

PC III

6.5.13

3. Schwingungs- und Rotationspektren

3.1 Rotationspektren 2-atomiger Moleküle (starrer Rotator)

Bedingung für Absorption:



permanentes Dipolmoment nötig
EM-Feld „sieht“ ein sich änderndes „Dipolmoment“

$$\nu(\text{HCl}) \approx 10^{12} \text{ Hz}$$

Auswahlregeln

$$R^{j'j''} = \int \Psi_{j'}^* \vec{\mu} \Psi_{j''} d\tau \neq 0$$

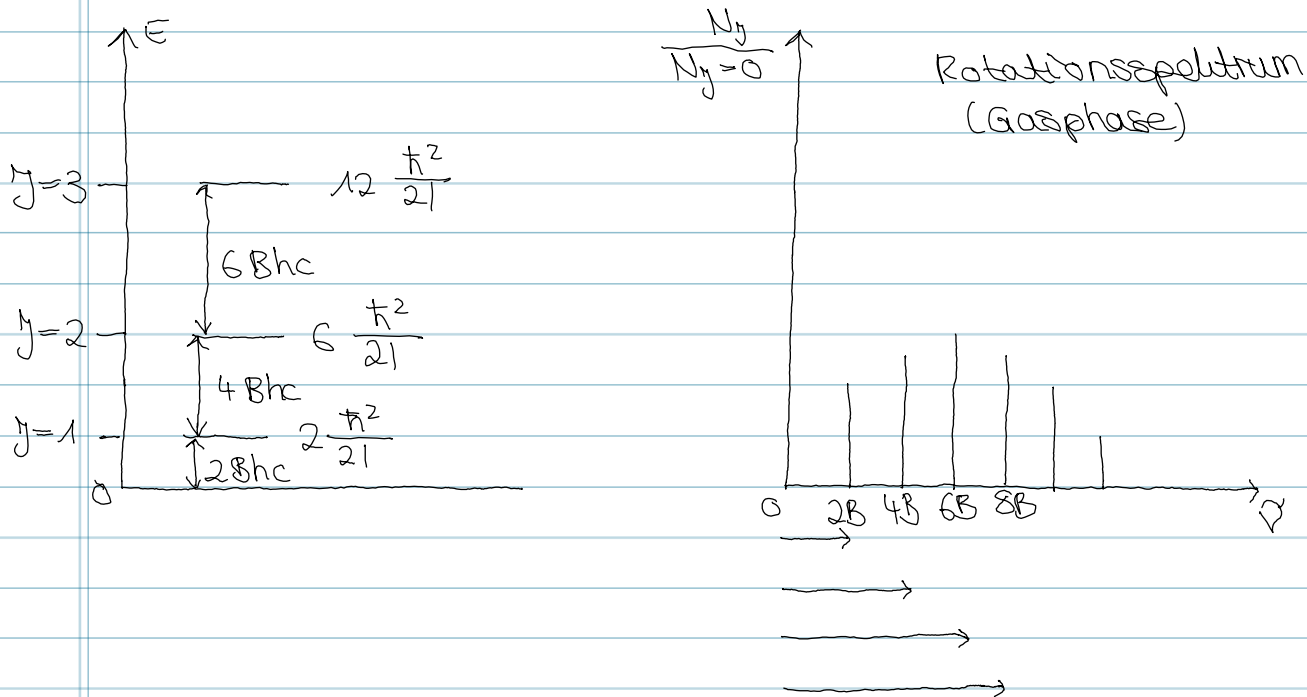
für 2-atomige Moleküle mit $\vec{\mu} \neq 0$
 $\Delta j = \pm 1$ starrer Rotator

$$\text{Eigenwerte: } E = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\begin{aligned} E' - E'' &= \frac{\hbar^2}{2I} [j'(j'+1) - j''(j''+1)] & j' &= j'' + 1 \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [(j''+1)(j''+2) - j''(j''+1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [j''^2 + 3j'' + 2 - j''^2 - j''] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} 2(j''+1) \end{aligned}$$

$$\text{Übergangsfrequenzen } \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2Ihc}}_B 2(j''+1)$$

B Rotationskonstante [cm^{-1}]



thermische Besetzung

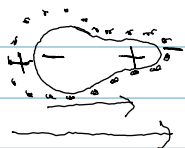
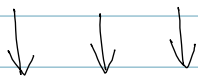
$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \frac{g(J)}{g(J=0)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = \frac{2J+1}{1} \exp\left(-\frac{hcB J(J+1)}{kT}\right)$$

→ Maximum in der Verteilung

Flüssigkeiten, Festkörper: Linien überlappen!

