

vL. PC II

01.02.2019

Kapitel 9: Schwingungsspektroskopie

9.1 Harmonischer Oszillator

→ Spektralbereich: $\tilde{\nu} \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ Hz}$

Bedingung für Absorption:

z.B. HCl



Veränderung des Dipols \rightarrow σ Schwingung

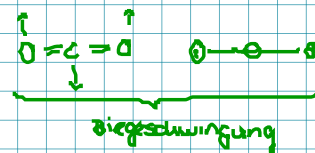
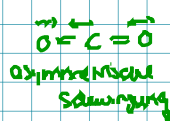
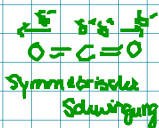
\hookrightarrow Änderung des Dipolmoments während der Schwingung

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0$$

$q = r - r_e$ (Auslenkung aus Ggw-Lage)

kein permanentes Dipolmoment nötig

z.Bsp. CO_2



IR-Aktiv?

nein + keine Änderung d. Dipolmoment

ja

ja

ja

Besetzung der Vibrationszustände

z.B. $\nu = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$

vgl. thermische Energie $= kT/hc = 207 \text{ cm}^{-1}$ (für $T = 298,15 \text{ K}$)

$\hookrightarrow \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{E_{v=1}}{kT}} \approx e^{-5} = 0,007$

(Entartungsfaktor $g_1 = g_0 = 1$)

\Rightarrow fast gesamte Population im Grundzustand

Kapitel 9: Schwingungsspektroskopie

9.1 Harmonischer Oszillator

→ Spektralbereich: $\tilde{\nu} \approx 10^{14} - 10^{16} \text{ Hz}$

Bedingung für Absorption.

z.B. HCl



Verschiebung des Dipols $\Rightarrow \sigma$ Schwingung

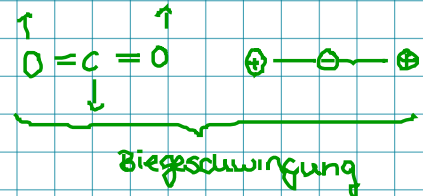
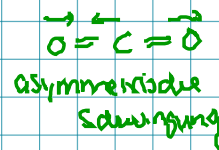
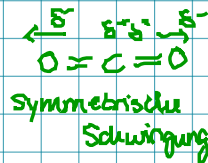
↳ Änderung des Dipolmoments während der Schwingung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dq} \neq 0$$

$q = r - r_e$ (Auslenkung aus Ggw-Lage)

kein permanentes Dipolmoment nötig.

↳ Bsp. CO_2



IR-Aktiv:

nein \rightarrow keine
Änderung d. Dipolmoments

ja

ja

ja

Besetzung der Vibrationszustände

z.B. $\nu = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$

vgl. thermische Energie: $kT/hc = 207 \text{ cm}^{-1}$ (für $T = 298,15 \text{ K}$)

$$\hookrightarrow \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{E_{v=1}}{kT}} \approx e^{-5} = 0,007$$

(Entartungsfaktoren $g_1 = g_2 = 1$)

\Rightarrow fast gesamte Population im Grundzustand

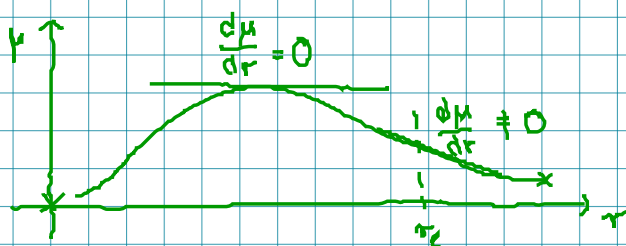
Anwendung:

- 1) Struktur- und Bindungsverhältnisse
- 2) Identifizierungen (Referenzen)

Übergangsdipolmoment

$$R^{v'v''} = \int \Psi_{v'}^* \hat{\mu} \Psi_{v''} dq$$

- " Grundzustand
- " angeregter Zustand



Entwicklung von μ in einer Taylorreihe

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \left(\frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_{r_e} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dq^2} \right) q^2 + \dots$$

$$\hookrightarrow R^{v'v''} = \vec{\mu}_e \int \underbrace{\Psi_{v'}^* \Psi_{v''}}_{=0} dq + \left(\frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_{r_e} \int \underbrace{\Psi_{v'}^* \Psi_{v''} q}_{\neq 0 \text{ für } \Delta v = \pm 1} dq$$

