

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Spektroskopie: Übergänge zwischen Quantenzuständen, die durch das elektromagnetische Feld induziert werden

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Mol}} + \hat{H}'(t)$$

- Wechselwirkung mit dem Feld über den **Dipoloperator**:

$$\hat{H}'(t) = -E(t)\hat{\mu} = -E(t) \sum_n \hat{\mu}_n = -E(t) \sum_n q_n \hat{r}_n$$

Kurze Herleitung:

Elektromagnetisches Feld E [N C^{-1}] = Kraft pro Einheitsladung

z.B. Kraft F_x bzgl. des Felds in x -Richtung: $F_x = \sum_n q_n E_x = -(dV/dx)$

daher lautet das Wechselwirkungspotential: $V = -\sum_n q_n x E_x = -\sum_n \mu_n E_x$

Dipoloperator: Elektronen & Kerne

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Mol}} + \hat{H}'(t)$$

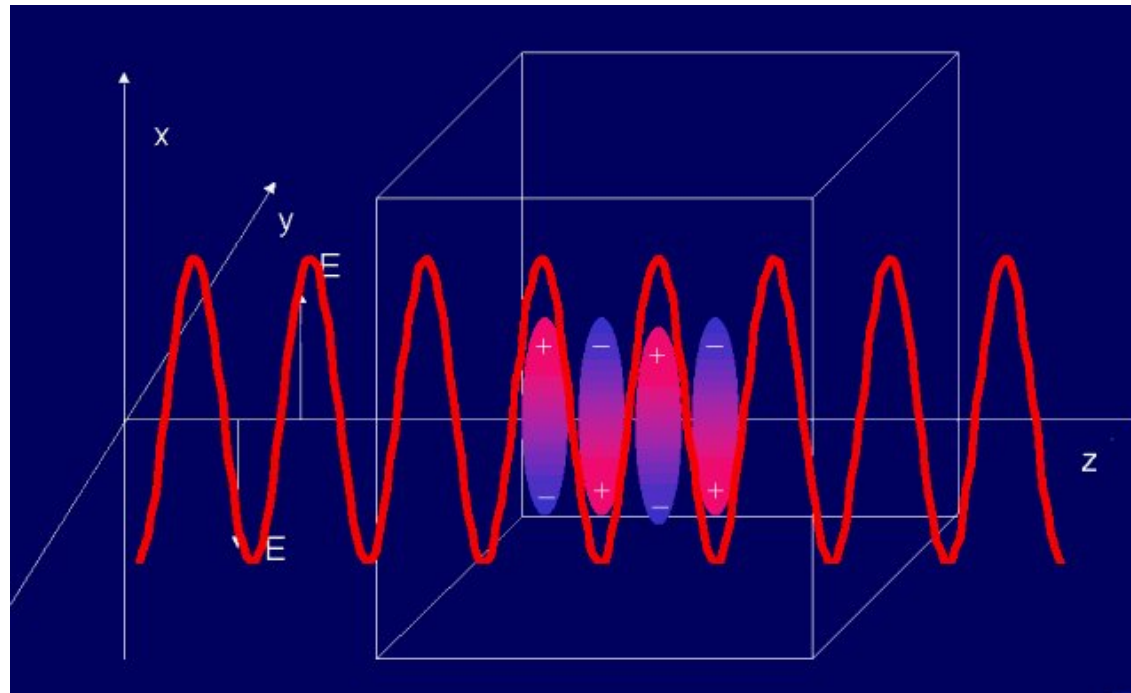
- Wechselwirkung mit dem Feld über den **Dipoloperator**:

$$\hat{H}'(t) = -E(t)\hat{\mu} = -E(t) \sum_n \hat{\mu}_n = -E(t) \sum_n q_n \hat{r}_n$$

- Elektronischer & Kerndipoloperator:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_N = -e \sum_i \hat{r}_i + e \sum_j Z_j \hat{R}_j$$

