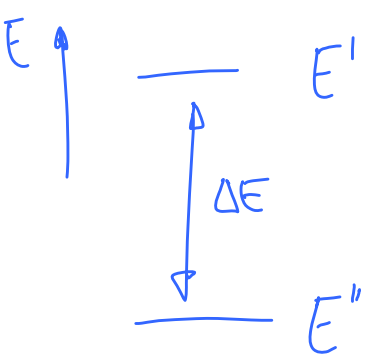


PC III - Molekulare Spektroskopie

1 resonante WW zwischen EM Strahlung und Materie



Bohr'sche Frequenzbedingung

$$\Delta E = \underline{E' - E''} = \underline{h\nu}$$

Eigenschaften :

- Phasen s, l, g
- Kontaktfrei
- nicht invasiv ("photo damage")
- Zeitfenster: fs → h
- Energiefenster: 10^6 Hz → 10^{20} Hz

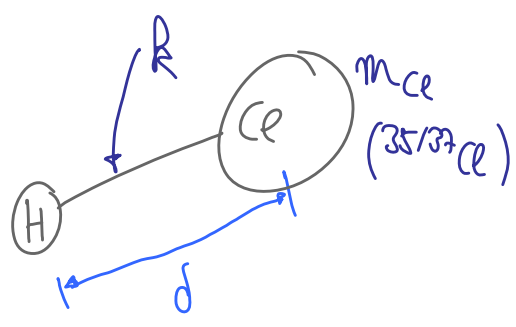
- geringe Probenmengen:



Probenvolumen 1 μ l, Stoffmenge 10^{-16} Mol \Leftarrow Analyse!

Information

- * Geometrie, Struktur



- * Energieniveaus, Dissociation
- * Dynamik, Photochemie



Hintergrund QM: (i) $\frac{\Delta E}{h} = \nu$ \leftarrow Quantisierung $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
 (Bohr, Photoeffekt etc.)

(ii) Energiezustände $H\psi = E\psi$

(iii) Übergangswahrscheinlichkeit $\sim \int \psi_0^* \hat{\mu} \psi_1^* dV$

(iv) Unsicherheit $\tau \cdot \Delta E > \hbar \Rightarrow$ Zerschüttert

Zur Energie: $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc \cdot \frac{1}{\lambda} = q \cdot U$

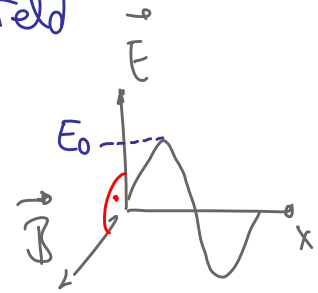
$[\nu] = \text{Hz} \rightarrow \text{NMR}$
 $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \rightarrow \text{IR, Raman}$
 $[\lambda] = \text{nm} \rightarrow \text{UV/Vis}$
 $[q \cdot U] = \text{eV} \rightarrow \text{PES, XPS...}$

$(E = \hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{R}{\mu}})$

$\left| \hbar = \frac{h}{2\pi} \right.$

1. Moleküle im \vec{E} -Feld

A. \vec{E}/\vec{B} -Feld

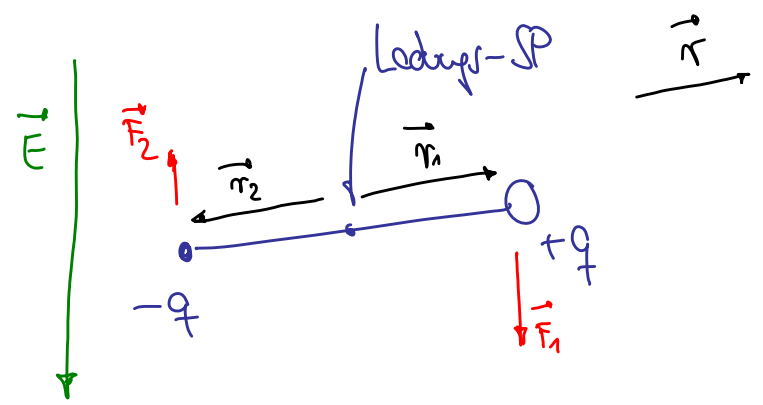


$\vec{P} = \vec{E} \times \vec{B}$

$|\vec{E}| = E_0 \cdot \sin\left(2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$

$\vec{F} = q \cdot \vec{E}$

B. Dipolmoment μ



Drehmoment: $\vec{M} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{F}_i$

$\vec{E} \perp \vec{r}$: $\vec{M} = |\vec{r}_1| \cdot q \cdot \vec{E} + (-|\vec{r}_2|) \cdot (-q) \cdot \vec{E}$
 $= \underbrace{(|\vec{r}_1| + |\vec{r}_2|) \cdot q}_{\mu = r \cdot q} \cdot \vec{E}$

allgemein: $\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i \cdot q_i$

$[\mu] = \text{C} \cdot \text{m}$

1 Debye = 1D = $3.3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

$\mu_{\text{HCl}} = 1.1 \text{ D}$, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \text{ D}$

