

Spektroskopie

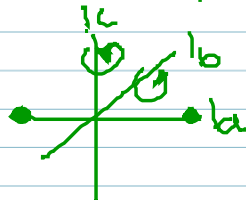
24.11.2016

Folien Trägheitsmoment I_c größtes Moment
 I_a kleinstes Moment

3,4 Mehratomige Moleküle

2 atomige Moleküle z.B. HCl, CO

1 Trägheitsmoment
 $I_a \approx 0, I_b = I_c$

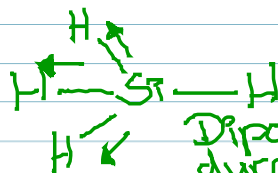


Lineare Moleküle z.B. HCN, OCS

1 Trägheitsmoment

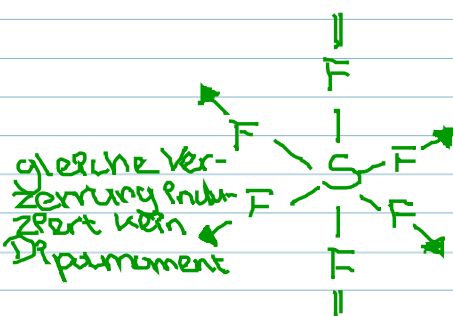
Sphärische Kreisel z.B. SiH₄, SF₆

1 Trägheitsmoment
 $I_a = I_b = I_c$



Dipolmoment
durch Zentrifugaldehnung
(starke Anregung)

tetraedrische Moleküle
 $\mu \neq 0$ (schwach)



oktaedrische Moleküle
 $\mu \neq 0$
 $\mu = 0$

Spektroskopie

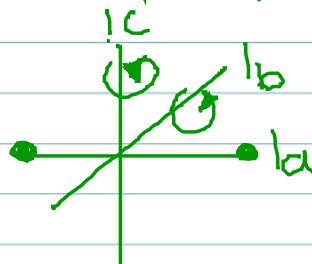
24.11.2016

Folien Trägheitsmoment I_c größtes Moment
 I_a kleinstes Moment

3.4 Mehratomige Moleküle

Zweiatomige Moleküle z.B. HCl, CO

1 Trägheitsmoment
 $I_a \approx 0, I_b = I_c$

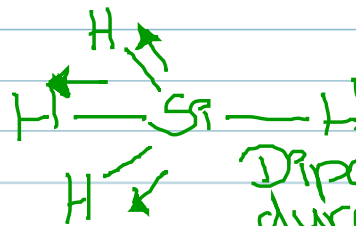


Lineare Moleküle z.B. HCN, OCS

1 Trägheitsmoment

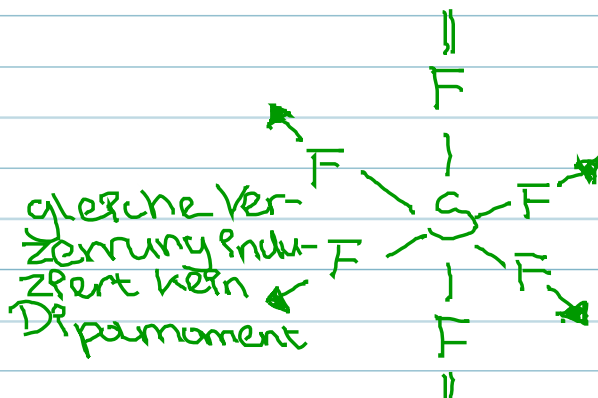
Sphärische Kreisel z.B. SiH₄, SF₆

1 Trägheitsmoment
 $I_a = I_b = I_c$



Dipolmoment durch Zentrifugaldehnung (starke Anregung)

tetraedrische Moleküle
 $\mu \neq 0$ (schwach!)

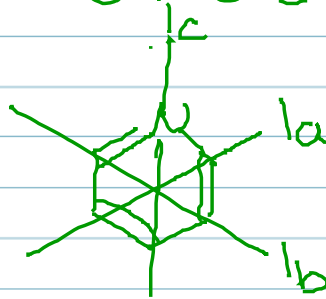


oktaedrische Moleküle
 $\mu ?$
 $\mu = 0$

Symmetrische Kreisel

(CH₃, C₅H₅N, NH₃, ...)