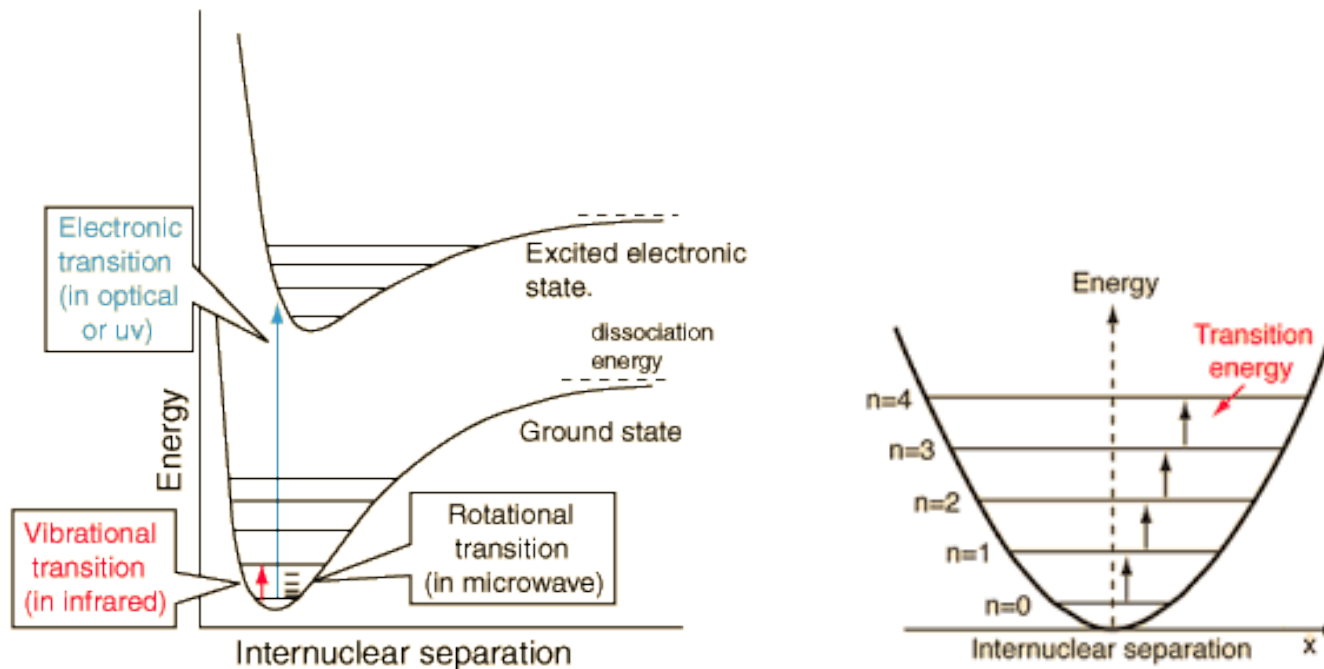
Feldinduzierte Polarisation des molekularen Systems



$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right)$$

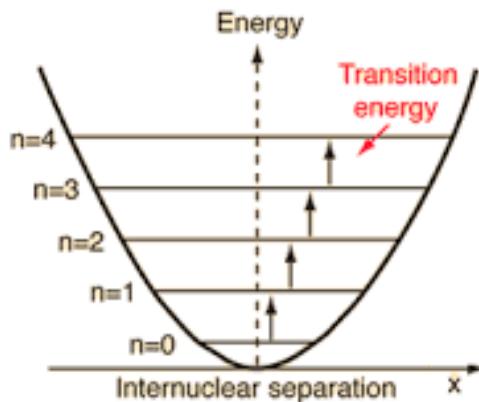
$\chi^{(n)}$ = Suszeptibilität n ter Ordnung

Elektronische, Schwingungs- & Rotationsübergänge



- nicht alle Übergänge sind möglich: Auswahlregeln!

