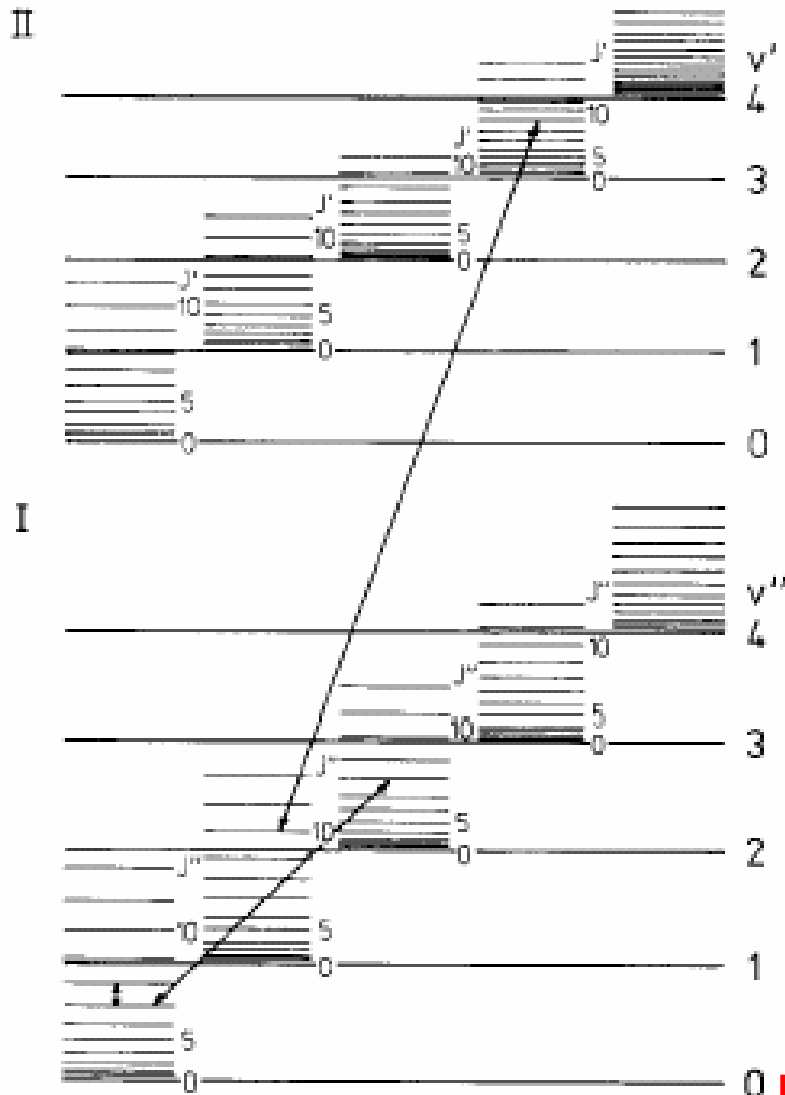


Anwendungen der Rotationsspektroskopie

- Astrophysik: - Identifikation von Molekülen im interstellaren Raum
- Temperatur der interstellaren Materie

