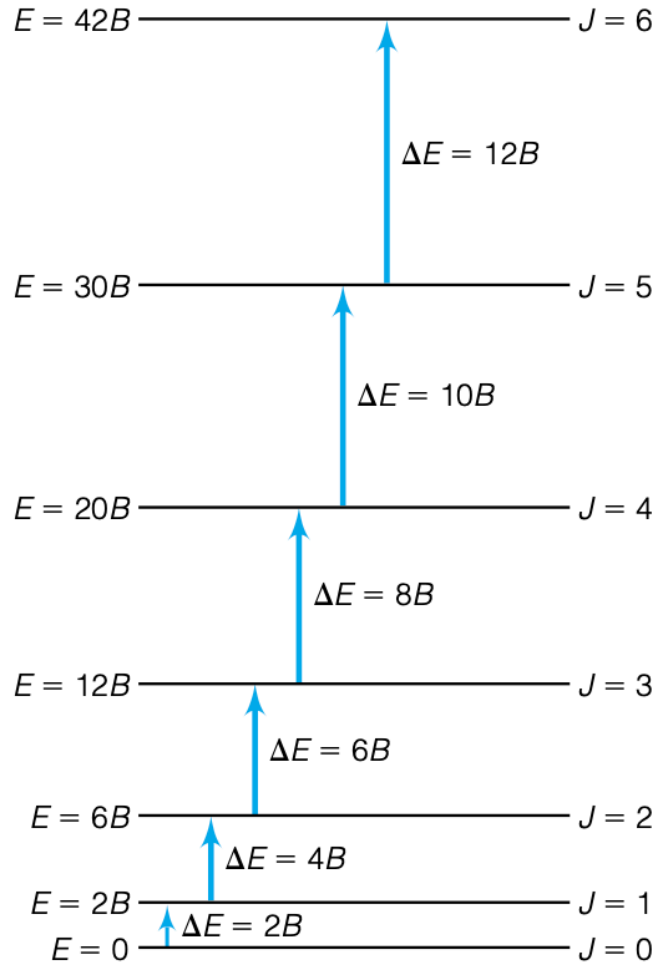


$\Delta E = 2B(J + 1)$ mit Absorption: $E(J) \rightarrow E(J + 1)$
(Emission: $E(J + 1) \rightarrow E(J)$, umgekehrtes Vorzeichen)

Rotationspektrum: Intensität (Absorption) vs Energie.
Wichtig Energie-Einheit beachten!

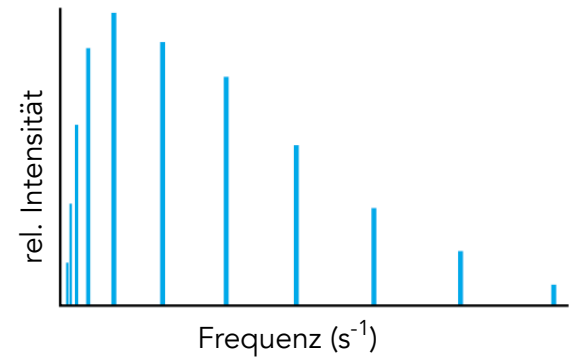
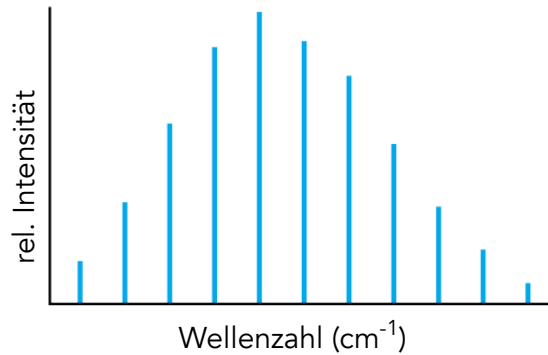


Rotationsspektroskopie – wir bestimmen ΔE von Rotationsübergängen



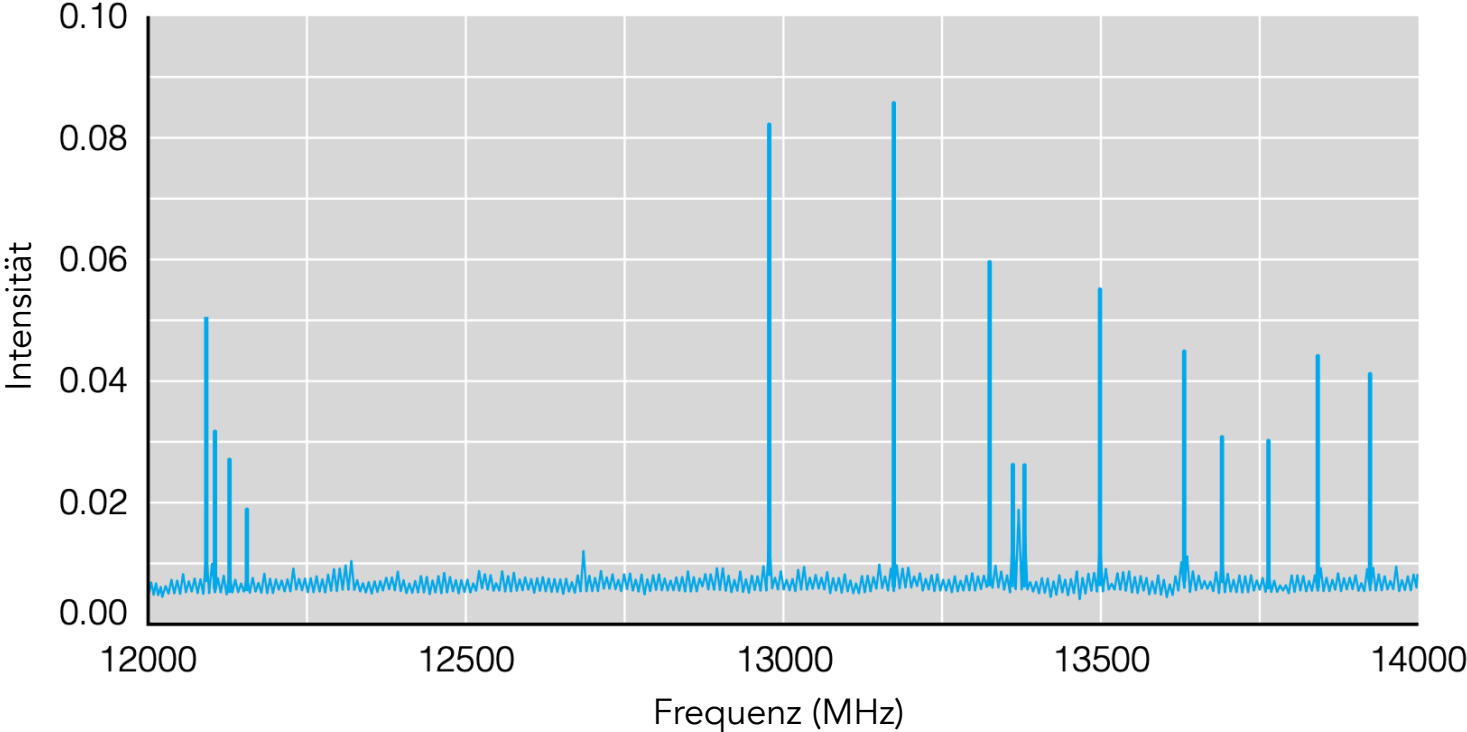
$\Delta E = 2B(J + 1)$ mit Absorption: $E(J) \rightarrow E(J + 1)$
(Emission: $E(J + 1) \rightarrow E(J)$, umgekehrtes Vorzeichen)

Rotationsspektrum: Intensität (Absorption) vs Energie.
Wichtig Energie-Einheit beachten!

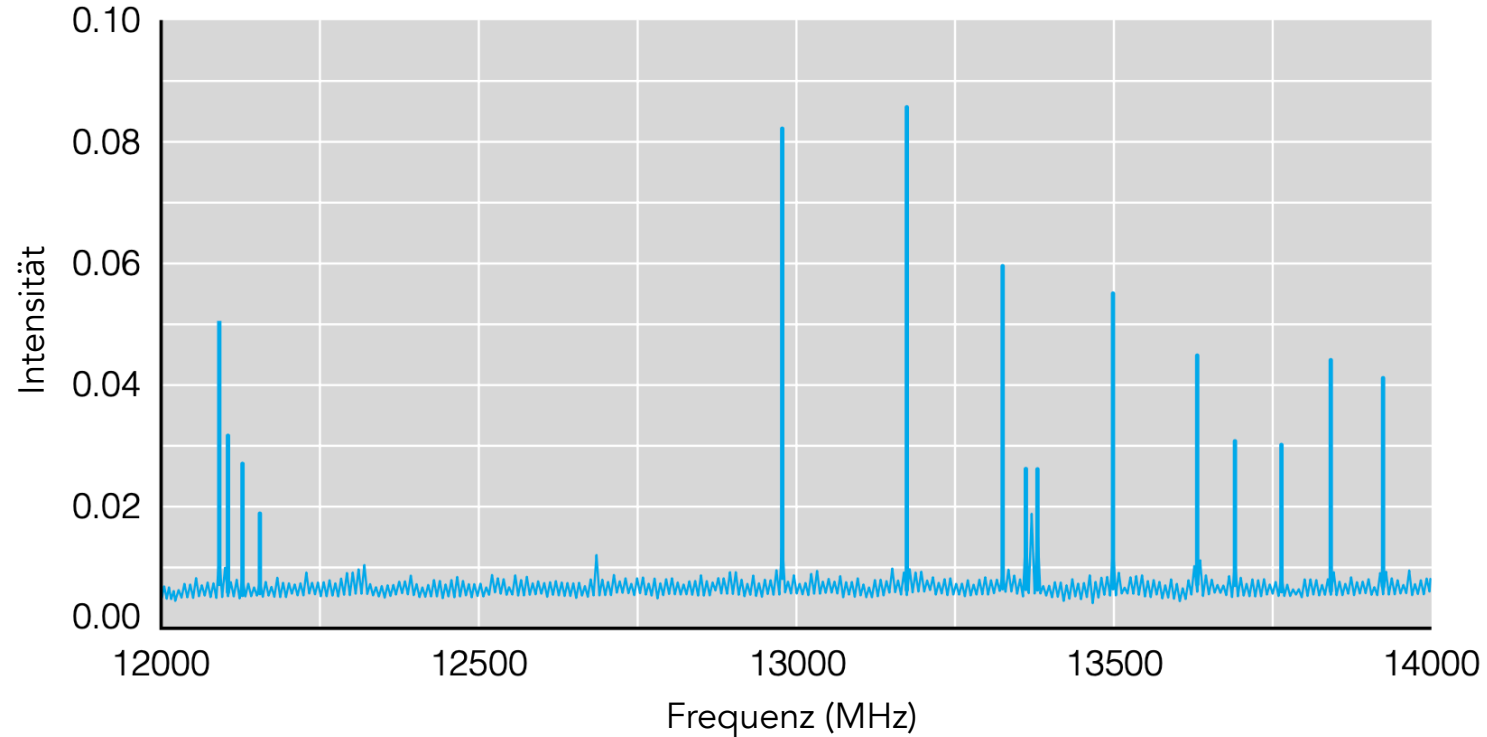


Aus Spektrum B bzw. I und reduzierte Masse bzw. Molekülgröße bestimmen!

Rotationspektrum von Nervengas Sarin



Rotationspektrum von Nervengas Sarin



Intensitätsmuster: gibt Besetzung von Zuständen wieder, die durch Temperatur bestimmt wird. $J_{max} \approx \left(\frac{kT}{2B}\right)^{\frac{1}{2}}$ mit k : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur der Probe, B : Rotationskonstante (↗ Bestimmung von Gas-Temperatur)

Stark-Effekt beschreibt Aufspaltung von Energieniveaus in EM Feld

Stark-Effekt beschreibt Aufspaltung von Energieniveaus in EM Feld

Die Energien jedes Rotationszustands sind $(2J + 1)$ fach entartet aufgrund der mögliche Werte für M_J .

Stark-Effekt beschreibt Aufspaltung von Energieniveaus in EM Feld

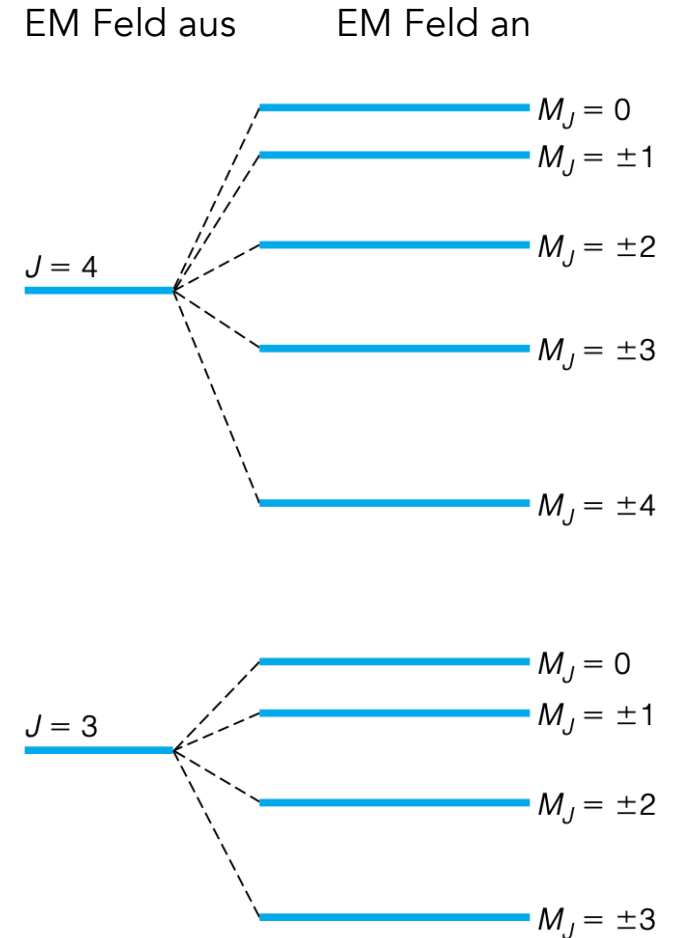
Die Energien jedes Rotationszustands sind $(2J + 1)$ fach entartet aufgrund der mögliche Werte für M_J .

Legt man ein gerichtetes EM Feld an, haben Moleküle, die mit unterschiedlichen Drehimpulsen in Feldrichtung (definiert durch M_J) rotieren, unterschiedliche Rotationsenergien! Nur QM erklärbar, nicht klassisch.

Stark-Effekt beschreibt Aufspaltung von Energieniveaus in EM Feld

Die Energien jedes Rotationszustands sind $(2J + 1)$ fach entartet aufgrund der mögliche Werte für M_J .

Legt man ein gerichtetes EM Feld an, haben Moleküle, die mit unterschiedlichen Drehimpulsen in Feldrichtung (definiert durch M_J) rotieren, unterschiedliche Rotationsenergien! Nur QM erklärbar, nicht klassisch.

