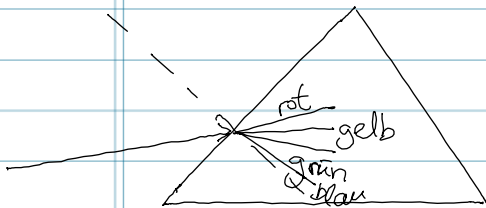


## Vorlesung 30.01.2014

→ Präsentation

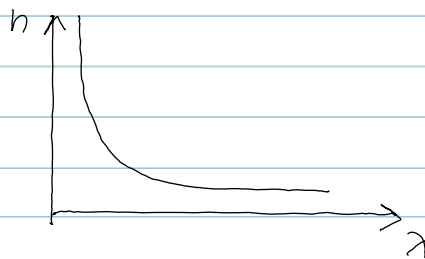
### Dispergierende Elemente

Prisma

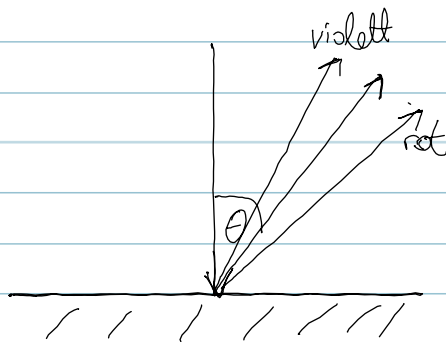


$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$$

normale Dispersion



Gitter



$$n\lambda = d(\sin i + \sin \theta)$$

$$\text{für } i = 0^\circ$$

$$m\lambda = d \sin \theta$$

$$\text{Auflösung } R = \frac{\lambda}{d\lambda}$$

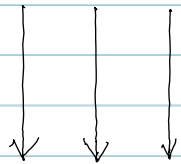
## 9. Rotationspektroskopie

### 9.1 Rot-Spekt. 2-atom. Moleküle (starrer Rot)

allg.: spektr. Bereich  $\sim 10^{10} - 10^{13} \text{ Hz}$   
 $\sim 0.3 - 333 \text{ cm}^{-1}$   
(MW - Fernes IR)

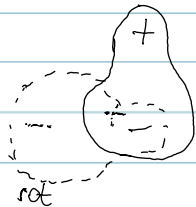
z.B. HCl  $10^{12} \text{ Hz}$  ( $333 \text{ cm}^{-1}$ )

#### Bedingung für Abs. e.m. Strahlung



permanentes Dipolmoment z.B. CO, HCl,  
 $\text{N}_2, \text{O}_2, \dots$  inaktiv!

z.B.  
HCl



e.m. Feld „sieht“ ein sich änderndes  
Dipolmoment

#### Besetzung der Rot-Zustände

$$\nu \approx 10^{11} \text{ Hz} \quad (3.3 \text{ cm}^{-1})$$

$$\frac{kT}{hc}$$

$200 \text{ cm}^{-1}$  (Raumtemp.)

→ unterste Rotationszustände sind bei Raumtemp. besetzt  
→ Verteilung über Zustände

## Auswahlregeln

$$\text{Übergangsmoment} \quad R^{j'j''} = \int \psi_{j'}^* \hat{\mu} \psi_{j''} d\tau$$

$$I \propto |R|^2 \quad R^{j'j''} \neq 0$$

2-atom. Molekül :  $\hat{\mu} \neq 0$

$$\boxed{\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1}$$

↳ Übergänge zw. benachbarten Energieniveaus

$$E' - E'' = \frac{\hbar^2}{2I} [j'(j'+1) - j''(j''+1)] \quad j' = j'' + 1$$

$$= \frac{\hbar^2}{2I} [(j''+1)(j''+2) - j''(j''+1)]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2I} [j''^2 + 3j'' + 2 - j''^2 - j'']$$

$$= \frac{\hbar^2}{2I} (2j'' + 2) = \frac{\hbar^2}{2I} 2(j'' + 1)$$

$$\text{Übergangsfrequenzen} \quad \Delta \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{\hbar^2}{2I \cdot hc} 2(j'' + 1)$$

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\hbar^2}{2I 4\pi^2 hc} 2(j'' + 1) = \frac{\hbar}{8\pi^2 I c} 2(j'' + 1)$$