Schwingungsauswahlregeln



- Taylorentwicklung des Dipoloperators um die Gleichgewichtsgeometrie:

$$\hat{\mu}_N = \hat{\mu}_{N,0} + \left(\frac{d\hat{\mu}_N}{d\hat{x}} \right)_0 \hat{x} + \dots$$

- Berechnung der **Übergangsdipol-Matrixelemente** $\langle n' | \hat{\mu}_N | n \rangle$ liefert

$$\langle n' | \hat{\mu}_N | n \rangle = \left(\frac{d\hat{\mu}_N}{d\hat{x}} \right)_0 \langle n' | \hat{x} | n \rangle \quad \neq 0 \quad \text{für} \quad n' = n \pm 1$$

“Vibronisches” Absorptionsspektrum

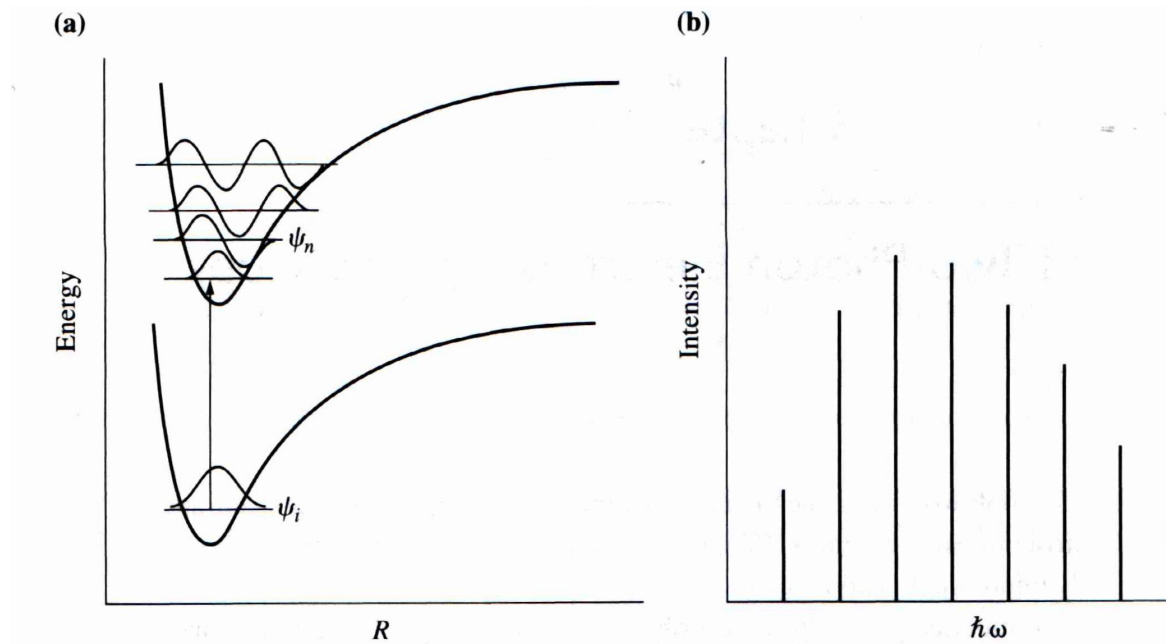


Figure 14.1 (a) Potential energy curves for two electronic states. The vibrational wavefunctions of the excited electronic state and for the lowest level of the ground electronic state are shown superimposed. (b) Stick spectrum representing the Franck–Condon factors (the squares of the overlap integrals) between the vibrational wavefunction of the ground electronic state and the vibrational wavefunctions of the excited electronic state.

$$\sigma(\omega_I) = \frac{4\pi^2\omega_I}{3\hbar c} \sum_n |\langle \psi_n^E | \mu | \psi_i^G \rangle|^2 \delta(\omega_I - \omega_n)$$