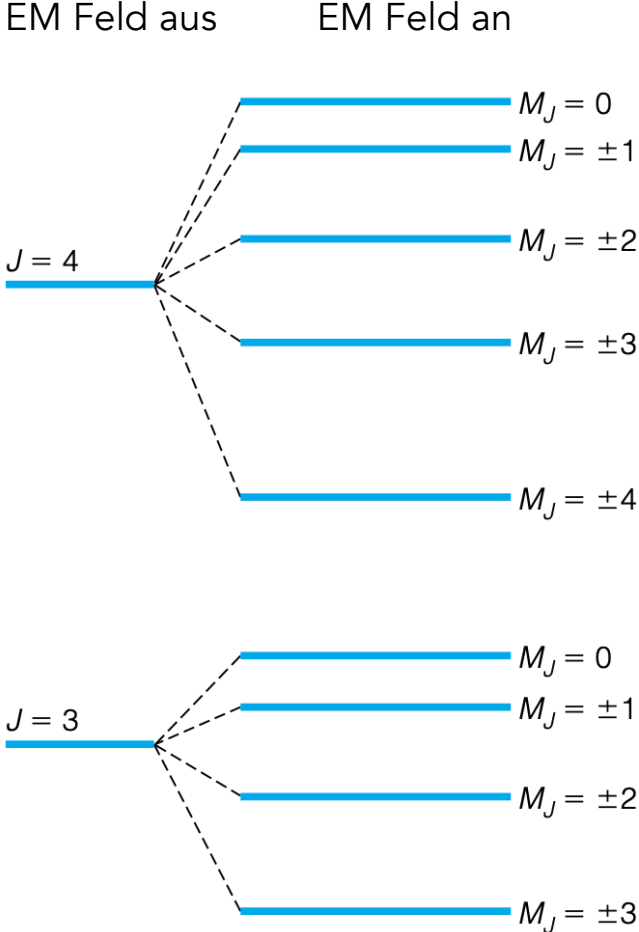
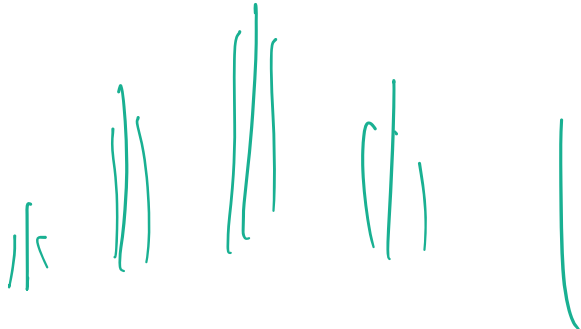


Stark-Effekt beschreibt Aufspaltung von Energieniveaus in EM Feld

Die Energien jedes Rotationszustands sind $(2J + 1)$ fach entartet aufgrund der mögliche Werte für M_J .

Legt man ein gerichtetes EM Feld an, haben Moleküle, die mit unterschiedlichen Drehimpulsen in Feldrichtung (definiert durch M_J) rotieren, unterschiedliche Rotationsenergien! Nur QM erklärbar, nicht klassisch.

Effekt entdeckt von Johannes Stark 1913 und nach ihm benannt; Nobelpreis 1919!



Zentrifugal-Verzerrungen können Rotationsspektren verkomplizieren

Moleküle sind keine starren Rotatoren!

Zentrifugal-Verzerrungen können Rotationsspektren verkomplizieren

Moleküle sind keine starren Rotatoren!

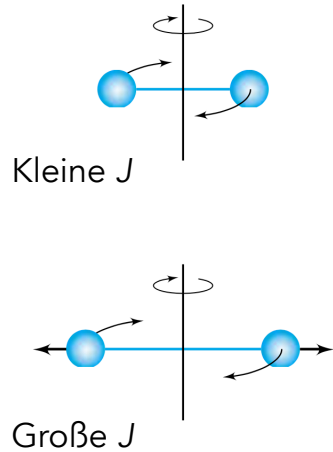


Table 14.2 Rotational constants B and centrifugal distortion constants D_J for selected diatomic molecules^a

Molecule	B	D_J
H ₂	60.80	4.64×10^{-2}
D ₂	30.42	1.159×10^{-2}
HCl	10.59	5.32×10^{-4}
HBr	8.473	3.72×10^{-4}
N ₂	2.010	5.8×10^{-6}
NO	1.7046	$\sim 5 \times 10^{-6}$
O ₂	1.446	4.95×10^{-6}

^aAll numbers have units of cm^{-1} .

Zentrifugal-Verzerrungen können Rotationsspektren verkomplizieren

Moleküle sind keine starren Rotatoren!

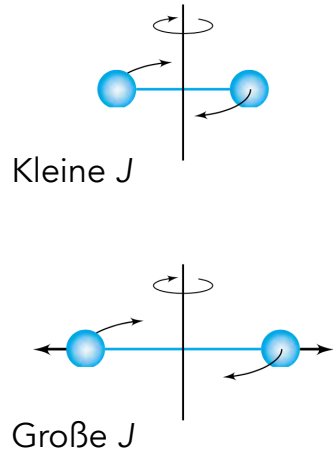


Table 14.2 Rotational constants B and centrifugal distortion constants D_J for selected diatomic molecules^a

Molecule	B	D_J
H ₂	60.80	4.64×10^{-2}
D ₂	30.42	1.159×10^{-2}
HCl	10.59	5.32×10^{-4}
HBr	8.473	3.72×10^{-4}
N ₂	2.010	5.8×10^{-6}
NO	1.7046	$\sim 5 \times 10^{-6}$
O ₂	1.446	4.95×10^{-6}

^aAll numbers have units of cm^{-1} .

Je größer J , desto stärker Verzerrung der Bindung = Zentrifugal(kraft)-Verzerrung. Kettenkarrussel mit Gummibändern)

Zentrifugal-Verzerrungen können Rotationsspektren verkomplizieren

Moleküle sind keine starren Rotatoren!

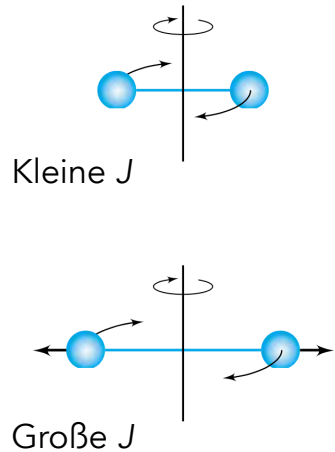


Table 14.2 Rotational constants B and centrifugal distortion constants D_J for selected diatomic molecules^a

Molecule	B	D_J
H ₂	60.80	4.64×10^{-2}
D ₂	30.42	1.159×10^{-2}
HCl	10.59	5.32×10^{-4}
HBr	8.473	3.72×10^{-4}
N ₂	2.010	5.8×10^{-6}
NO	1.7046	$\sim 5 \times 10^{-6}$
O ₂	1.446	4.95×10^{-6}

^aAll numbers have units of cm^{-1} .

Je größer J , desto stärker Verzerrung der Bindung = Zentrifugal(kraft)-Verzerrung. Kettenkarrussel mit Gummibändern)

Bindungslängen im Nenner der Rotationskonstanten bzw. im Trägheitsmoment. Linien liegen nicht $2B$ auseinander, sondern etwas weniger. Effekt proportional zu $[J(J + 1)]^2$.

Zentrifugal-Verzerrungen können Rotationsspektren verkomplizieren

Moleküle sind keine starren Rotatoren!

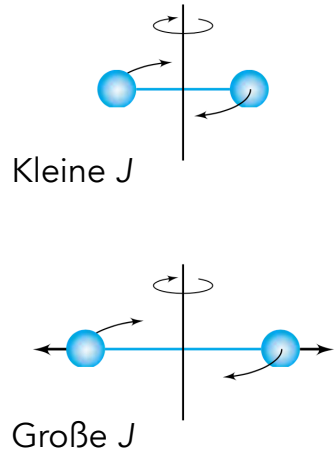


Table 14.2 Rotational constants B and centrifugal distortion constants D_J for selected diatomic molecules^a

Molecule	B	D_J
H ₂	60.80	4.64×10^{-2}
D ₂	30.42	1.159×10^{-2}
HCl	10.59	5.32×10^{-4}
HBr	8.473	3.72×10^{-4}
N ₂	2.010	5.8×10^{-6}
NO	1.7046	$\sim 5 \times 10^{-6}$
O ₂	1.446	4.95×10^{-6}

^aAll numbers have units of cm^{-1} .

Je größer J , desto stärker Verzerrung der Bindung = Zentrifugal(kraft)-Verzerrung. Kettenkarrussel mit Gummibändern)

Bindungslängen im Nenner der Rotationskonstanten bzw. im Trägheitsmoment. Linien liegen nicht $2B$ auseinander, sondern etwas weniger. Effekt proportional zu $[J(J + 1)]^2$.

$$\text{Angepasst } E_{rot} = BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2$$

mit $D_J \approx \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2}$ Zentrifugal(kraft)-Verzerrungs-Konstante

True or false?

True or false?

- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.

True or false?

- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.

True or false?

- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.
- ▶ Ein oblater symmetrische Kreisel hat die Form einer Zigarre.

True or false?

- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.
- ▶ Ein oblater symmetrische Kreisel hat die Form einer Zigarre.
- ▶ Photonen haben den Drehimpuls $\frac{1}{2}$.

True or false?

- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.
- ▶ Ein oblater symmetrische Kreisel hat die Form einer Zigarre.
- ▶ Photonen haben den Drehimpuls $\frac{1}{2}$.
- ▶ Rotationsniveaus unterscheiden sich immer um $2B$.

True or false?

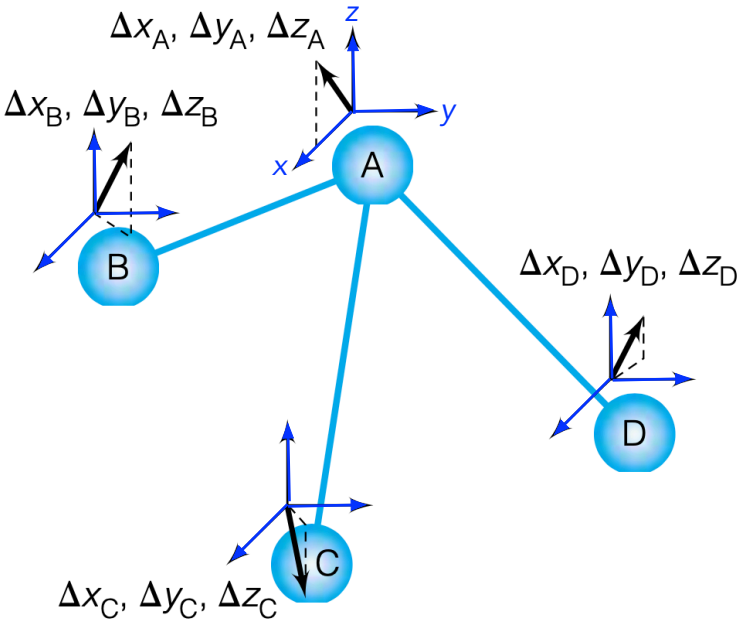
- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.
- ▶ Ein oblater symmetrische Kreisel hat die Form einer Zigarre.
- ▶ Photonen haben den Drehimpuls $\frac{1}{2}$.
- ▶ Rotationsniveaus unterscheiden sich immer um $2B$.
- ▶ In einem EM Feld spalten die Rotationsniveaus J in M_J Niveaus auf.

True or false?

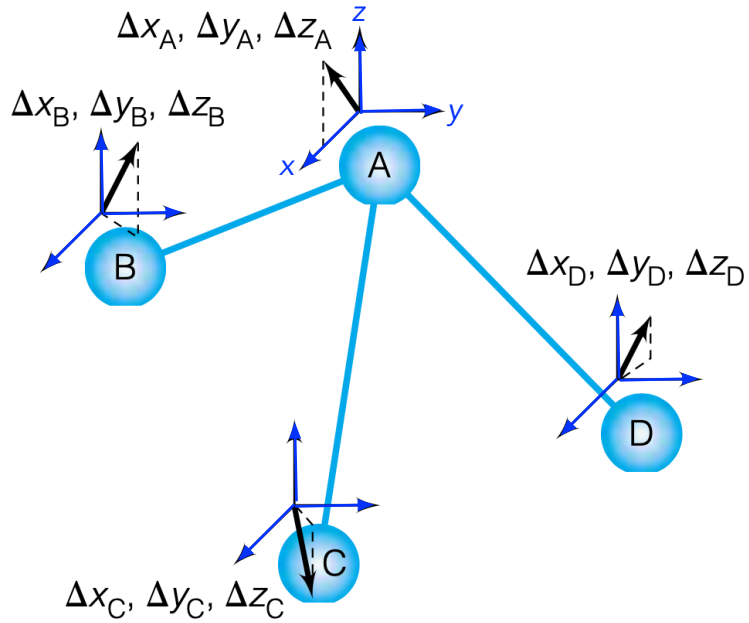
- ▶ Die Rotationsenergien eines diatomaren (linearen) Moleküls sind $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.
- ▶ Jedes Rotationsniveau ist $J + 1$ -fach entartet.
- ▶ Ein oblater symmetrische Kreisel hat die Form einer Zigarre.
- ▶ Photonen haben den Drehimpuls $\frac{1}{2}$.
- ▶ Rotationsniveaus unterscheiden sich immer um $2B$.
- ▶ In einem EM Feld spalten die Rotationsniveaus J in M_J Niveaus auf.
- ▶ Die Zentrifugalkraft während der Rotation kann die Rotationsniveaus J in weiter aufspalten.

Atombewegung beschreiben wir durch Koordinatenänderungen

Atombewegung beschreiben wir durch Koordinatenänderungen

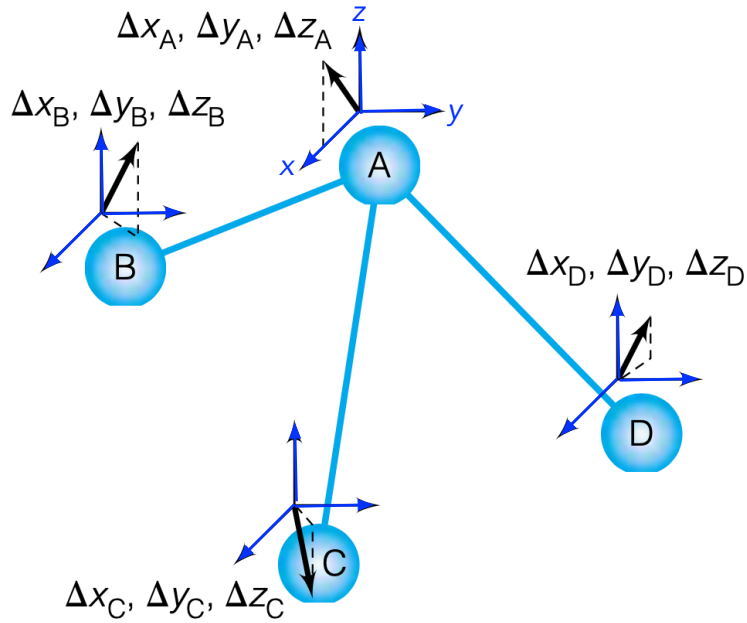


Atombewegung beschreiben wir durch Koordinatenänderungen



Mit je einem $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ pro Atom, d.h. $3N$
Änderungen für N Anzahl Atome = Freiheitsgrade.

Atombewegung beschreiben wir durch Koordinatenänderungen

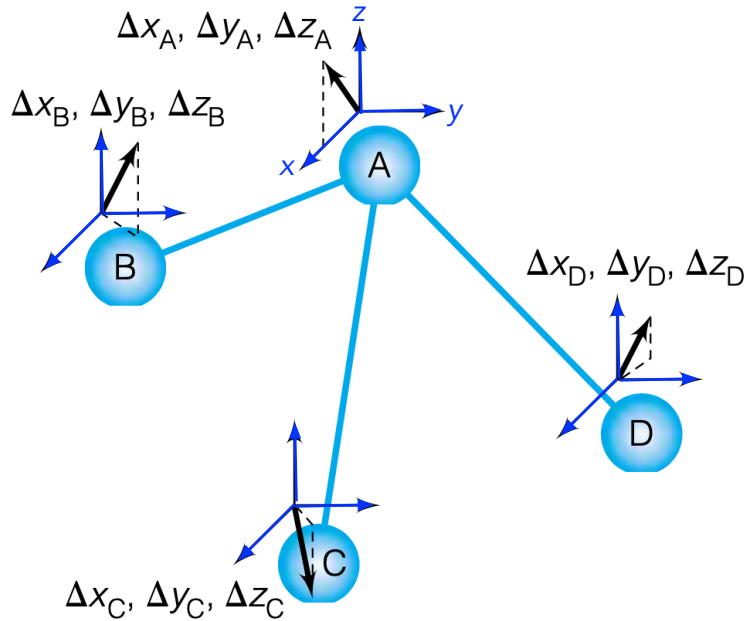


Mit je einem $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ pro Atom, d.h. $3N$ Änderungen für N Anzahl Atome = Freiheitsgrade.