C. WW im \vec{E} -Feld

Oszillierende Dipole wedselwirken mit \vec{E} -Feld

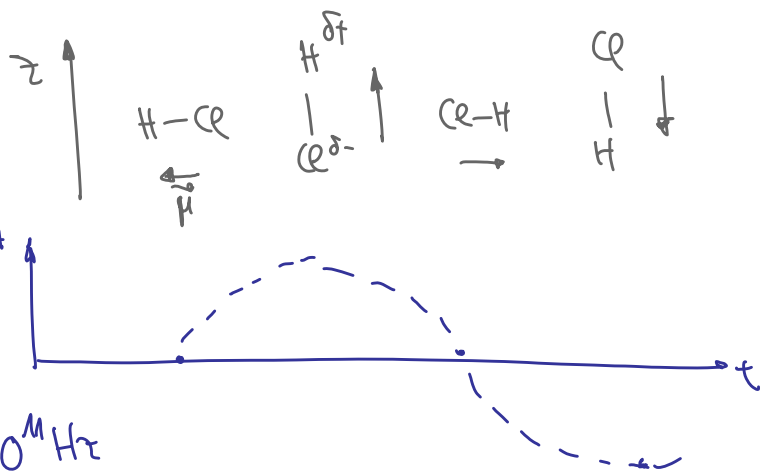
($\hat{=}$ allg. Auswahlregel)

Absorption

Emission

↳ "Anregung"

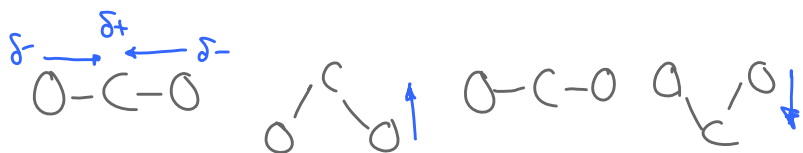
(i) Rotation $\delta^+ \delta^-$
HCl



nur polare Moleküle sind

MW-aktiv $\rightarrow 10^{11} \text{ Hz}$

(ii) Deformation von CO_2



$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right) \neq 0$ sind IR-aktiv

Allg.:

Übergangsmoment

$$\begin{array}{c} f \leftarrow i \\ \swarrow q \cdot \hat{r} \\ \boxed{M_{fi} = \langle f | \hat{p} | i \rangle \neq 0} \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \psi_f \quad \psi_i \end{array}$$

D. Dielektrische Eigenschaften

(Zshg. zw. molekularen und makroskop. Eigenschaften d.h. μ_{H_2O} und $\epsilon_r(H_2O)$)

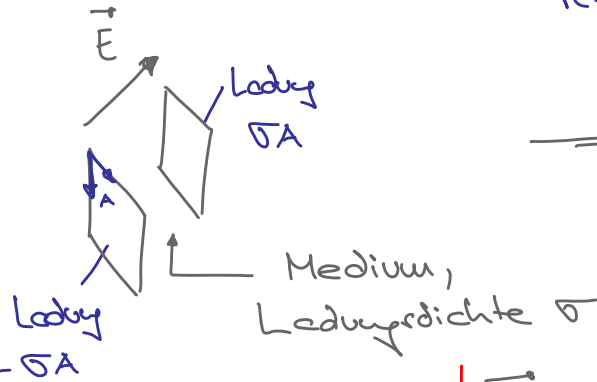
(Dielektrikum = polarisierbares, nicht-leitendes Medium)

Permittivität

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$$

↑
rel. Permittivität eines Mediums

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$



$$\vec{E} = \frac{\vec{\sigma}}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$$

bzw. $\vec{E} = \frac{\vec{\sigma} - \vec{P}}{\epsilon_0}$

← durch Moleküle induzierte Verminderung \vec{P}

$$\vec{P} = \vec{\sigma} - \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E}$$

:: χ_e , el. Suszeptibilität

Polarisation

$$\vec{P} = \langle \mu \rangle \cdot \underline{\underline{N}}$$

(Dipolmomentdichte)

$$\underline{\underline{N}} = \frac{N}{V} = \frac{N_A \cdot (\frac{m}{M})}{V} = N_A \left(\frac{\rho}{M} \right)$$

Aufzahldichte, $1/m^3$

≠ polar

$$\vec{P} = \alpha \cdot N \cdot \vec{E}$$

(Polarisierbarkeit, $Mind = \alpha \cdot \vec{E}$)

$$\vec{P} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \cdot N \cdot \vec{E}$$

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu_0^2 E}{3kT}$$

$$\left(\dots \right) \left| \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \right|$$

Debye-Gleichung

molare Polarisation P_m

- Maxwell-Gleichungen:

$$n_r = \frac{c_0}{c_{med}}, \text{ mit } c_0^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$$

$$\Rightarrow n_r \sim \sqrt{\epsilon_r}$$

↳ Dispersion

$$c_{med}^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \mu} \rightarrow \sim 1$$