↳ Dipolmoment beim GGW-Anstoß

$$\int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} dq = 0 \text{ da Orthonormalsystem}$$

allgemeine Auswahlregel $\left(\frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_{r_e} \neq 0$

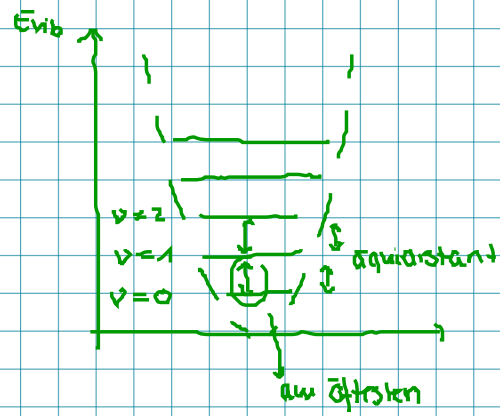
Intensität

$$I \propto |R^{v'v''}|^2 \propto \left| \left(\frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_{r_e} \right|^2$$

⇒ Auswahlregeln: harmonischer Oszillator

allgemeine Auswahlregel: $\frac{d\vec{\mu}}{dq} \neq 0$

spezielle — " — $\Delta v = \pm 1$ (dann ist zweites Integral $\neq 0$)



Spektrum : 2-atomiges Molekül

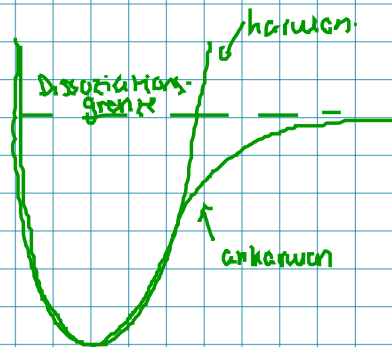
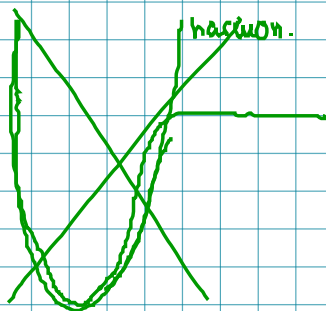


→ nur eine Linie, da Abstände zwischen Energieniveaus alle äquidistant

PINGO-PAUSE Zusammenhang m, ω ; $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$; $\frac{\omega_{D_2}}{\omega_{D_1}} = \sqrt{\frac{\frac{k}{m_{D_2}}}{\frac{k}{m_{D_1}}}} = \sqrt{2}$ } Isotopereffekt