Davon

- ▶ Translation: 3
- ▶ Rotation lin: 2, nicht-lin. 3
- ▶ Vibration lin: $3N - 5$, nicht-lin. $3N - 6$
Normalmoden

Atombewegung beschreiben wir durch Koordinatenänderungen



Mit je einem $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ pro Atom, d.h. $3N$ Änderungen für N Anzahl Atome = Freiheitsgrade.

Davon

- ▶ Translation: 3
- ▶ Rotation lin: 2, nicht-lin. 3
- ▶ Vibration lin: $3N - 5$, nicht-lin. $3N - 6$
Normalmoden

Kopplung mit Licht:

Photonen der Frequenzen (Energien) der Bewegungen werden effizient absorbiert.

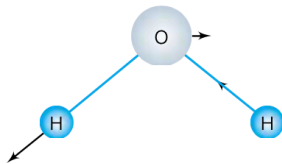
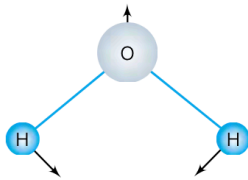
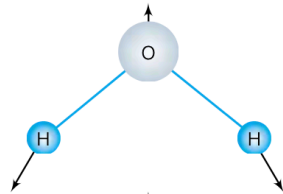
Molekylvibrationen

Während reiner Molekylvibrationen bleibt Massemittelpunkt gleich (sonst Translation!)

Molekylvibrationen

Während reiner Molekylvibrationen bleibt Massemittelpunkt gleich (sonst Translation!)

Beispiele:



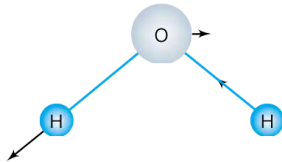
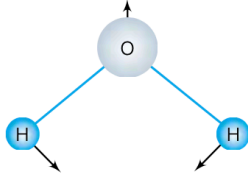
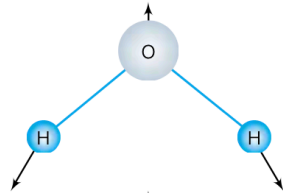
Molekylvibrationen

Während reiner Molekylvibrationen bleibt Massemittelpunkt gleich (sonst Translation!)

Beispiele:



HCl hat eine normale Vibrationsmode: Streck- (Valenz-) Schwingung bei ca. 86500 GHz oder 3.45 μm oder 2886 cm^{-1} . Klassisch: harmonischer Oszillator, zwei Massen an einer Feder.



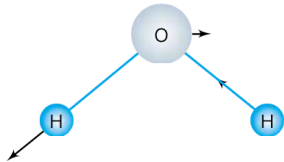
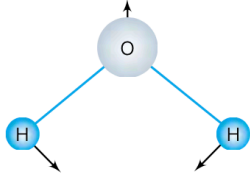
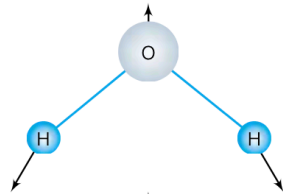
Molekylvibrationen

Während reiner Molekylvibrationen bleibt Massemittelpunkt gleich (sonst Translation!)

Beispiele:



HCl hat eine normale Vibrationsmode: Streck- (Valenz-) Schwingung bei ca. 86500 GHz oder 3.45 μm oder 2886 cm^{-1} . Klassisch: harmonischer Oszillator, zwei Massen an einer Feder.



Wasser hat 3 Vibrationsfreiheitsgrade und zeigt drei verschiedene Absorptionen bei 3765, 3657 und 1595 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung, der symmetrischen Streckschwingung und der Biege- (Beuge-) Schwingung.

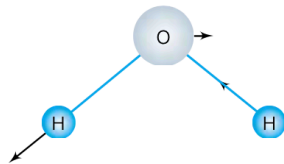
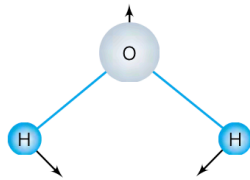
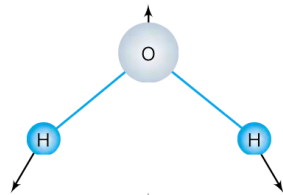
Molekylvibrationen

Während reiner Molekylvibrationen bleibt Massemittelpunkt gleich (sonst Translation!)

Beispiele:



HCl hat eine normale Vibrationsmode: Streck- (Valenz-) Schwingung bei ca. 86500 GHz oder 3.45 μm oder 2886 cm^{-1} . Klassisch: harmonischer Oszillator, zwei Massen an einer Feder.



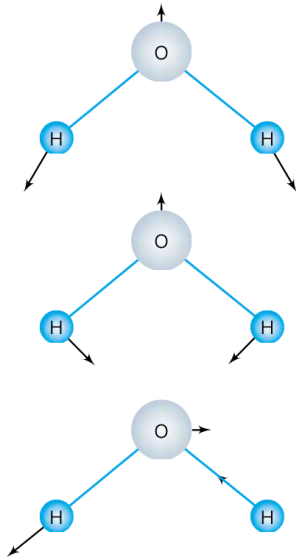
Wasser hat 3 Vibrationsfreiheitsgrade und zeigt drei verschiedene Absorptionen bei 3765, 3657 und 1595 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung, der symmetrischen Streckschwingung und der Biege- (Beuge-) Schwingung.

Durch Molekülsymmetrien können verschiedene Schwingungen dieselbe Energie haben. Z.B: Benzol C_6H_6 , D_{6h} : 30 Normalmoden, davon nur 20 energetisch unterschiedlich

QM Betrachtung von Molekylvibrationen mit harmonischem Oszillator



Idealer harmonischer Oszillator mit Potentialenergie
 $V = - \int F dx = \frac{1}{2} k x^2$ mit F : Kraft, k : Kraftkonstante.

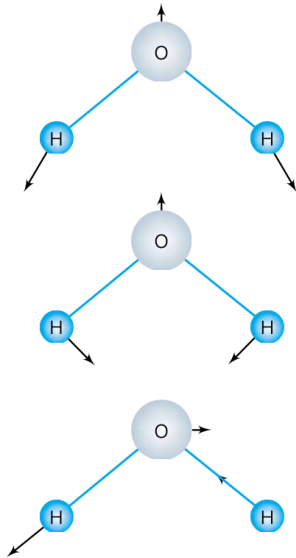


QM Betrachtung von Molekylvibrationen mit harmonischem Oszillator



Idealer harmonischer Oszillator mit Potentialenergie
 $V = - \int F dx = \frac{1}{2} k x^2$ mit F : Kraft, k : Kraftkonstante.

Wir können Wellenfunktionen und Energien des idealen harmonischen Oszillators (wie schon behandelt) für QM Vibrationsanalyse nutzen!



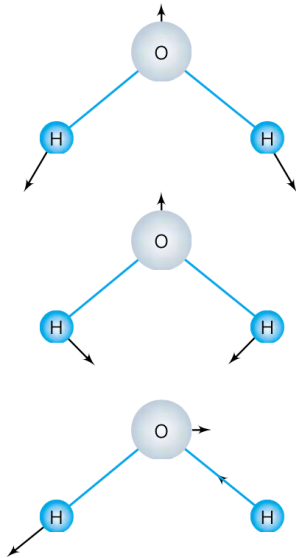
QM Betrachtung von Molekylvibrationen mit harmonischem Oszillator



Idealer harmonischer Oszillator mit Potentialenergie
 $V = - \int F dx = \frac{1}{2} k x^2$ mit F : Kraft, k : Kraftkonstante.

Wir können Wellenfunktionen und Energien des idealen harmonischen Oszillators (wie schon behandelt) für QM Vibrationsanalyse nutzen!

$$E_{HO} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$



QM Betrachtung von Molekylvibrationen mit harmonischem Oszillator

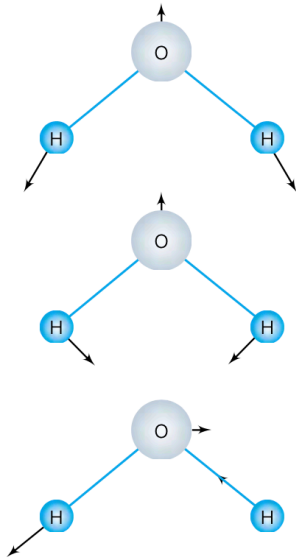


Idealer harmonischer Oszillator mit Potentialenergie
 $V = - \int F dx = \frac{1}{2} k x^2$ mit F : Kraft, k : Kraftkonstante.

Wir können Wellenfunktionen und Energien des idealen harmonischen Oszillators (wie schon behandelt) für QM Vibrationsanalyse nutzen!

$$E_{HO} = h\nu(n + \frac{1}{2}) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{zweiatomiges Molekül: } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



QM Betrachtung von Molekylvibrationen mit harmonischem Oszillator

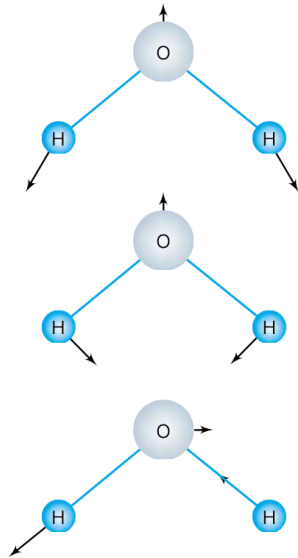


Idealer harmonischer Oszillator mit Potentialenergie
 $V = - \int F dx = \frac{1}{2} k x^2$ mit F : Kraft, k : Kraftkonstante.

Wir können Wellenfunktionen und Energien des idealen harmonischen Oszillators (wie schon behandelt) für QM Vibrationsanalyse nutzen!

$$E_{HO} = h\nu(n + \frac{1}{2}) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

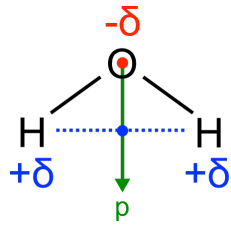
$$\text{zweiatomiges Molekül: } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



Komplexer für größere Moleküle, weil alle Atome schwingen.
Annäherung: Einzelne (z.B. C-H Streck-) Schwingungen auch in großem Molekül isoliert betrachten. Qualitative Beschreibung, *nicht* quantitativ korrekt!

Die Auswahlregeln für Vibrationsspektroskopie beschreiben erlaubte Vibrations-Übergänge

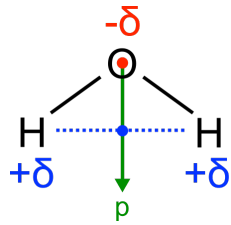
Die Auswahlregeln für Vibrationsspektroskopie beschreiben erlaubte Vibrations-Übergänge



https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches_Dipolmoment

Die Größe des Molekül-Dipolmoments (Ladungsabstand) muss sich während der Vibration ändern, damit ein oszillierendes EM Feld entsteht, das effizient mit Licht-Feld koppeln kann. Änderung Permanent- oder Übergangsdipol = „IR (Absorptions-) aktiv“!

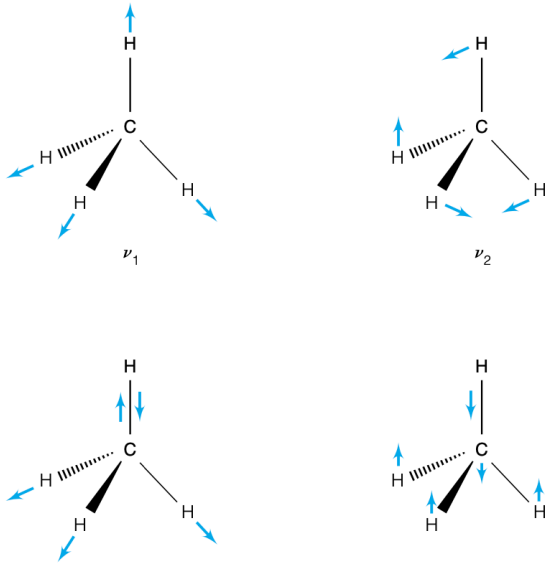
Die Auswahlregeln für Vibrationsspektroskopie beschreiben erlaubte Vibrations-Übergänge



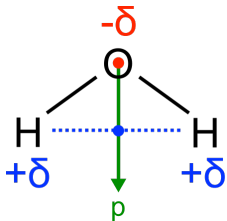
https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches_Dipolmoment

Die Größe des Molekül-Dipolmoments (Ladungsabstand) muss sich während der Vibration ändern, damit ein oszillierendes EM Feld entsteht, das effizient mit Licht-Feld koppeln kann. Änderung Permanent- oder Übergangsdipol = „IR (Absorptions-) aktiv“!

Methan: kein permanenter Dipol, aber während Vibrationen entstehen Übergangsdipolmomente

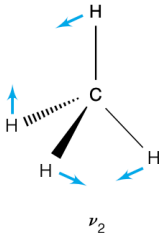
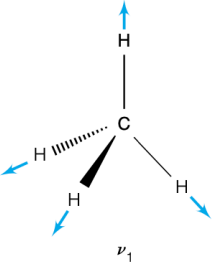


Die Auswahlregeln für Vibrationsspektroskopie beschreiben erlaubte Vibrations-Übergänge



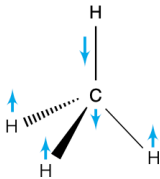
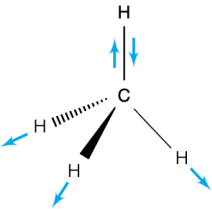
https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches_Dipolmoment

Die Größe des Molekül-Dipolmoments (Ladungsabstand) muss sich während der Vibration ändern, damit ein oszillierendes EM Feld entsteht, das effizient mit Licht-Feld koppeln kann. Änderung Permanent- oder Übergangsdipol = „IR (Absorptions-) aktiv“!



Methan: kein permanenter Dipol, aber während Vibrationen entstehen Übergangsdipolmomente

CO₂? Zeichnen! Welche sind IR aktiv?



Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ v bestimmt

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ v bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander).
Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen ↗ gruppentheoretische Auswahlregeln).

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ ν bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander). Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen \nearrow gruppentheoretische Auswahlregeln).

Integral des Übergangsdipolmoments: $\int \Psi_{\nu'} \hat{\mu} \Psi_{\nu} d\tau$ mit ν, ν' QZ der involvierten Zustände, $\hat{\mu}$: elektrischer Dipol-Operator

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ v bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander). Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen \nearrow gruppentheoretische Auswahlregeln).

Integral des Übergangsdipolmoments: $\int \Psi_{v'} \hat{\mu} \Psi_v d\tau$ mit v, v' QZ der involvierten Zustände, $\hat{\mu}$: elektrischer Dipol-Operator

Damit Integral $\neq 0$ (erlaubter Übergang), muss $\Delta v = \pm 1$ sein (harmonischer Oszillator). Für reale Systeme sehr schwach auch $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots =$ Oberschwingungen.

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ v bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander). Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen \nearrow gruppentheoretische Auswahlregeln).