2 Trägheitsmomente
I_c, I_a = I_b

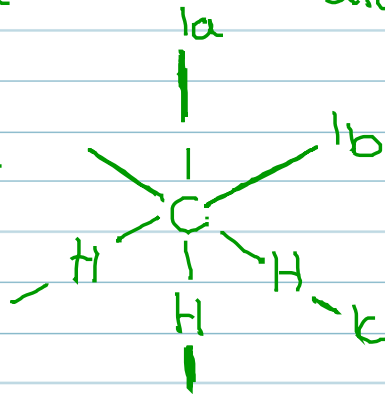


"Oblator"

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

$$= \frac{1}{2I_a} (L_a^2 + L_b^2) + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

2 Trägheitsmomente
I_a, I_b = I_c



"Prolator"

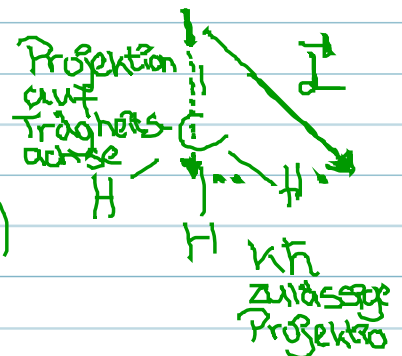
$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (L_b^2 + L_c^2)$$

Z.B. Prolator

$$L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$$

$$\rightarrow E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (L^2 - L_a^2)$$

$$= \frac{L^2}{2I_b} + L_a^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right)$$



$$L^2 = \hbar^2 J(J+1) \text{ und } L_u^2 = k^2 \hbar^2$$

$$E_{\text{rot}} = hc B J(J+1)$$

$$\downarrow$$

$$\frac{h}{8\pi^2 c I_b}$$

$I_b \perp$ Vorzugsachse des Moleküls

$$+ hc k^2 (A - B)$$

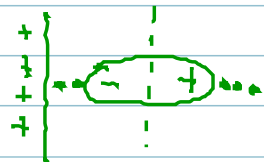
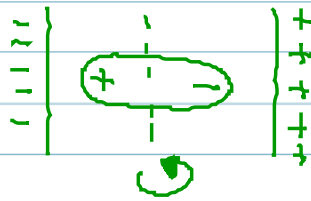
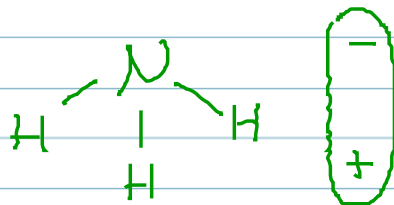
$$\downarrow$$

$$\frac{h}{8\pi^2 c I_a}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = 0, 1, \dots, \pm J$$

Auswahlregeln: $\Delta J = \pm 1$
 $\Delta K = 0$



$$\Delta K = 0$$

in Richtung der Kernverbindungsachse liegt kein Dipolmoment vor, dass mit E-Feld wechselwirken kann

Übergangsfrequenz (Starrer Rotator)

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

nicht starrer Rotator $\Delta \tilde{V} = 2(B - D_{JK} k^2) (J+1) - D_J (J+1)^3$

Asymmetrische Kreisel $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{CO}$

3 Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ nicht geschlossen lösbar

→ zum Teil Näherung durch symmetrischen Kreisel

4. Schwingungsspektroskopie

Folien

4.1 Quantenmechanischer Harmonischer Oszillator

Klassische $H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k q^2$

Q.M. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2$

Energieeigenwerte $E_{v,0} = (v + \frac{1}{2}) \hbar \nu$ $v = 0, 1, 2, \dots$

Eigenfunktion: $\psi_v(q) = N_v H_v(\sqrt{\beta} q) \exp(-\beta q^2/2)$

$\beta = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$ Hermite-Polynome

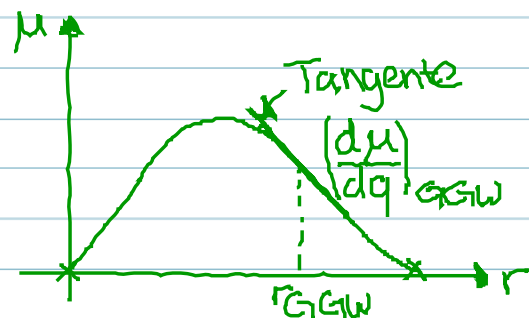
$N_v = \left(\frac{\beta/\pi^{1/2}}{2^v \cdot v!} \right)^{1/2}$

v	$h \cdot \nu \cdot h \sqrt{\beta} q$
0	1
1	$2\sqrt{\beta} q$
2	$4\beta q^2 - 2$