- Mikrowellen-Ofen

5.3. Rotations- Schwingungsspektren



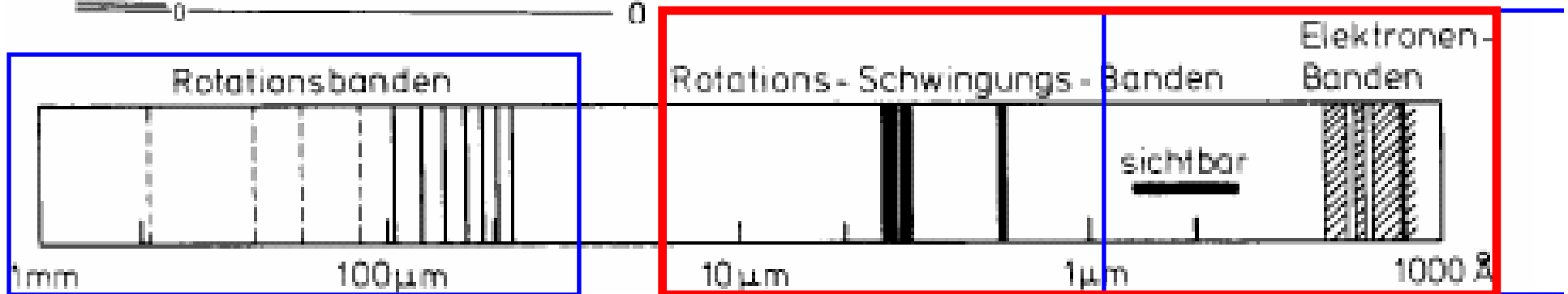
Energetische Niveaus in Molekülen

I und II: Elektronische Zustände

v : Quantenzahl der Schwingungsniveaus