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B(j'' + 1)$$

$B = \text{Rotationskonst.}$   
 $[cm^{-1}]$

→ Folie

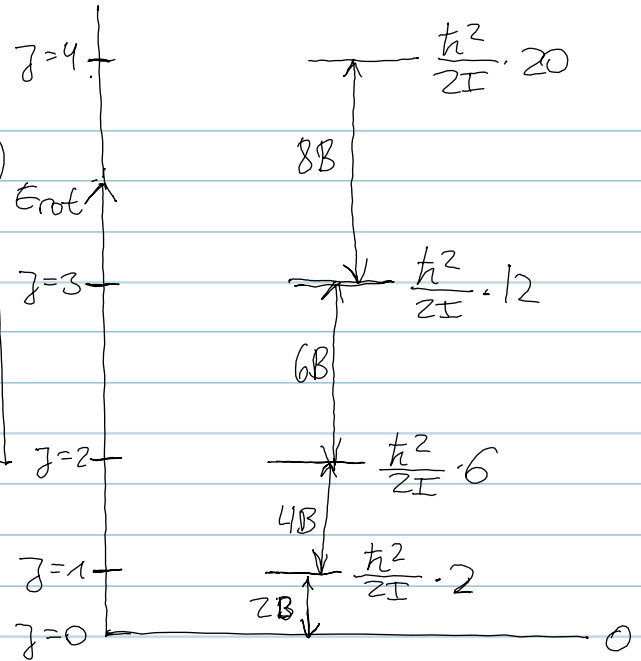
## Rotationsspektren (Gase)

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

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = 2B(j''+1)$$

$$2B(j+1)$$

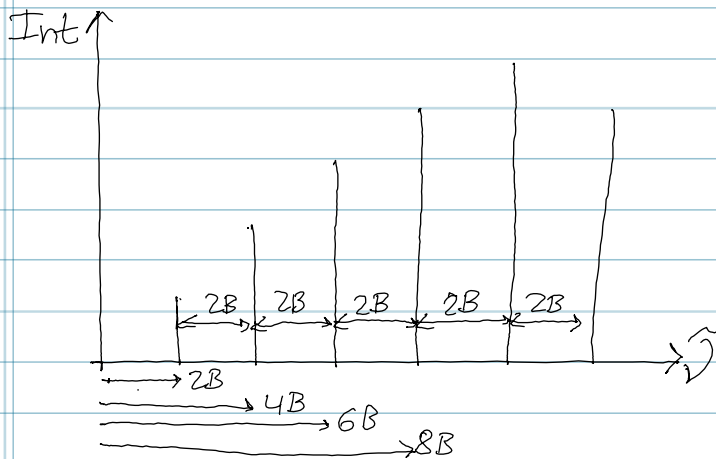
$$j = 0, 1, 2, 3, \dots$$



Abstände zw. Energieniveaus nehmen mit  $j$  zu

beachte:  $E_{\text{rot}}(j=0) = 0$

Abstände zw. Linien =  $2B$



Intensitätsverteilung?

## Thermische Besetzung

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = \frac{g_j}{g_{j=0}} e^{-\Delta E/kT}$$

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = \frac{(2j+1)}{1} e^{-hcBj(j+1)/kT}$$

linearer Anstieg      exp. Abfall

↳ Max. in Intensitätsverteilung!

$$E_{\text{rot}} = hcBj(j+1) = hc \frac{h}{8\pi^2 I c} j(j+1) = \frac{h^2}{2I} j(j+1)$$

## 9.2 Rotationspektren nichtstarrer Rot.

1) Bindungen sind nicht starr

↳ Nullpunktsschwingung  $\sim 100$  mal schneller

2) Bindungslänge ist nicht konstant

↳ Zentrifugalkräfte mit zunehmendem  $J$

### Linienabstand $\neq 2B$

$$\frac{E^1 - E^0}{hc} = 2B(j+1) \rightarrow D j^2 (j+1)^2$$

$$2\pi v = \omega = \sqrt{\frac{E}{\mu}}$$

↑  
Zentrifugaldehnungskonst.  $D \propto \frac{1}{r^2} [\text{cm}^{-1}]$

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B j(j+1) - D j^2 (j+1)^2$$

## Übergangsfreq.

$$\Delta \hat{\nu} = 2B(B+2B(j+1) - 4D(j+1)^3)$$

normale Beschreibung von Rotationspektren

## 9.3 Anwendungen

### Bestimmung von Atomabständen

z.B. CO : Spektrum  $\rightarrow B \rightarrow I \rightarrow r$

z.B. OCS

$\left. \begin{array}{l} {}^{16}\text{OCS} \\ {}^{18}\text{OCS} \end{array} \right\}$  beide Abstände

### Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten

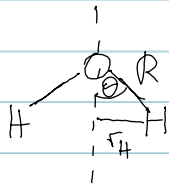
- " -

### Atomgewichten

- " -

### Bindungswinkel

z.B.  $\text{H}_2\text{O}$



$$I = 2m_H r_H^2$$

$$\sin \theta = \frac{r_H}{R}$$

$$I = 2m_H R^2 \sin^2 \theta$$