Integral des Übergangsdipolmoments: $\int \Psi_{v'} \hat{\mu} \Psi_v d\tau$ mit v, v' QZ der involvierten Zustände, $\hat{\mu}$: elektrischer Dipol-Operator

Damit Integral $\neq 0$ (erlaubter Übergang), muss $\Delta v = \pm 1$ sein (harmonischer Oszillator). Für reale Systeme sehr schwach auch $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots =$ Oberschwingungen.

RT-Messungen: üblich $v = 0 \rightarrow v = 1$ (Grundzustand \rightarrow 1. angeregter Zustand)
Absorptionsübergänge messen

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ ν bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander). Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen \nearrow gruppentheoretische Auswahlregeln).

Integral des Übergangsdipolmoments: $\int \Psi_{\nu'} \hat{\mu} \Psi_{\nu} d\tau$ mit ν, ν' QZ der involvierten Zustände, $\hat{\mu}$: elektrischer Dipol-Operator

Damit Integral $\neq 0$ (erlaubter Übergang), muss $\Delta\nu = \pm 1$ sein (harmonischer Oszillator). Für reale Systeme sehr schwach auch $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots =$ Oberschwingungen.

RT-Messungen: üblich $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ (Grundzustand \rightarrow 1. angeregter Zustand)
Absorptionsübergänge messen

Für idealen harmonischen Oszillator: $E(\nu) = h\nu(\nu + \frac{1}{2})$ bzw. $\Delta E = h\nu$ für eine Schwingungsmode der Frequenz ν (benachbarte E-Level)

Etwas spezifischer werden die Auswahlregeln durch die QZ ν bestimmt

Die Vibrations-Normalmoden sind orthogonal zueinander (unabhängig voneinander). Auswahlregel immer auf eine Mode anwenden! (Kopplungen \nearrow gruppentheoretische Auswahlregeln).

Integral des Übergangsdipolmoments: $\int \Psi_{\nu'} \hat{\mu} \Psi_{\nu} d\tau$ mit ν, ν' QZ der involvierten Zustände, $\hat{\mu}$: elektrischer Dipol-Operator

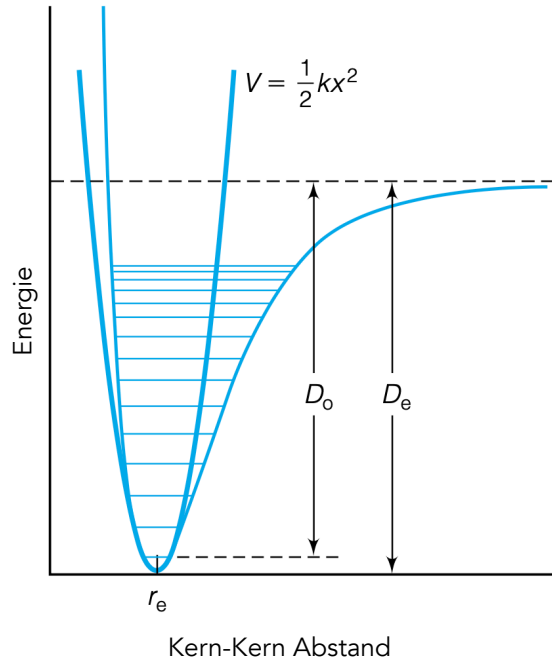
Damit Integral $\neq 0$ (erlaubter Übergang), muss $\Delta\nu = \pm 1$ sein (harmonischer Oszillator). Für reale Systeme sehr schwach auch $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots =$ Oberschwingungen.

RT-Messungen: üblich $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ (Grundzustand \rightarrow 1. angeregter Zustand)
Absorptionsübergänge messen

Für idealen harmonischen Oszillator: $E(\nu) = h\nu(\nu + \frac{1}{2})$ bzw. $\Delta E = h\nu$ für eine Schwingungsmode der Frequenz ν (benachbarte E-Level)

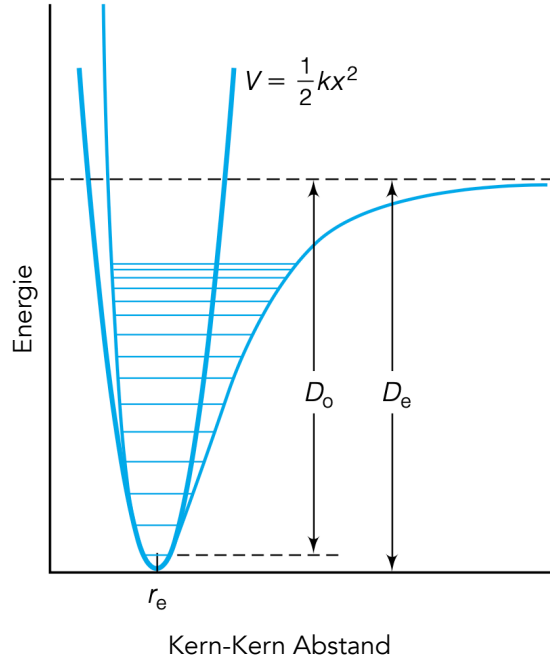
Für reale Systeme auch Oberschwingungen mit üblicherweise $\Delta E < h\nu$.

Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben



Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben

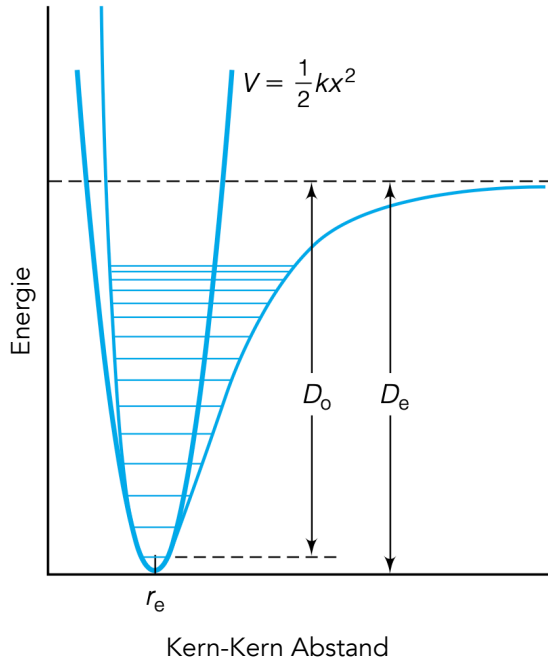
Potential-Energie $V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ mit $a = (\frac{k}{2D_e})^{\frac{1}{2}}$:
Morse-Potential, empirisch!



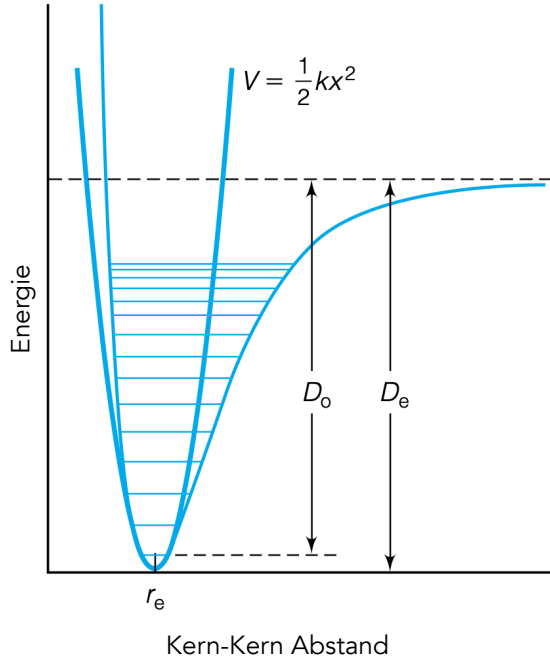
Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben

Potential-Energie $V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ mit $a = (\frac{k}{2D_e})^{\frac{1}{2}}$:
Morse-Potential, empirisch!

Bei geringen Energien Morse-Potential wie harmonischer Oszillator. Bei höheren Energien Morse-Potentialtopf breiter, so dass Vibrationslevel näher aneinanderrücken. Bei bestimmter Energie (Dissoziationsenergie D_e) trennen sich zwei Atome laut Morse-Potential \neq harmonischer Oszillator.



Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben



Potential-Energie $V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ mit $a = (\frac{k}{2D_e})^{\frac{1}{2}}$:
Morse-Potential, empirisch!

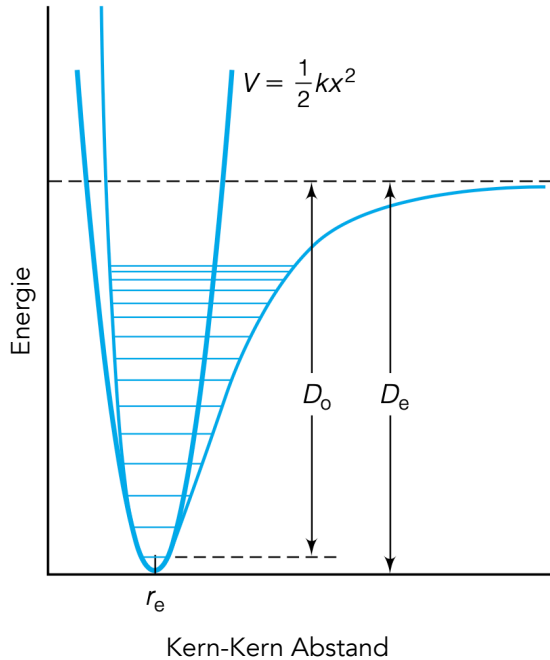
Bei geringen Energien Morse-Potential wie harmonischer Oszillator. Bei höheren Energien Morse-Potentialtopf breiter, so dass Vibrationslevel näher aneinanderrücken. Bei bestimmter Energie (Dissoziationsenergie D_e) trennen sich zwei Atome laut Morse-Potential \neq harmonischer Oszillator.

Experimentell messbar D_0

$D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu$ für diatomare Moleküle bzw.

$D_e = D_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2}h\nu_i$ für polyatomare nichtlineare M.

Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben



Potential-Energie $V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ mit $a = (\frac{k}{2D_e})^{\frac{1}{2}}$:
Morse-Potential, empirisch!

Bei geringen Energien Morse-Potential wie harmonischer Oszillator. Bei höheren Energien Morse-Potentialtopf breiter, so dass Vibrationslevel näher aneinanderrücken. Bei bestimmter Energie (Dissoziationsenergie D_e) trennen sich zwei Atome laut Morse-Potential \neq harmonischer Oszillator.

Experimentell messbar D_0

$D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu$ für diatomare Moleküle bzw.

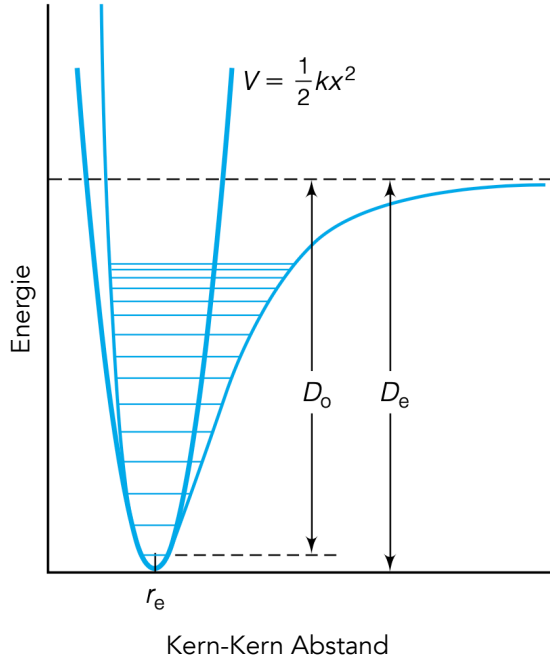
$D_e = D_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2}h\nu_i$ für polyatomare nichtlineare M.

Hamiltonian mit Morse-Potential analytisch lösbar!

$E = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$ mit ν_e : harmonische Frequenz (*nicht* aus klassischem harm. Oszillator!),

$x_e = \frac{\nu_e}{4D_e}$: Anharmonizitätskonstante

Reale Vibrationen / Systeme besser mit Morse-Potentialkurve beschreiben



MP verbindet klass.
Frequenz, D_e ,
Kraftkonstante und
Anharmonizität

Potential-Energie $V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ mit $a = (\frac{k}{2D_e})^{\frac{1}{2}}$:
Morse-Potential, empirisch!

Bei geringen Energien Morse-Potential wie harmonischer Oszillator. Bei höheren Energien Morse-Potentialtopf breiter, so dass Vibrationslevel näher aneinanderrücken. Bei bestimmter Energie (Dissoziationsenergie D_e) trennen sich zwei Atome laut Morse-Potential \neq harmonischer Oszillator.

Experimentell messbar D_0

$D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu$ für diatomare Moleküle bzw.

$D_e = D_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2}h\nu_i$ für polyatomare nichtlineare M.

Hamiltonian mit Morse-Potential analytisch lösbar!

$E = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$ mit ν_e : harmonische Frequenz (*nicht* aus klassischem harm. Oszillator!),

$x_e = \frac{\nu_e}{4D_e}$: Anharmonizitätskonstante

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $v = 0 \rightarrow v = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e C$$

Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

^aSee also Table 14.2

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$E(\nu = 0) = h\nu_e(0 + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(0 + \frac{1}{2})^2$$

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e c$$

Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

^aSee also Table 14.2

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e c$$

$$E(\nu = 0) = h\nu_e(0 + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(0 + \frac{1}{2})^2$$

$$E(\nu = 0) = h(2989.74)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2}) - h(52.05)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2})^2 \text{ J}$$

Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

^aSee also Table 14.2

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e c$$

$$E(\nu = 0) = h\nu_e\left(0 + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(0 + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$E(\nu = 0) = h(2989.74)(2.9979 \cdot 10^{10})\left(\frac{1}{2}\right) - h(52.05)(2.9979 \cdot 10^{10})\left(\frac{1}{2}\right)^2 \text{ J}$$

$$= 2.94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

^aSee also Table 14.2

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e c$$

$$E(\nu = 0) = h\nu_e(0 + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(0 + \frac{1}{2})^2$$

$$E(\nu = 0) = h(2989.74)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2}) - h(52.05)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2})^2 \text{ J}$$

$$= 2.94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E(\nu = 6) = 3.42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

^aSee also Table 14.2

Beispiel: HCl Schwingungsübergänge vorhersagen

Wie groß ist die Energie des $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ Schwingungsübergangs von HCl, wenn das Molekül ein idealer Morse-Oszillator ist?

$$\nu_e = \tilde{\nu}_e c$$

$$E(\nu = 0) = h\nu_e(0 + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(0 + \frac{1}{2})^2$$

$$E(\nu = 0) = h(2989.74)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2}) - h(52.05)(2.9979 \cdot 10^{10})(\frac{1}{2})^2 \text{ J}$$

$$= 2.94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E(\nu = 6) = 3.42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = 3.13 \cdot 10^{-19} \text{ J oder } 15753 \text{ cm}^{-1}.$$