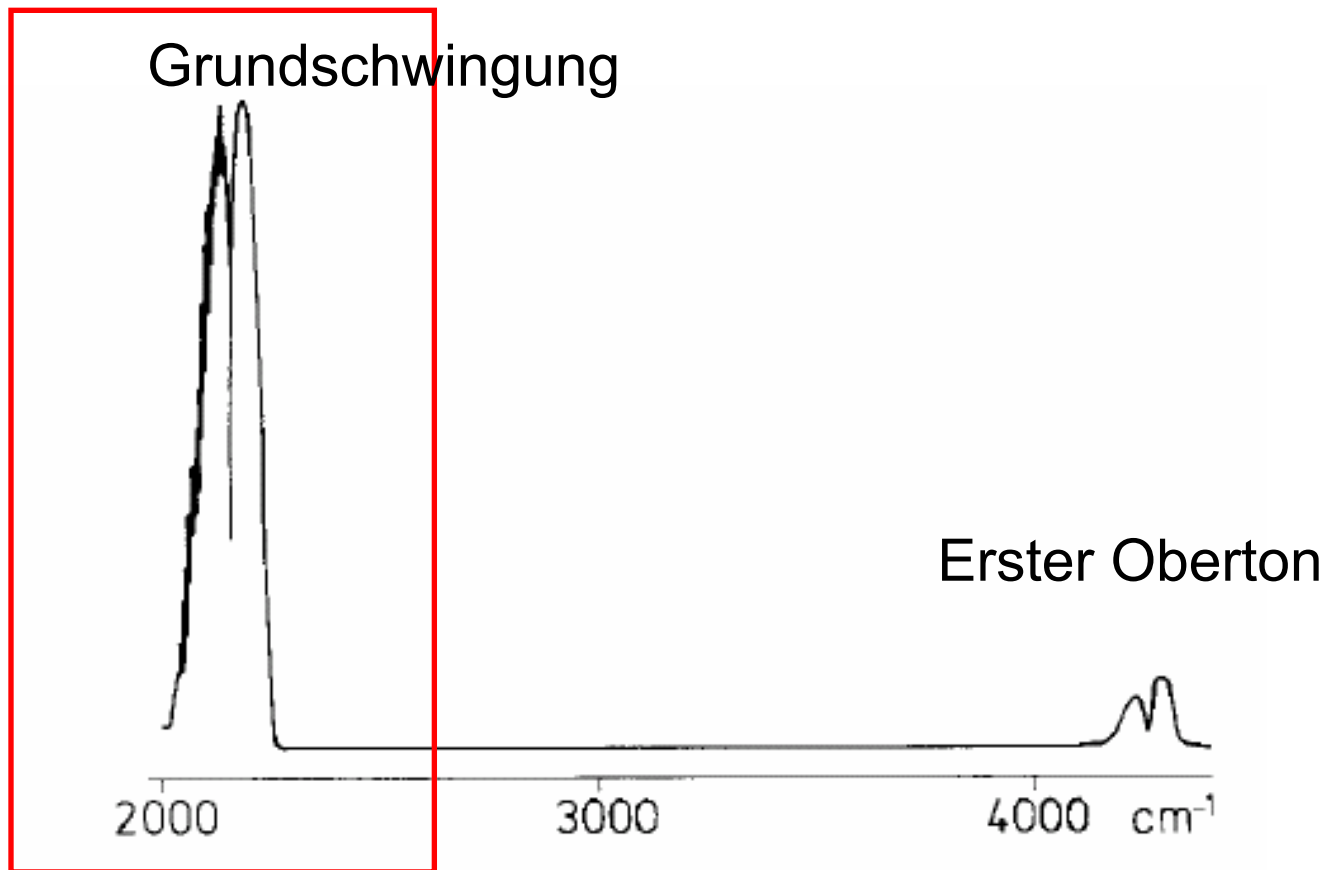
J : Quantenzahl der Rotationsniveaus

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$



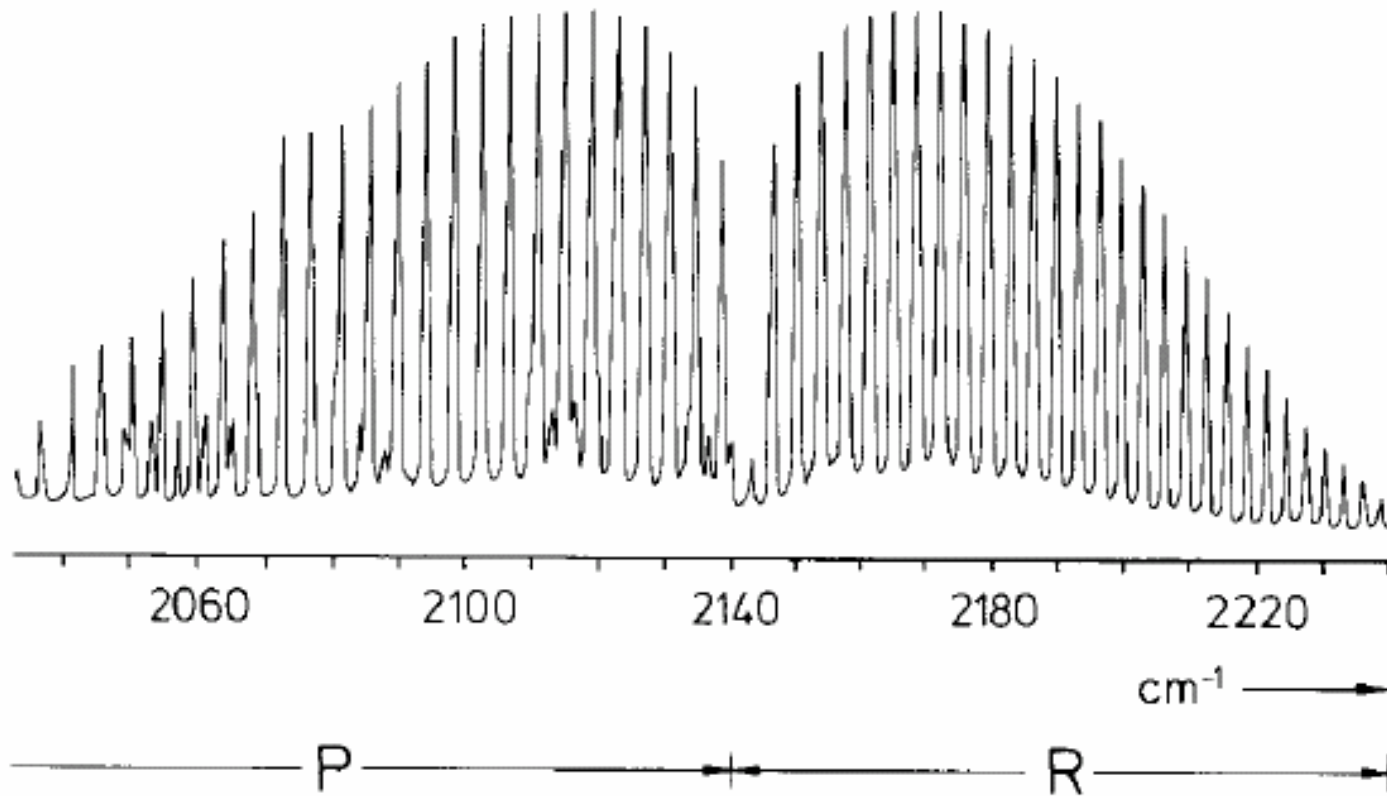
Schwingungsspektren – Infrarot-Spektroskopie