4.2 Schwingungsspektren 2-atomige Moleküle

Auswahlregel: $\Delta v = \pm 1$ | Harmonischer Oszillator

$$\mu_{z(v'v'')} = \int \Psi_{v'}^* \mu_z \Psi_{v''} dq$$



$$\mu_z(r) = \mu_{GGW} + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{GGW} q + \dots \text{Reihenentwicklung}$$

$$\mu_{z(v'v'')} = \mu_{GGW} \underbrace{\int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} dq}_{=0} + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{GGW} \int \Psi_{v'}^* q \Psi_{v''} dq$$

Orthogonalität

Z.B. $\mu_{z(1,0)} = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{GGW} \cdot \text{konst.} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} q^2 \exp(-\beta q^2) dq$

$\neq 0$

① $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{\text{Ggw}} \neq 0$ Änderung des Dipolmoments während der Schwingung

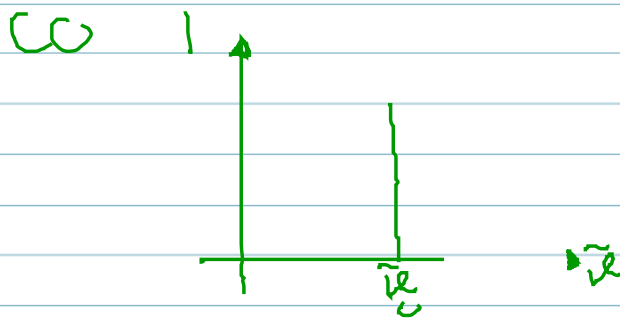
② Integral $\neq 0$ hier & immer positiv

Auswahlregeln ~~$\Delta V = \pm 1$~~

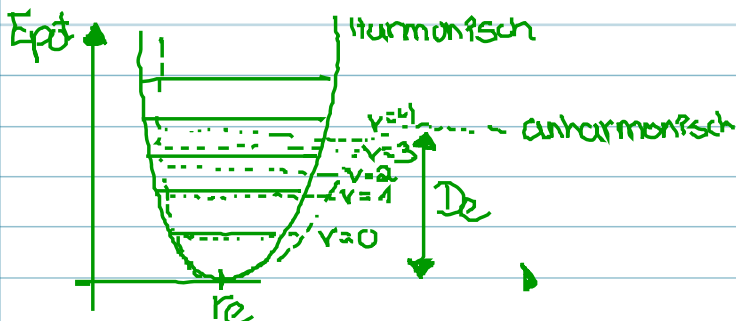
$$\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{\text{Ggw}} \neq 0$$

$$\text{Int} \sim |\mu_{v'v''}|^2 \sim \left|\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{\text{Ggw}}\right|^2$$

Spektrum Harmonischer Oszillator



4.3 Anharmonischer Oszillator



• keine Bindungsdissociation!

mechanische Anharmonizität

$$F = -kq + k'q^2$$

$$\rightarrow E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}kq^2 - \frac{1}{3}k'q^3 + \dots$$

$$\rightarrow E_{v,b} = h\nu_e \left[(v+1) - (v+1)^2 x_e + (v+1)^3 y_e - \dots \right]$$

$\rightarrow x_e, y_e, \nu_e$ experimentell

modifizierte Auswahlregeln $\Delta v = \pm 1$ Grundton
 $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ Obertöne

Intensität $1 \pm x_e \pm x_e^2$

$$x_e (HCl) = 0,0174$$

Analytische Beschreibung: Morse-Potential

$$E_{\text{pot}} = D_e \left[1 - \exp(-aq) \right]^2 \quad a = \pi \nu_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}$$

$$\rightarrow \boxed{E_{v,b} = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2}$$

$$\rightarrow D_e = \frac{h\nu_e}{4x_e}$$

Spektrum Anharmonischer Oszillator