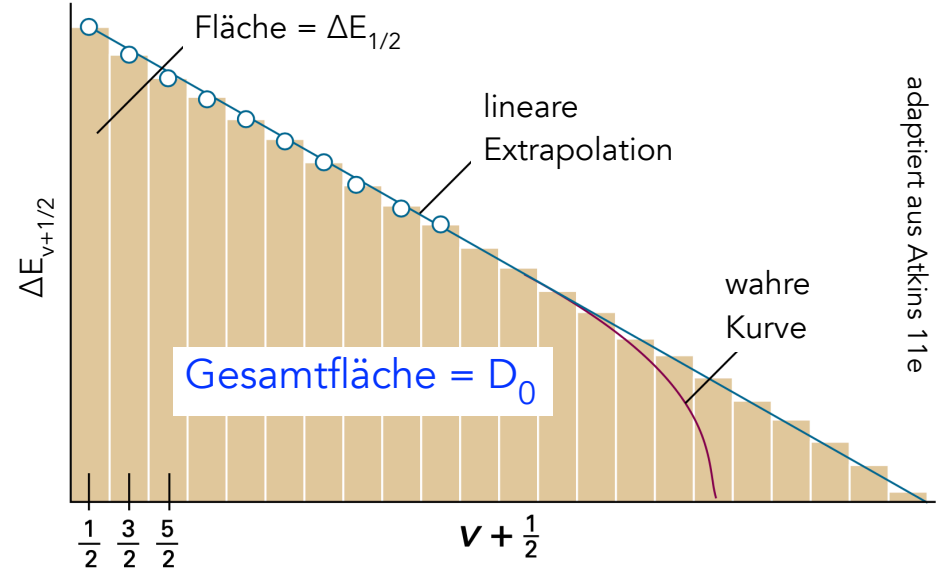
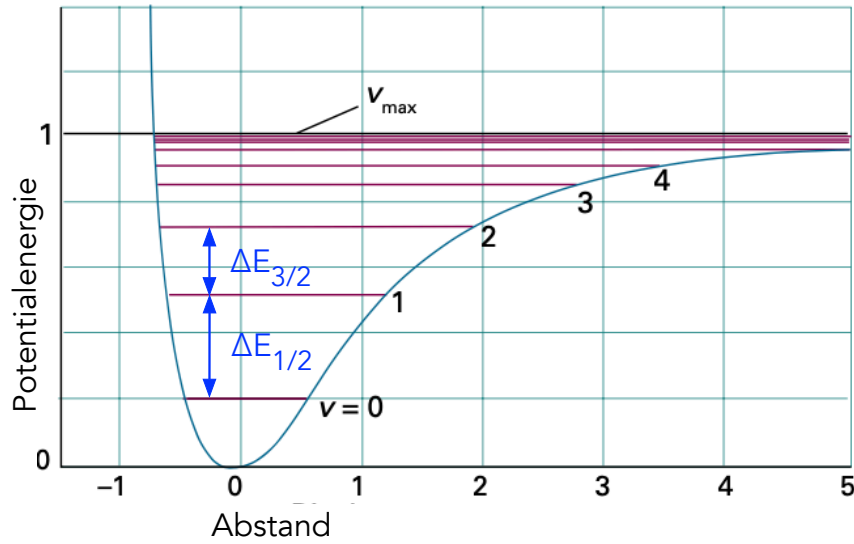
Table 14.4 Vibrational parameters of various heteronuclear diatomic molecules^a

Molecule	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$x_e \nu_e$ (cm ⁻¹)	Internuclear distance, Å
HF	4138.52	90.07	0.9171
HCl	2989.74	52.05	1.275
HBr	2649.67	45.21	1.413
OH	3735.21	82.81	0.9706
OD	2720.9	44.2	0.9699
NO	1904.03	13.97	1.1508
CO	2170.21	13.46	1.1281
LiH	1055.12	13.22	1.5949

Source: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

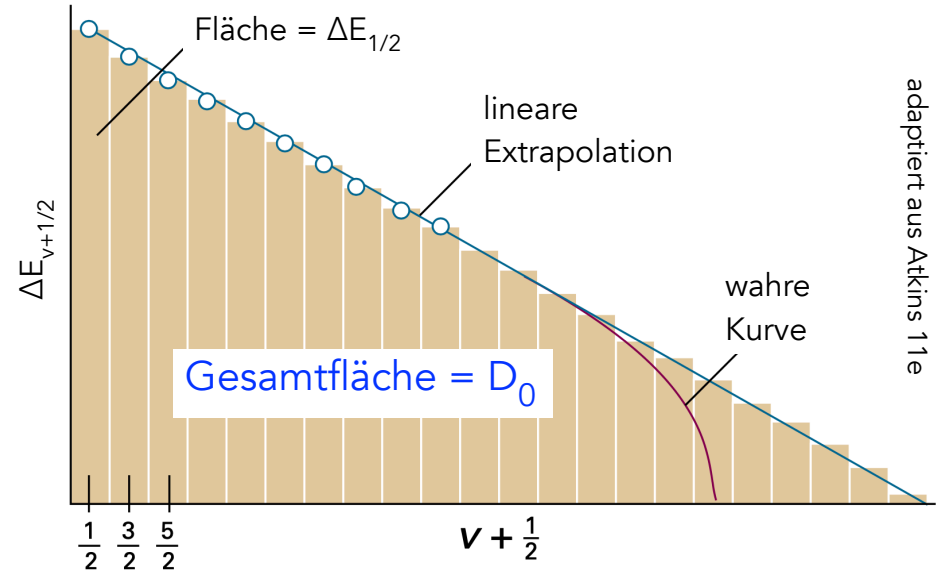
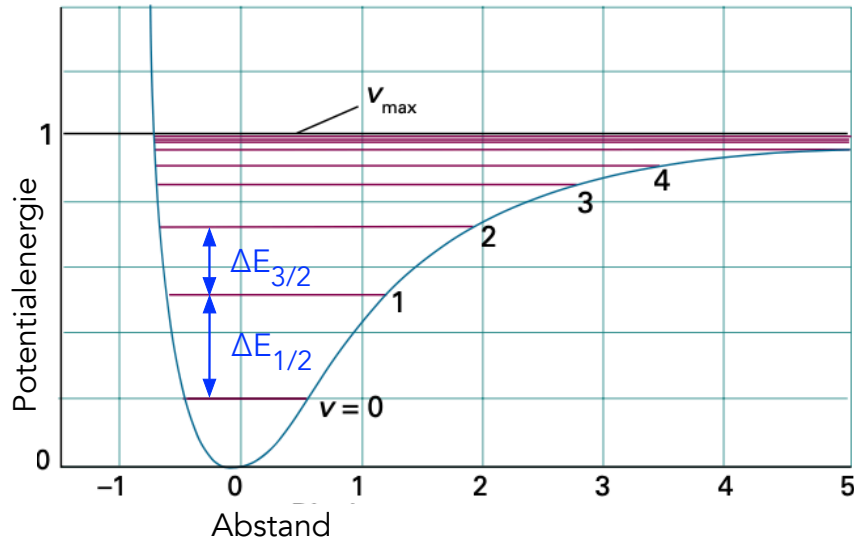
^aSee also Table 14.2

Mittels der Birge-Sponer-Methode werden Dissoziationsenergien bestimmt



adaptiert aus Atkins 11e

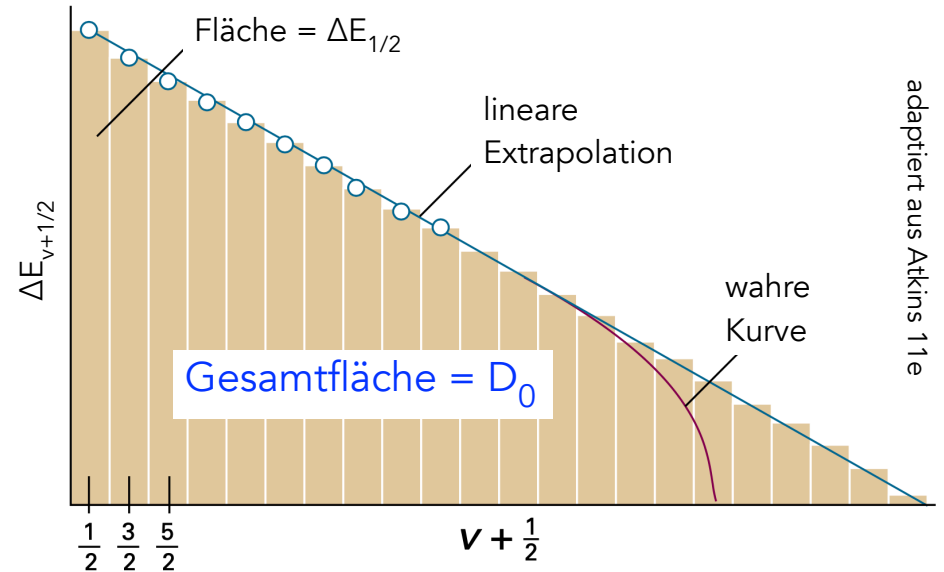
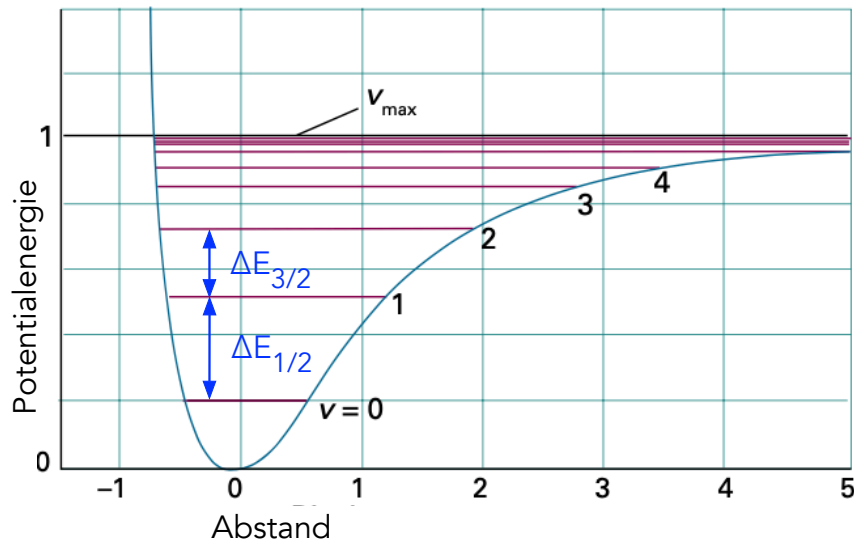
Mittels der Birge-Sponer-Methode werden Dissoziationsenergien bestimmt



adaptiert aus Atkins 11e

Wenn Datenpunkte von Vibrationsübergangsenergien vorhanden sind, kann daraus mittels Extrapolation die Dissoziationsenergie D_0 aus der Summe der einzelnen Intervalle abgeschätzt werden.

Mittels der Birge-Sponer-Methode werden Dissoziationsenergien bestimmt

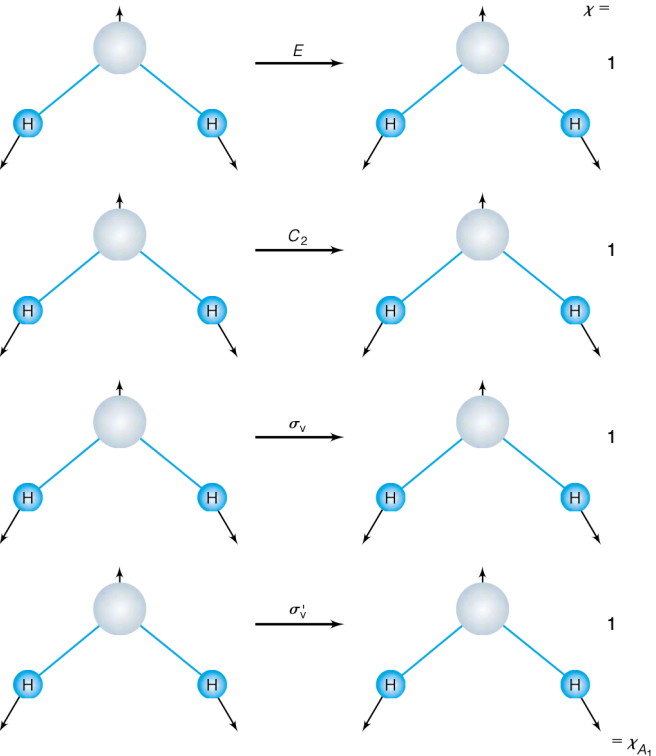


Wenn Datenpunkte von Vibrationsübergangsenergien vorhanden sind, kann daraus mittels Extrapolation die Dissoziationsenergie D_0 aus der Summe der einzelnen Intervalle abgeschätzt werden.

Ablesen aus dem Kreuzungspunkt mit der x-Achse = Änderung der Vibrationsenergie bzw. der Abstand zwischen zwei Energieniveaus ist (quasi) null.

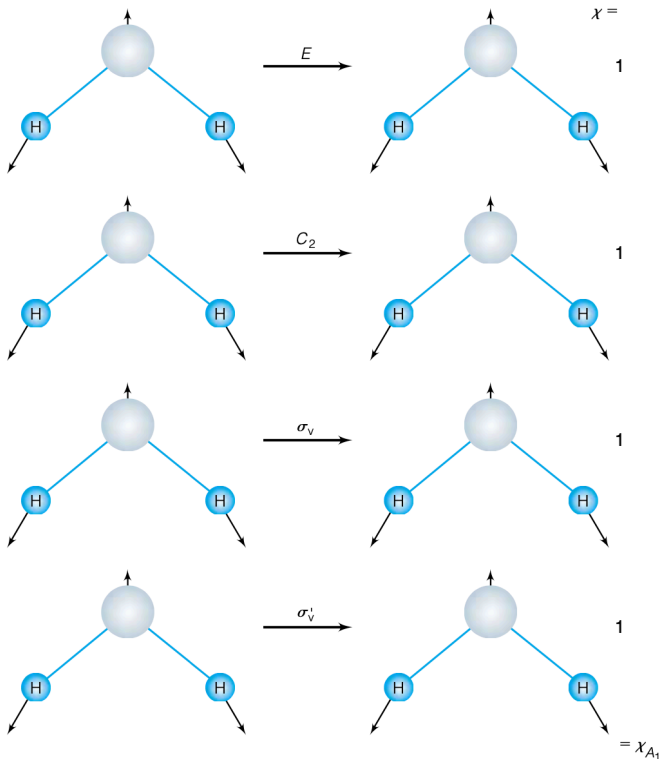
Vibrationsmoden von Molekülen können mit dem Label einer irreduziblen Darstellung der Molekülpunktgruppe bezeichnet werden

Beispiel Wasser-Molekül



Vibrationsmoden von Molekülen können mit dem Label einer irreduziblen Darstellung der Molekülpunktgruppe bezeichnet werden

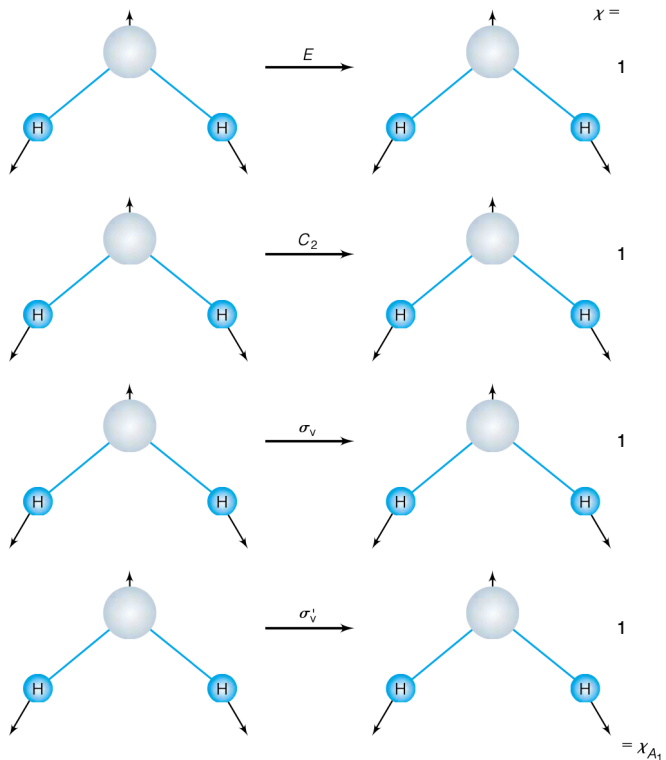
Beispiel Wasser-Molekül



Werden die Gruppenoperationen der Punktgruppe C_{2v} auf die Vibrationsmode ν_1 von Wasser angewandt, erhält man eine Gruppe von Eigenwerten, die der irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe entsprechen.