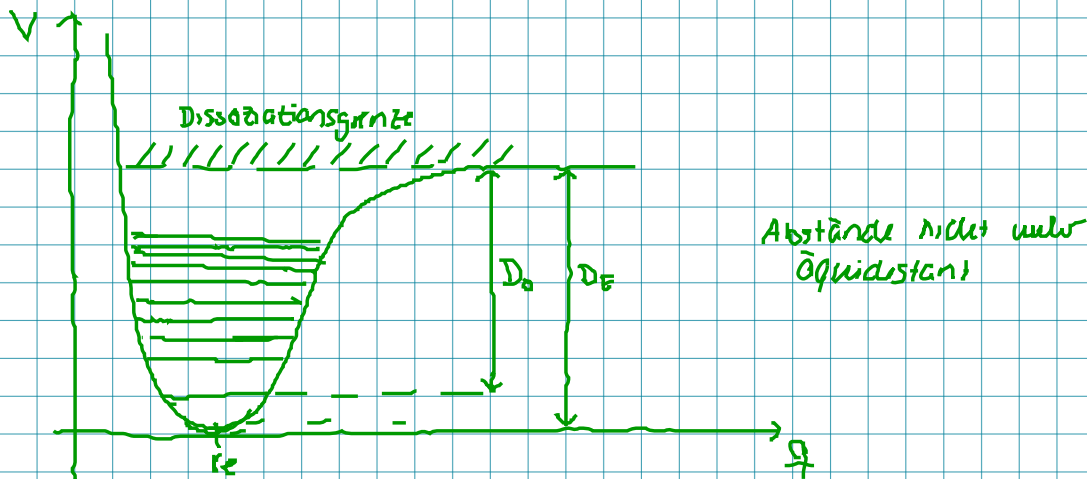
§ 2. Anharmonischer Oszillator

Harmon. Oszillator : keine Dissociation
 • keine Abstoßung



aber : für niedrige Schwingungszustände → harmon Oszillator gute Näherung

Analytische Darstellung und Quantenmechanische Beschreibung



$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h \tilde{\nu}$$

D_0 : Bindungs-Dissoziationsenergie

Morse-Potential:

$$V = D_e [1 - \exp(-aq)]^2$$

mit $q = r - r_e$, $a = \pi \tilde{\nu}_e \sqrt{2\mu D_e}$

$\tilde{\nu}_e$: extrapolierte Schwingungsfrequenz \rightarrow hypothetische
 \hookrightarrow hat Oszillator im Minimum

Energieeigenwerte:

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \tilde{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h \tilde{\nu}_e x_e$$

x_e : Anharmonizitätskonstante

z.B. HCl mit $H^{35}Cl$

Grundton (Übergang $0 \rightarrow 1$) : $\exp \cdot 2886 \text{ cm}^{-1}$
 (Fundamentale)

mit $x_e = 0,0174$

$$\Rightarrow \tilde{\nu}_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

z.B. $H^{35}(Cl)$ exp. 2886 cm^{-1} (stark)

5668 cm^{-1} (schwach)

$\rightarrow X_e, \tilde{\nu}_e$ berechenbar
 \hookrightarrow EXTRATÜBLUNG

Charakteristika:

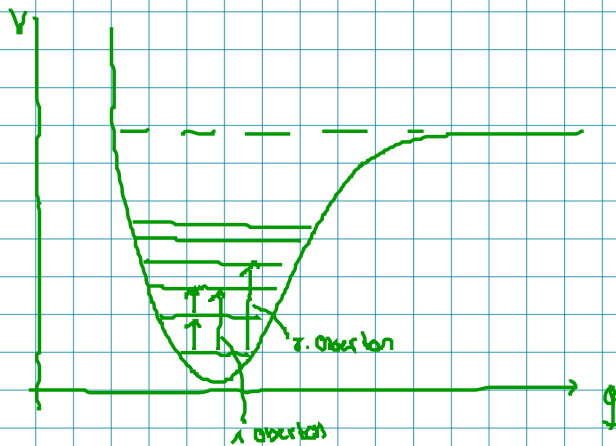
1) $\Delta E = E_{v+1} - E_v(v)$ nimmt ab wenn $v \uparrow$

2) modifizierte Auswahlregeln

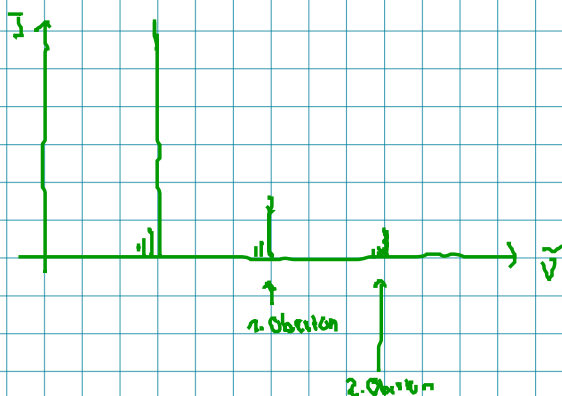
$\Delta v = \pm 1$ Grundton

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ Obertöne (Intensität nimmt zunehmend ab)

1. $X_e: X_e^2 \dots$



Spektrum des anharmonischen Oszillators



Folien: Interferometer (bspw.: Michelson-Interferometer)