3.2 Schwingungs-Rotationsspektroskopie 2-atomiger Moleküle

Bedingung für Absorption



Dipolmoment muss sich während der Schwingung ändern

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0 \quad q = r - r_{ge}$$

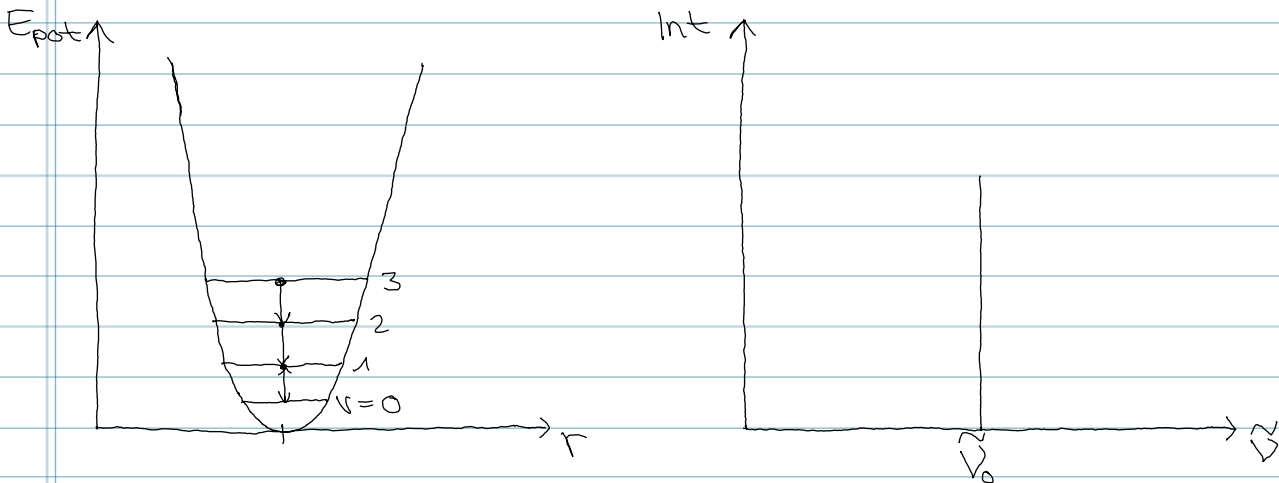
kein permanentes Dipolmoment nötig

$$\nu \approx 10^{13} \text{ Hz}$$

Auswahlregeln (harmonischer Oszillator)

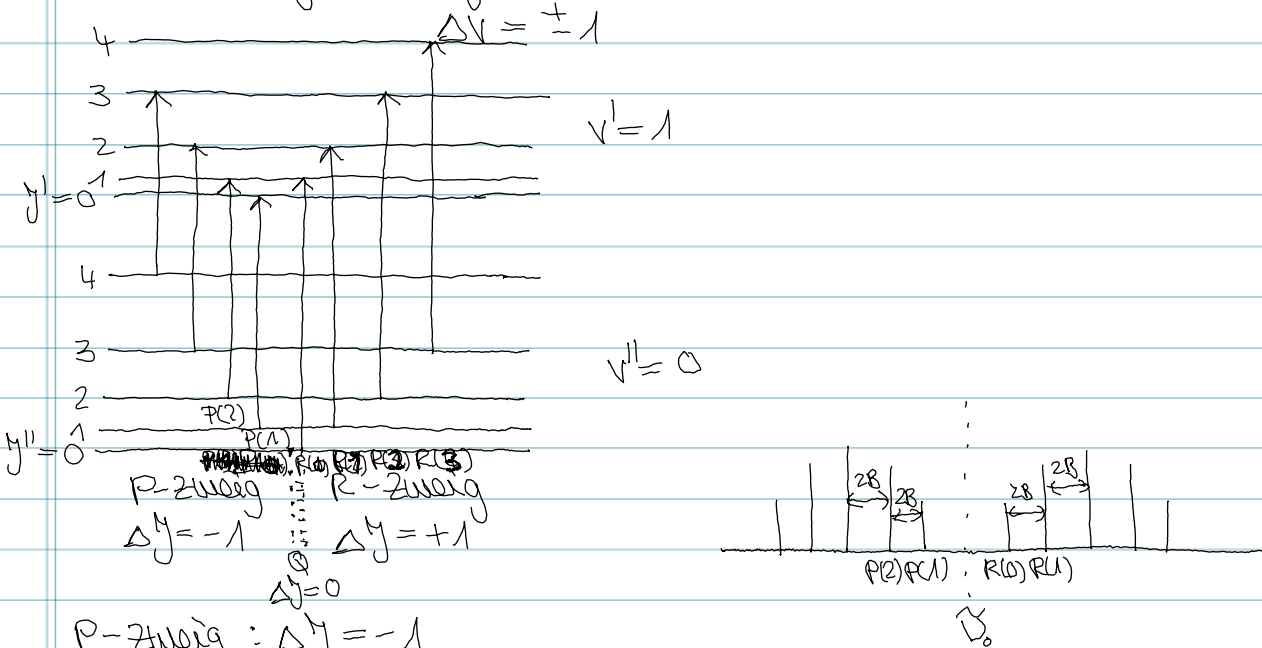
$$R^{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \hat{\mu} \psi_{v''} d\tau \neq 0 \quad \rightarrow \Delta v = \pm 1$$