Vibrationsmoden von Molekülen können mit dem Label einer irreduziblen Darstellung der Molekülpunktgruppe bezeichnet werden

Beispiel Wasser-Molekül

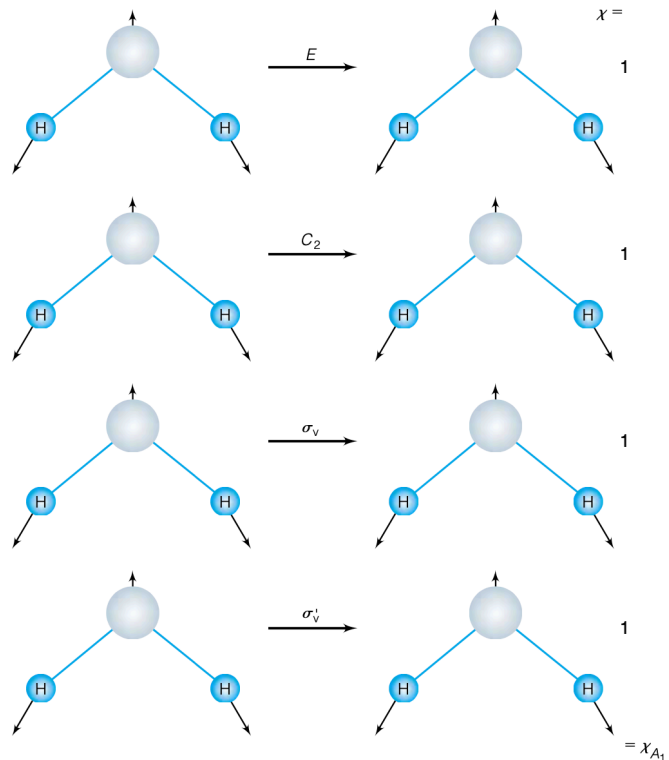


Werden die Gruppenoperationen der Punktgruppe C_{2v} auf die Vibrationsmode ν_1 von Wasser angewandt, erhält man eine Gruppe von Eigenwerten, die der irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe entsprechen.

Für die anderen zwei Normalmoden gilt dies analog: man erhält A_1 und B_1 .

Vibrationsmoden von Molekülen können mit dem Label einer irreduziblen Darstellung der Molekülpunktgruppe bezeichnet werden

Beispiel Wasser-Molekül



Werden die Gruppenoperationen der Punktgruppe C_{2v} auf die Vibrationsmode ν_1 von Wasser angewandt, erhält man eine Gruppe von Eigenwerten, die der irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe entsprechen.

Für die anderen zwei Normalmoden gilt dies analog: man erhält A_1 und B_1 .

Die Entartung einer Vibration hängt mit dem Charakter χ_E des Identitätselements der irreduziblen Darstellung zusammen. Zweifach entartete Schwingungszustände haben das Label $\chi_E = 2$, dreifach entartete $\chi_E = 3$. Größere Entartungen gibt es nicht für Vibrationszustände.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label
irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n, σ , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n, σ , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Überblick Anleitung:

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n, σ , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Überblick Anleitung:

1. Characterset finden, das die Vibrations-Freiheitsgrade eines Moleküls beschreibt.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Überblick Anleitung:

1. Characterset finden, das die Vibrations-Freiheitsgrade eines Moleküls beschreibt.
2. Auf eine Gruppe irreduzibler Darstellung(en) der Symmetriegruppe des Moleküls reduzieren.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Überblick Anleitung:

1. Characterset finden, das die Vibrations-Freiheitsgrade eines Moleküls beschreibt.
2. Auf eine Gruppe irreduzibler Darstellung(en) der Symmetriegruppe des Moleküls reduzieren.
3. Mittels x, y, z -Label der Charaktertafel diejenigen irreduziblen Darstellungen identifizieren, die IR aktiv sind.

Mit Gruppentheorie lässt sich die Anzahl (IR-aktiver) Vibrationsübergänge bestimmen

Wir benötigen eine Charaktertafel (Symmetrie, Gruppentheorie): rechte Spalte mit x, y, z -Label irreduzible Darstellung(en) der Komponenten des elektrischen Dipoloperators des Systems.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Wir müssen zwischen Drehspiegelungen (i, S_n , Spiegelflächen mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n, 180^\circ$) und Rotationen (E, C_n mit Drehwinkel $0^\circ, 360^\circ/n$) unterscheiden.

Überblick Anleitung:

1. Characterset finden, das die Vibrations-Freiheitsgrade eines Moleküls beschreibt.
2. Auf eine Gruppe irreduzibler Darstellung(en) der Symmetriegruppe des Moleküls reduzieren.
3. Mittels x, y, z -Label der Charaktertafel diejenigen irreduziblen Darstellungen identifizieren, die IR aktiv sind.

Verbotene und Kombinationsübergänge

Verbotene und Kombinationsübergänge

Da echte Moleküle keine perfekten harmonischen (oder auch Morse-) Oszillatoren sind, werden die Auswahlregeln nicht immer strikt befolgt. Auch „verbotene“ Übergänge, z.B. $\nu = 2, 3, 4, \dots$ sind möglich, wenngleich sehr viel schwächer ausgeprägt als $\nu = 1$ Übergänge. Starke Laser nötig!

Verbotene und Kombinationsübergänge

Da echte Moleküle keine perfekten harmonischen (oder auch Morse-) Oszillatoren sind, werden die Auswahlregeln nicht immer strikt befolgt. Auch „verbotene“ Übergänge, z.B. $\nu = 2, 3, 4, \dots$ sind möglich, wenngleich sehr viel schwächer ausgeprägt als $\nu = 1$ Übergänge. Starke Laser nötig!

Oberschwingungen: zwei oder mehr QZ-Schritte, z.B. $2\nu_n$; Kombinationsmoden: unterschiedliche Moden kombinieren $\nu_n \pm \nu_m$ (Summe oder Differenz)

Verbotene und Kombinationsübergänge

Da echte Moleküle keine perfekten harmonischen (oder auch Morse-) Oszillatoren sind, werden die Auswahlregeln nicht immer strikt befolgt. Auch „verbotene“ Übergänge, z.B. $\nu = 2, 3, 4, \dots$ sind möglich, wenngleich sehr viel schwächer ausgeprägt als $\nu = 1$ Übergänge. Starke Laser nötig!

Oberschwingungen: zwei oder mehr QZ-Schritte, z.B. $2\nu_n$; Kombinationsmoden: unterschiedliche Moden kombinieren $\nu_n \pm \nu_m$ (Summe oder Differenz)

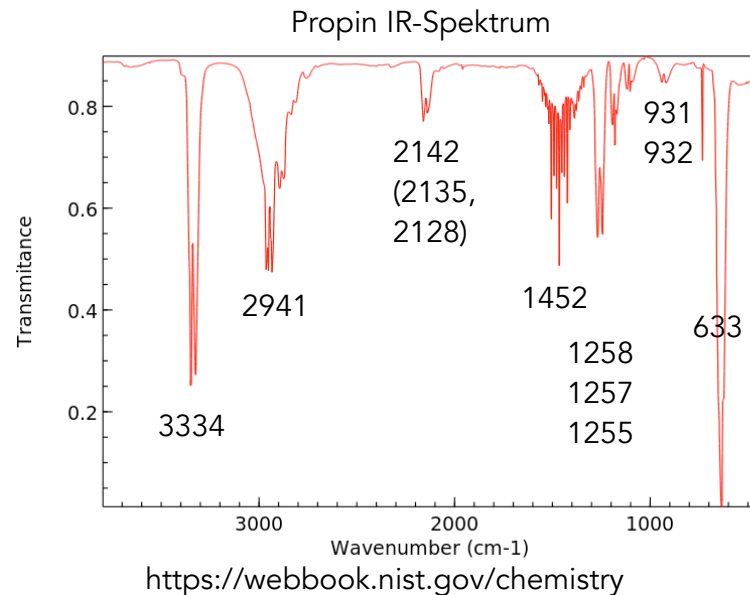


Table 14.6 Infrared absorptions detected for methylacetylene

Normal vibration label	Symmetry species	Vibrational frequency
ν_1	A_1	3334.0
ν_2	A_1	2941.0
ν_3	A_1	2142.2
ν_4	A_1	Not observed
ν_5	A_1	930.7
ν_6	E	3008.3
ν_7	E	1452.0
ν_8	E	1052.5
ν_9	E	633.2
ν_{10}	E	328.0
Combination bands		Frequency
$\nu_3 + \nu_{10} - \nu_{10}$		2135.0
$\nu_3 + 2\nu_{10} - 2\nu_{10}$		2128.0
$\nu_5 + \nu_{10} - \nu_{10}$		932.2
$2\nu_9 + 2\nu_{10} - 2\nu_{10}$		1258.2
$2\nu_9 + \nu_{10} - \nu_{10}$		1256.8
$2\nu_9$		1255.0

^aSource: D.R.J. Boyd, H. W. Thompson. *Trans. Farad. Soc.*, 1954, 50: 212.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen!

Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen! Nützliche Vereinfachung: funktionelle Gruppe separat betrachten.

Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen! Nützliche Vereinfachung: funktionelle Gruppe separat betrachten.

Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

Ähnliche Normalmoden schwingen mit ähnlichen Energien, d.h. absorbieren Licht ähnlicher Frequenzen.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen!

Nützliche Vereinfachung: funktionelle Gruppe separat betrachten.

Ähnliche Normalmoden schwingen mit ähnlichen Energien, d.h. absorbieren Licht ähnlicher Frequenzen.

Aber: Eine Vibration involviert alle Atome im Molekül! Je nachdem, wie funktionelle Gruppe weiter im Molekül gebunden ist, gibt es Energie-Unterschiede (s. Tabelle).

Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen!

Nützliche Vereinfachung: funktionelle Gruppe separat betrachten.

Ähnliche Normalmoden schwingen mit ähnlichen Energien, d.h. absorbieren Licht ähnlicher Frequenzen.

Aber: Eine Vibration involviert alle Atome im Molekül! Je nachdem, wie funktionelle Gruppe weiter im Molekül gebunden ist, gibt es Energie-Unterschiede (s. Tabelle).

Wichtig: einzelne Bande vermessen, dann ablesen-geht normalerweise nicht!

Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

„Typische Vibrationsfrequenzen“ (Tabellen) – mit Vorsicht zu genießen!

Nützliche Vereinfachung: funktionelle Gruppe separat betrachten.

Ähnliche Normalmoden schwingen mit ähnlichen Energien, d.h. absorbieren Licht ähnlicher Frequenzen.

Aber: Eine Vibration involviert alle Atome im Molekül! Je nachdem, wie funktionelle Gruppe weiter im Molekül gebunden ist, gibt es Energie-Unterschiede (s. Tabelle).

Wichtig: einzelne Bande vermessen, dann ablesen-geht normalerweise nicht!

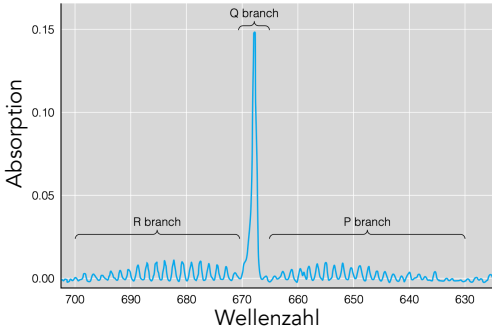
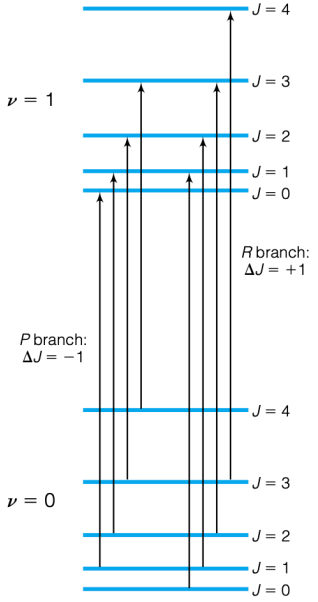
Table 14.7 Various infrared fingerprint regions^a

Motion type	IR region
C–H stretch	2800–3300
O–H stretch	3100–3800
C≡C, C≡N stretch	2100–2500
C=O stretch	1600–1800
C=C stretch	1600–1700
C–H bend	1300–1500, 500–900
O–H bend	1200–1600
C–O stretch	900–1300
C–C stretch	800–1150

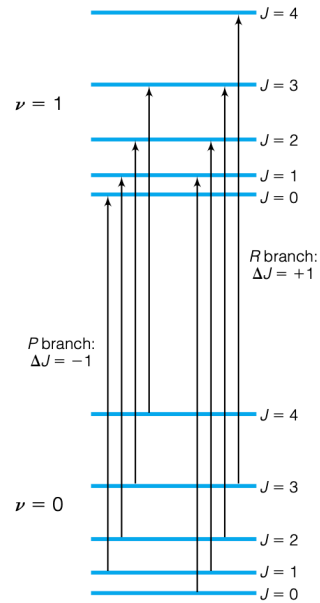
^aAll units are cm^{-1} . Limits are approximate, since there are usually examples of molecules whose motions are outside the specified range.

Immer Gesamtspektrum & Molekül- und Umgebungskontext betrachten:
Nachbargruppen (push/pull-Effekte), Wechselwirkung mit Umgebung (andere Moleküle in Gas oder Flüssigkeit, Oberfläche), Magnet-/EM-Feld Effekte (z.B. Stark-Effekt), ...

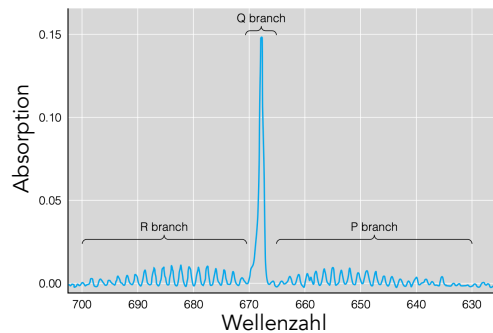
Rotations-Vibrations-Spektroskopie



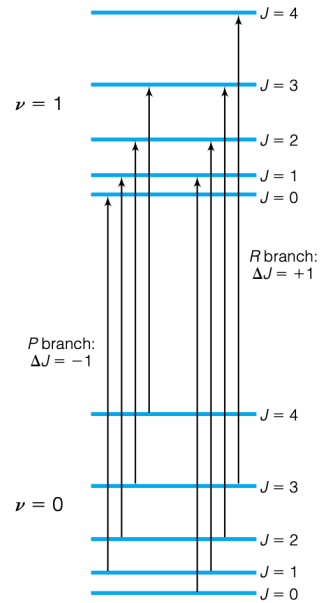
Rotations-Vibrations-Spektroskopie



In der Realität finden Rotation und Vibration (und Translation) gleichzeitig statt, besonders in der Gasphase.

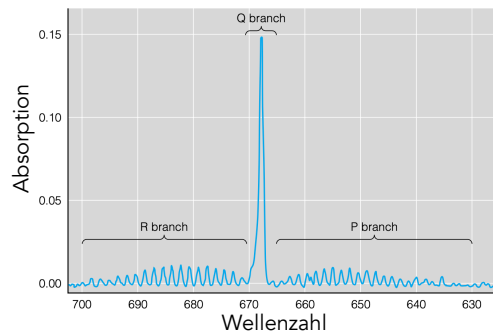


Rotations-Vibrations-Spektroskopie

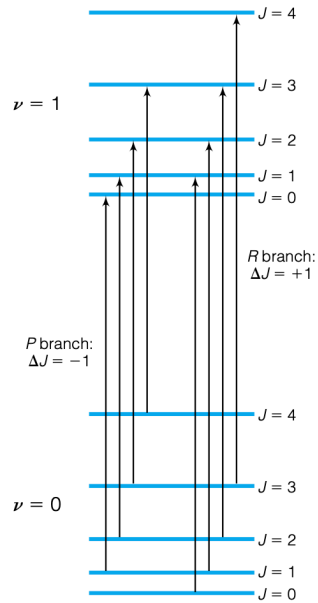


In der Realität finden Rotation und Vibration (und Translation) gleichzeitig statt, besonders in der Gasphase.