Elektronisches Übergangsdipolmoment & Oszillatorstärke

Übergangsdipolmoment:

$$\langle \psi_n^E | \mu | \psi_i^G \rangle \sim \mu_{EG} \langle \psi_n | \psi_i \rangle$$

mit dem elektronischen Matrixelement $\mu_{EG} = \langle E | \hat{\mu} | G \rangle$ und den Franck-Condon-Faktoren $S_{ni} = \langle \psi_n | \psi_i \rangle$

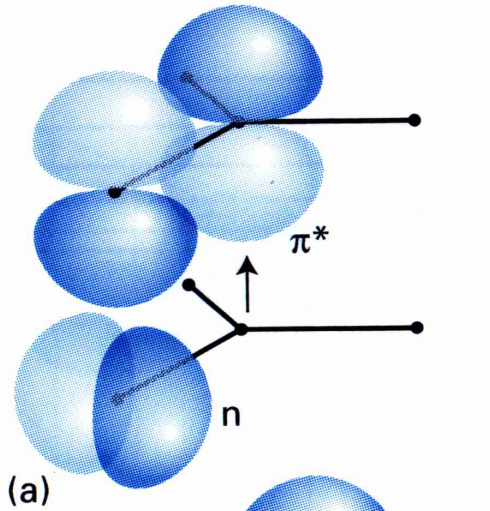
Oszillatorstärke:

(dimensionslose Größe, die das Integral über das Absorptionsspektrum beschreibt:

$$\sigma(\omega_I) = \frac{4\pi^2\omega_I}{3\hbar c} \sum_n |\langle \psi_n | \mu | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_I - \omega_n):$$

$$f = \left(\frac{4\pi m_e \omega_{EG}}{3e^2 \hbar} \right) |\mu_{EG}|^2$$

Dipol-erlaubte & verbotene Übergänge



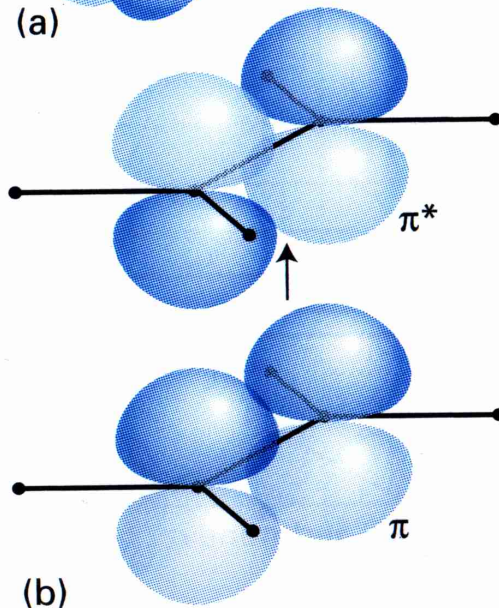
(a) Carbonyl (C=O)-Gruppe:
 $\pi^* \leftarrow n$ Übergang ist **verboten**

$$n \sim O2p_y$$

$$\psi_{\pi^*} = c'\chi(C2p_x) + c\chi(O2p_x)$$

$$\langle \pi^* | \mu | n \rangle \sim c \langle Op_x | \mu | Op_y \rangle = 0$$

“Intensity Borrowing” möglich!



(b) Ethen:
 $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergang ist **erlaubt**

Übergang zum π^* -Orbital induziert Torsion!

Fermi's Golden Rule

Feldinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Quantenzuständen

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

$$\text{e.g., } \hat{H}'(t) = -\hat{\mu} E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \text{“Störung”}$$

Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen $a \rightarrow b$
(2. Ordnung Störungstheorie):

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mu} | \psi_a^{(0)} \rangle|^2 \delta(E_b^0 - E_a^0 \pm \hbar\omega)$$

wobei $E_b^0 - E_a^0 = \hbar\omega_{ba}$ - **Resonanzbedingung**