Eigenwerte: $E = (v + \frac{1}{2}) h\nu$ $v = 0, 1, 2, 3$
 $\Delta E = h\nu$



Schwingungs-Rotationsspektrum (starrer Rotator + harmonischer Oszillator)

Auswahlregeln: $\Delta j = \pm 1$



P-Zweig: $\Delta j = -1$

$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2B j''$ $j'' = 1, 2, 3, \dots$

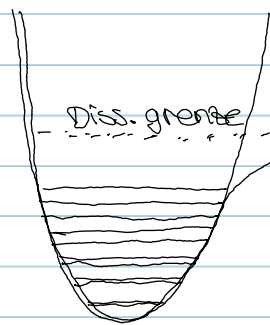
R-Zweig: $\Delta j = +1$

$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B(j'' + 1)$ $j'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

Q-Zweig: $\Delta J = 0$
Drehimpuls muss sich bei Übergang ändern

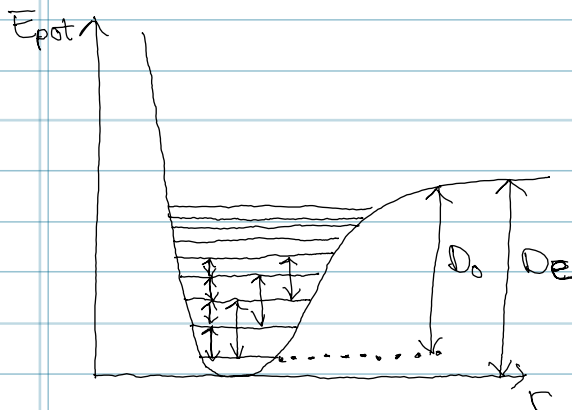
($\Pi \rightarrow \Sigma$) z. B. NO

3.3 Anharmonischer Oszillator



harmonischer Oszillator:
- keine Overtöne: $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$
- keine Bindungsdissoziation
→ gute Näherung für niedrige Vib.-zustände

Analytische Darstellung und quantenmechanische Beschreibung



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

$$\text{Morse-Potenzial: } V = D_e \left[1 - \exp(-aq) \right]^2 \quad q = r - r_g \quad a = \pi \cdot \nu \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}$$

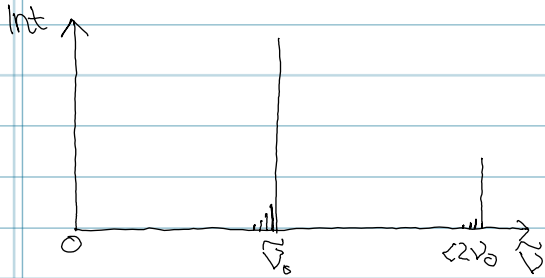
$$\text{Eigenwerte: } E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - (v+1)^2 h\nu_e x_e$$

↑↑
Anharmonizitätskonstante
extrapolierte Schwingungsfrequenz

Auswahlregeln: modifiziert

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

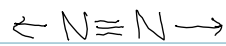
zunehmend geringere
Intensität



3.4 Ramanspektroskopie

Bsp: N_2

$$3N - 5 = 1$$



IR aktiv? nein.

Raman aktiv? ja

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad \alpha = \text{Polarisierbarkeit}$$

$$\text{Auswahlregel: } \frac{d\alpha}{dq} \neq 0$$