Erinnerung: ΔE_{rot} hängt von $QZ J$ ab; für Vibration konstant $\Delta E_{vib} = h\nu$.



Rotations-Vibrations-Spektroskopie

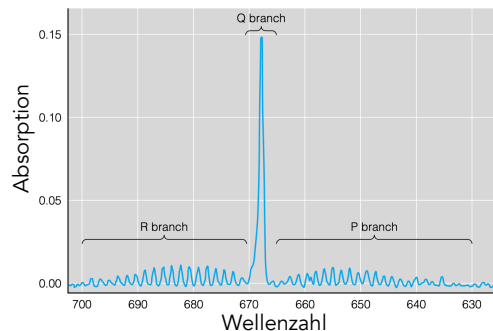


In der Realität finden Rotation und Vibration (und Translation) gleichzeitig statt, besonders in der Gasphase.

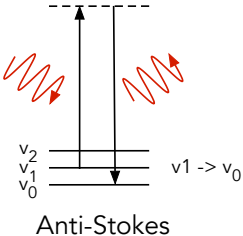
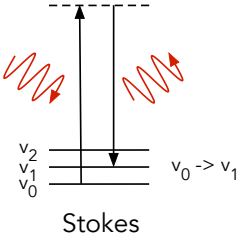
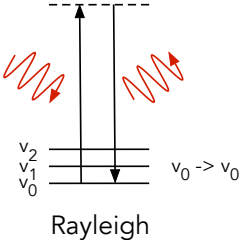
Erinnerung: ΔE_{rot} hängt von $QZ J$ ab; für Vibration konstant $\Delta E_{vib} = h\nu$.

Überlagerung von Rotations- und Vibrationszuständen mit hochauflösenden Spektrometern sichtbar machen (Feinstruktur).

Regionen (*branches*) unterteilt in $\Delta J = 0$ Q-branch (QM verboten, für polyatomare Moleküle aber oft detektierbar), $\Delta J = +1$ R-branch (höhere Energien), $\Delta J = -1$ P-branch (niedrigere Energien) mit $\Delta \nu = +1$.

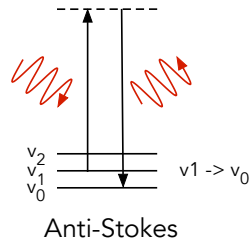
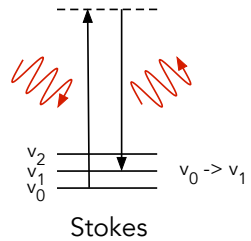
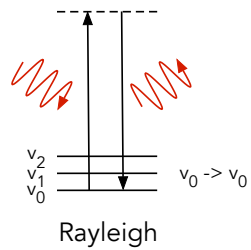


Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)



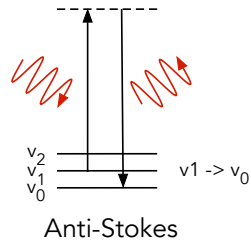
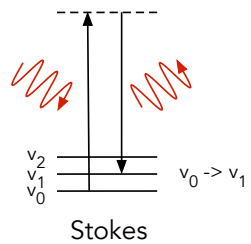
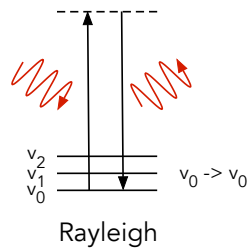
Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)

Photonen werden an Teilchen gestreut, d.h. während einer kurzzeitigen WW von ihm abgelenkt. Bei inelastischer Streuung ändern sich QZ nicht. Bei elastischer Streuung können sich z.B. Vibrationsniveaus ändern, es wird Energie ausgetauscht zwischen Licht und Materie.



Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)

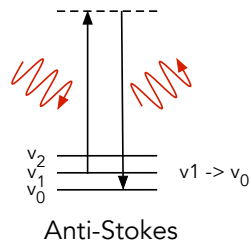
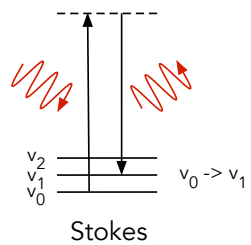
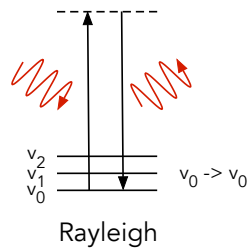
Photonen werden an Teilchen gestreut, d.h. während einer kurzzeitigen WW von ihm abgelenkt. Bei inelastischer Streuung ändern sich QZ nicht. Bei elastischer Streuung können sich z.B. Vibrationsniveaus ändern, es wird Energie ausgetauscht zwischen Licht und Materie.



Raman-Effekt (Physik-Nobelpreis 1930): mit geringer Wahrscheinlichkeit werden Lichtquanten vom Teilchen abgegeben (Stokes Prozess) oder aufgenommen (anti-Stokes Prozess) während der Lichtstreuung (Rotation, Vibration).

Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)

Photonen werden an Teilchen gestreut, d.h. während einer kurzzeitigen WW von ihm abgelenkt. Bei inelastischer Streuung ändern sich QZ nicht. Bei elastischer Streuung können sich z.B. Vibrationsniveaus ändern, es wird Energie ausgetauscht zwischen Licht und Materie.

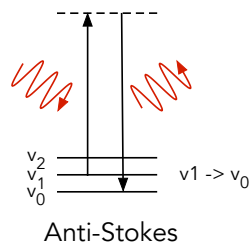
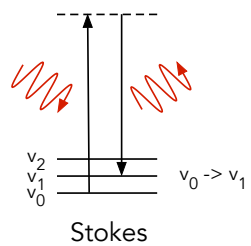
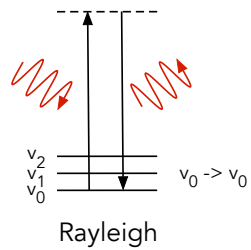


Raman-Effekt (Physik-Nobelpreis 1930): mit geringer Wahrscheinlichkeit werden Lichtquanten vom Teilchen abgegeben (Stokes Prozess) oder aufgenommen (anti-Stokes Prozess) während der Lichtstreuung (Rotation, Vibration).

Raman-Spektrum: Energiedifferenz zwischen eingestrahlttem und gestreutem Lichtteilchen (\neq IR-Absorption).

Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)

Photonen werden an Teilchen gestreut, d.h. während einer kurzzeitigen WW von ihm abgelenkt. Bei inelastischer Streuung ändern sich QZ nicht. Bei elastischer Streuung können sich z.B. Vibrationsniveaus ändern, es wird Energie ausgetauscht zwischen Licht und Materie.



Raman-Effekt (Physik-Nobelpreis 1930): mit geringer Wahrscheinlichkeit werden Lichtquanten vom Teilchen abgegeben (Stokes Prozess) oder aufgenommen (anti-Stokes Prozess) während der Lichtstreuung (Rotation, Vibration).

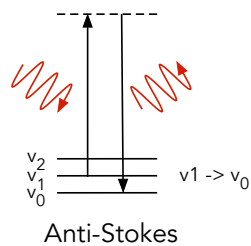
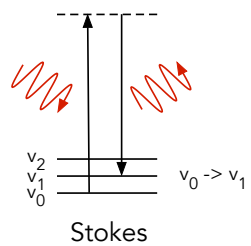
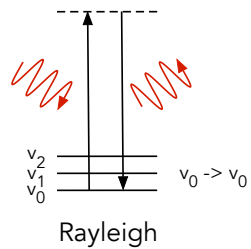
Raman-Spektrum: Energiedifferenz zwischen eingestrahltm und gestreutem Lichtteilchen (\neq IR-Absorption).

Auswahlregel: Änderung der Polarisierbarkeit α während der Schwingung muss $\neq 0$ sein. (Elektronenwolke verschieben)

Übergangsmoment $[\alpha] = \int \Psi_f^* \alpha \Psi_i d\tau$. Integral $\neq 0$, wenn $\Delta v \pm 1$.

Raman-Spektroskopie basiert auf Lichtstreuung (\neq Absorption!)

Photonen werden an Teilchen gestreut, d.h. während einer kurzzeitigen WW von ihm abgelenkt. Bei inelastischer Streuung ändern sich QZ nicht. Bei elastischer Streuung können sich z.B. Vibrationsniveaus ändern, es wird Energie ausgetauscht zwischen Licht und Materie.



Raman-Effekt (Physik-Nobelpreis 1930): mit geringer Wahrscheinlichkeit werden Lichtquanten vom Teilchen abgegeben (Stokes Prozess) oder aufgenommen (anti-Stokes Prozess) während der Lichtstreuung (Rotation, Vibration).

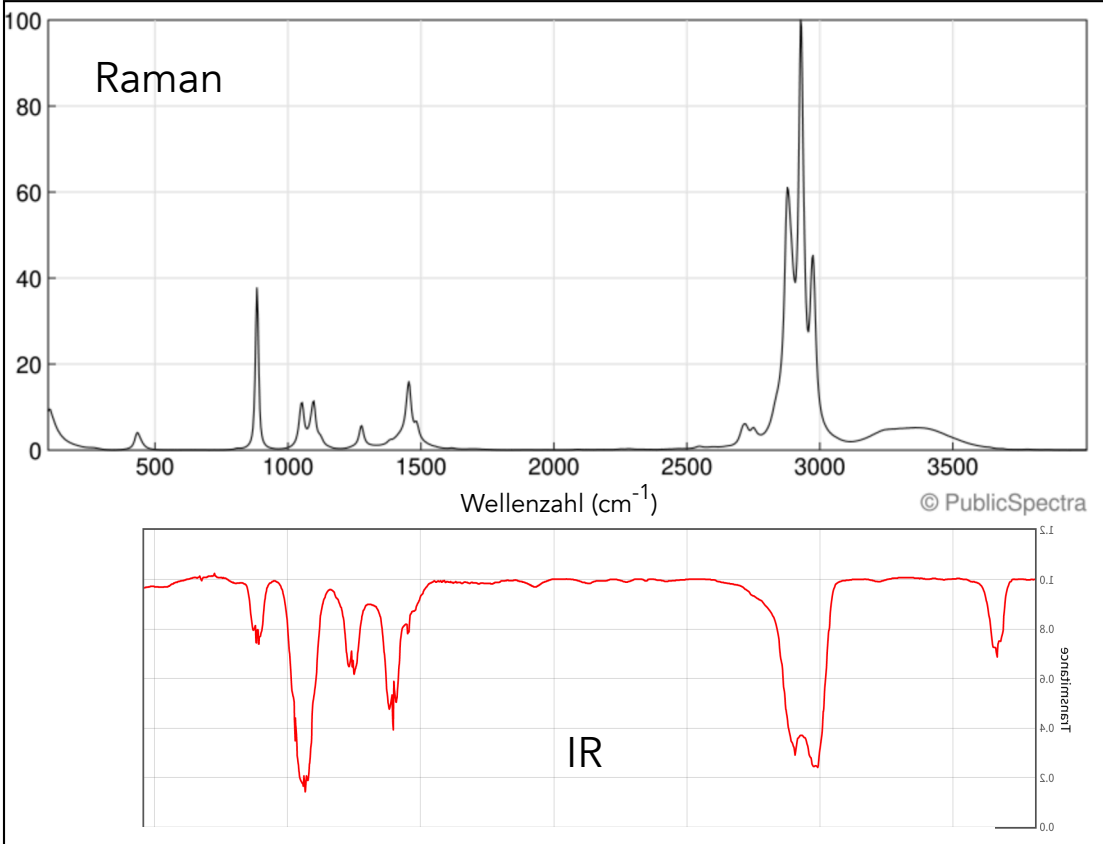
Raman-Spektrum: Energiedifferenz zwischen eingestrahltm und gestreutem Lichtteilchen (\neq IR-Absorption).

Auswahlregel: Änderung der Polarisierbarkeit α während der Schwingung muss $\neq 0$ sein. (Elektronenwolke verschieben)
Übergangsmoment $[\alpha] = \int \Psi_f^* \alpha \Psi_i d\tau$. Integral $\neq 0$, wenn $\Delta v \pm 1$.

Anleitung Aktivität analog IR (ohne Schritt 9) mit $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$ Variablen für α .

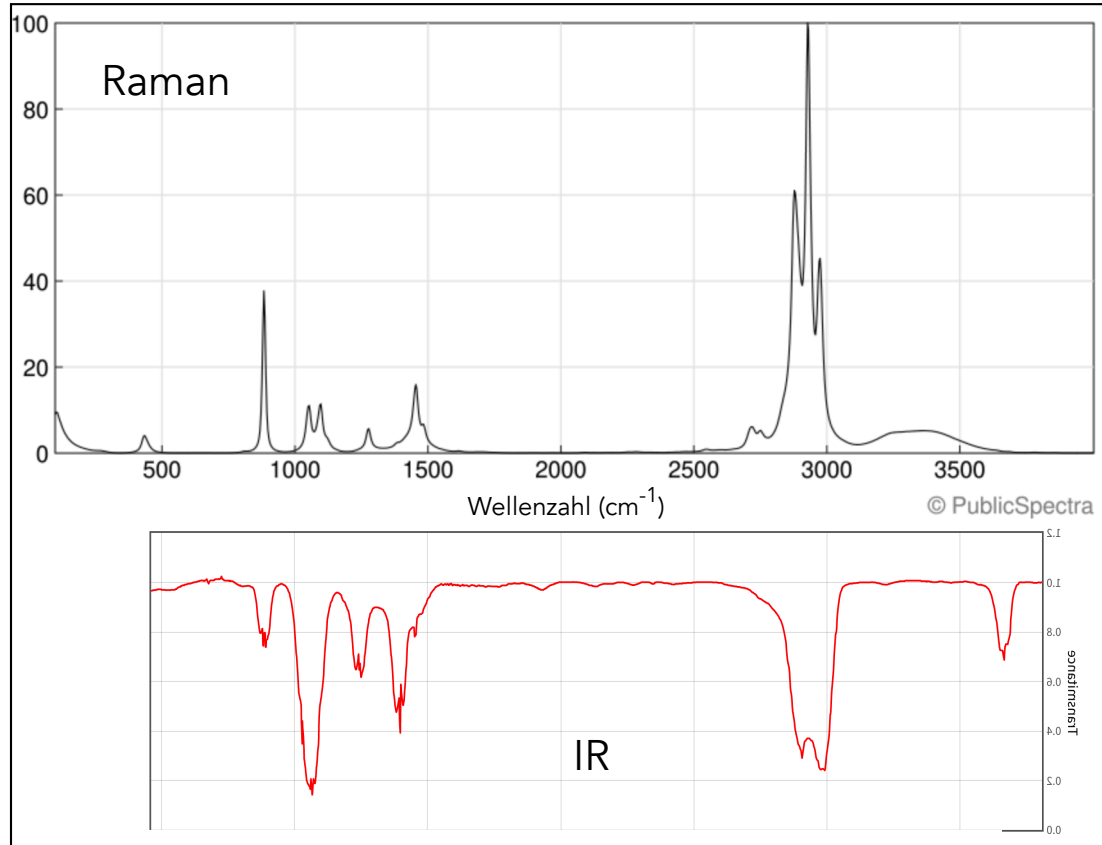
Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

Ethanol



Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

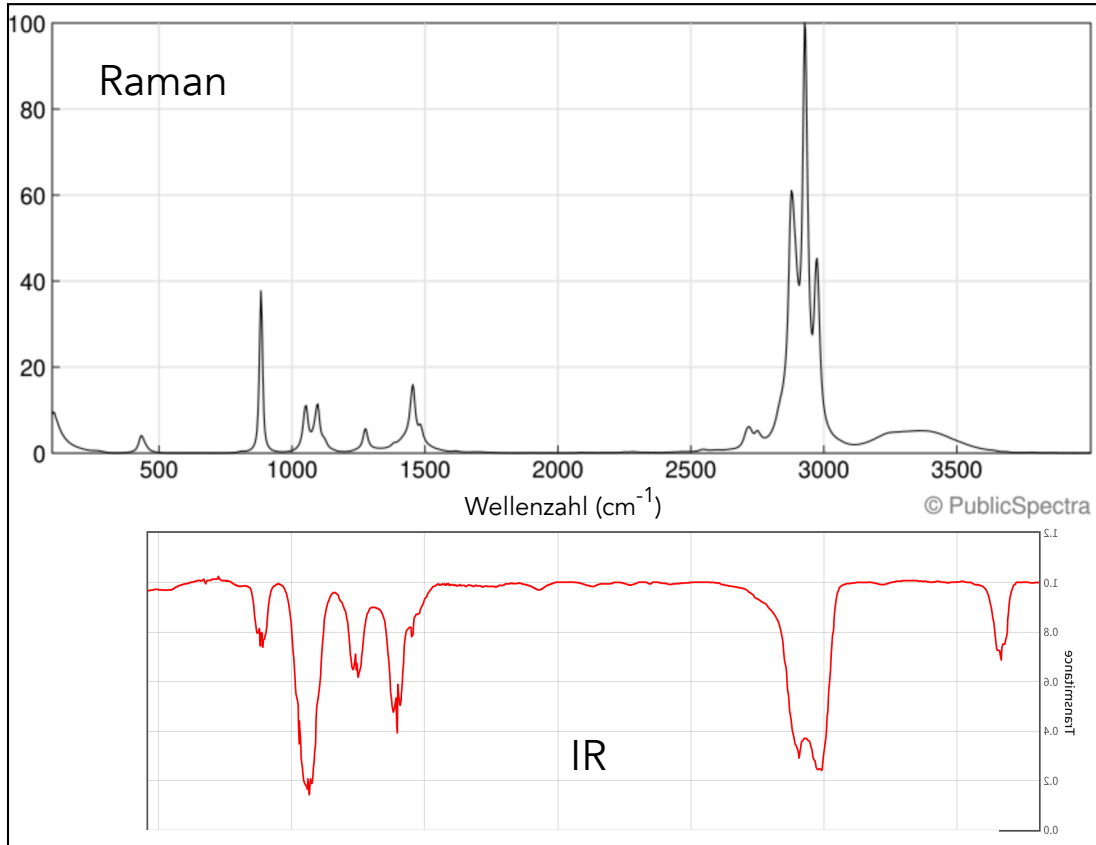
Ethanol



- ▶ Unterschiedliche Auswahlregeln: komplementäre Informationen

Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

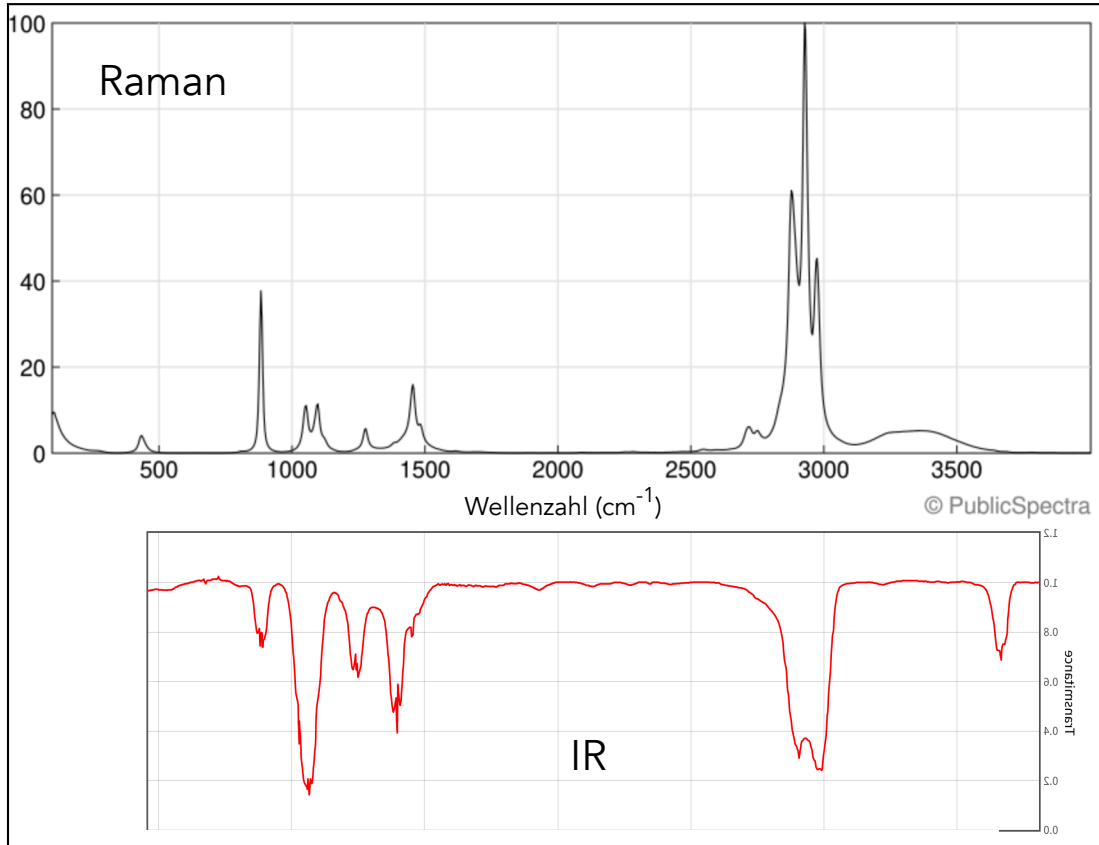
Ethanol



- ▶ Unterschiedliche Auswahlregeln: komplementäre Informationen
- ▶ IR deutlich sensitiver als Raman

Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

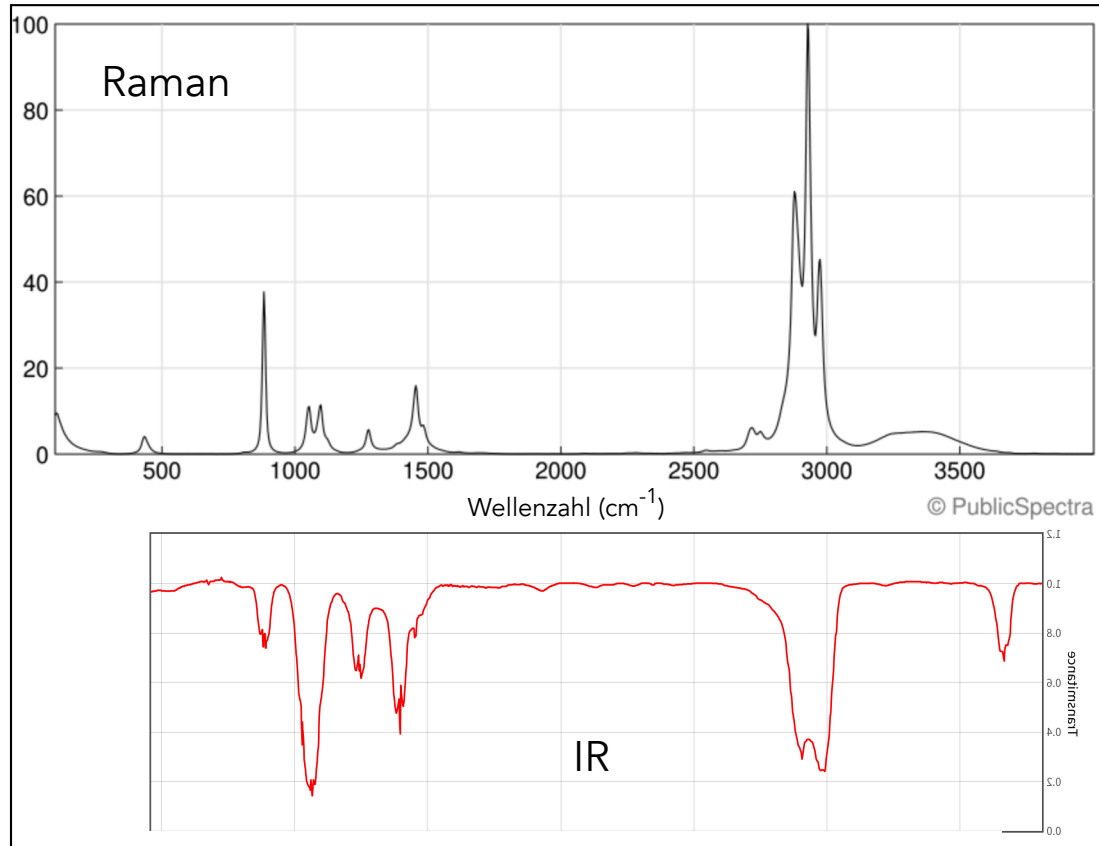
Ethanol



- ▶ Unterschiedliche Auswahlregeln: komplementäre Informationen
- ▶ IR deutlich sensitiver als Raman
- ▶ Raman auch niedrig(st)e Wellenzahlen vermessbar (Festkörper-Schwingungen)

Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

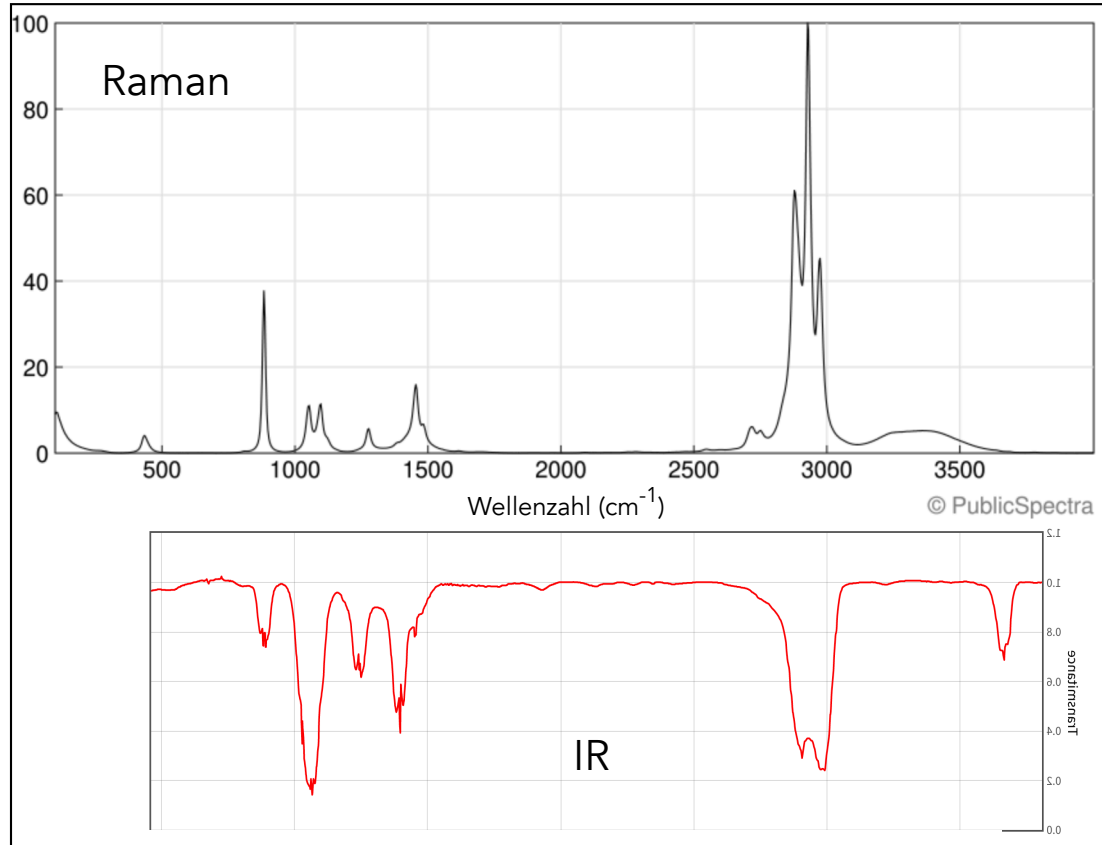
Ethanol



- ▶ Unterschiedliche Auswahlregeln: komplementäre Informationen
- ▶ IR deutlich sensitiver als Raman
- ▶ Raman auch niedrig(st)e Wellenzahlen vermessbar (Festkörper-Schwingungen)
- ▶ Raman einfacher in wässriger Umgebung

Vergleich Raman- und IR-Spektroskopie

Ethanol



- ▶ Unterschiedliche Auswahlregeln: komplementäre Informationen
- ▶ IR deutlich sensitiver als Raman
- ▶ Raman auch niedrig(st)e Wellenzahlen vermessbar (Festkörper-Schwingungen)
- ▶ Raman einfacher in wässriger Umgebung
- ▶ Raman Anregung mit sichtbarem Licht, IR Infrarotlichtabsorption

True or false?

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.
- ▶ Wenn sich während einer Schwingung das (Übergangs)Dipolmoment eines Moleküls ändert, absorbiert es Licht.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.
- ▶ Wenn sich während einer Schwingung das (Übergangs)Dipolmoment eines Moleküls ändert, absorbiert es Licht.
- ▶ Moleküle sind anharmonische Oszillatoren.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.
- ▶ Wenn sich während einer Schwingung das (Übergangs)Dipolmoment eines Moleküls ändert, absorbiert es Licht.
- ▶ Moleküle sind anharmonische Oszillatoren.
- ▶ QM verbotene Übergänge werden bei realen Systemen immer beobachtet.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.
- ▶ Wenn sich während einer Schwingung das (Übergangs)Dipolmoment eines Moleküls ändert, absorbiert es Licht.
- ▶ Moleküle sind anharmonische Oszillatoren.
- ▶ QM verbotene Übergänge werden bei realen Systemen immer beobachtet.
- ▶ Eine IR-Bande bei 1300 cm^{-1} kann einer O-H Streckschwingung zugeordnet werden.

True or false?

- ▶ Jedes Molekül hat $3N - 6$ Freiheitsgrade.
- ▶ Während einer Vibration bleibt der Masseschwerpunkt der Atome gleich.
- ▶ Wenn sich während einer Schwingung das (Übergangs)Dipolmoment eines Moleküls ändert, absorbiert es Licht.
- ▶ Moleküle sind anharmonische Oszillatoren.
- ▶ QM verbotene Übergänge werden bei realen Systemen immer beobachtet.
- ▶ Eine IR-Bande bei 1300 cm^{-1} kann einer O-H Streckschwingung zugeordnet werden.
- ▶ Um Raman-aktiv zu sein, muss sich die Polarisierbarkeit einer Mode ändern.

Vorschau L6

Elektronenspektroskopie und Struktur

- ▶ Auswahlregeln, H-Atom, Orbital- und Spin-Drehmomente
- ▶ Mehrelektronensysteme, Termsymbole, Russel-Saunders-Kopplung
- ▶ Diatomare Moleküle, Vibrationsstruktur, Franck-Condon-Prinzip
- ▶ Polyatomare Moleküle, π -Systeme, Hückel-Annäherung, Aromatizität
- ▶ Fluoreszenz, Phosphoreszenz
- ▶ Laser