CO-Molekül in der Gasphase

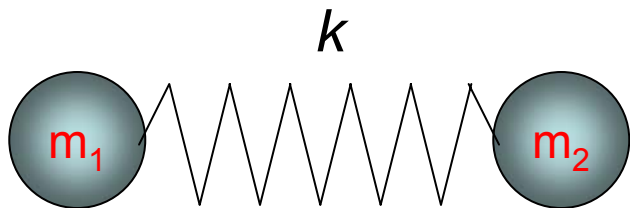


Rotations-Feinstruktur der Schwingungsspektren

CO-Molekül in der Gasphase



5.3.1. Schwingung zweiatomiger Moleküle: Harmonische Näherung



Parabolisches Potential:

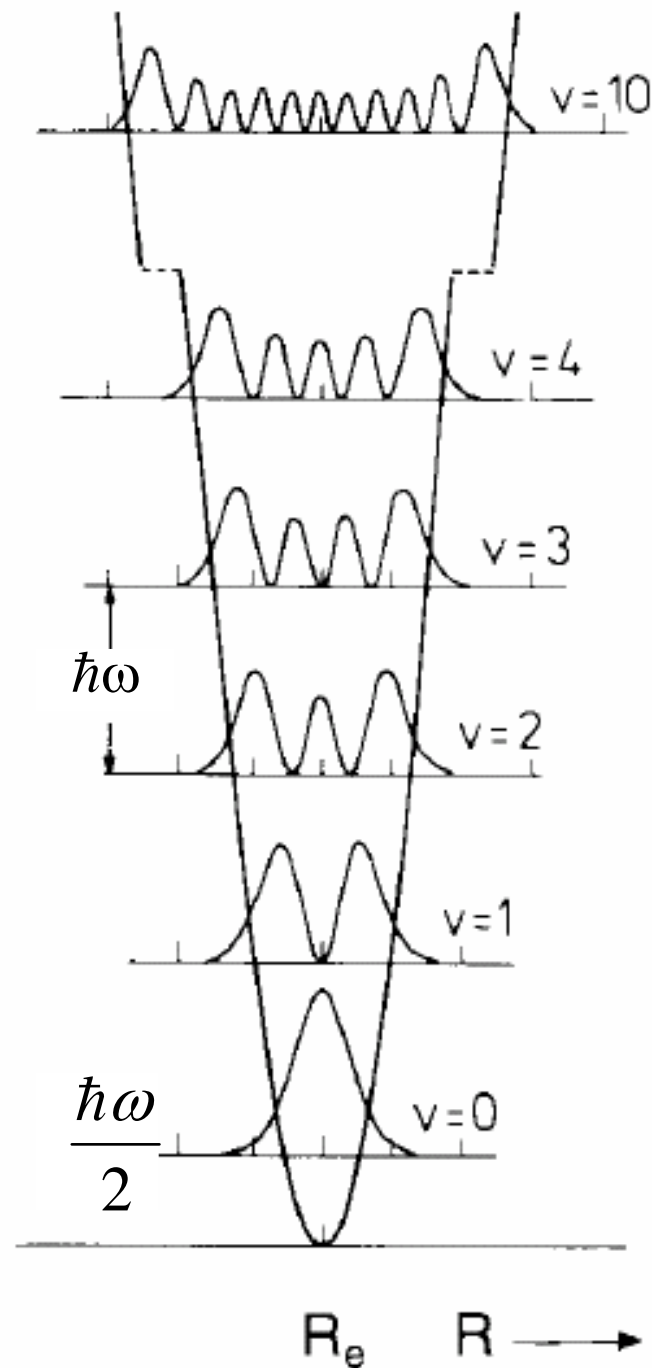
$$V = \frac{k}{2} (R - R_e)^2$$

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v=0,1,2,\dots$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad [s^{-1}] \quad m_r\text{-reduzierte Masse}$$

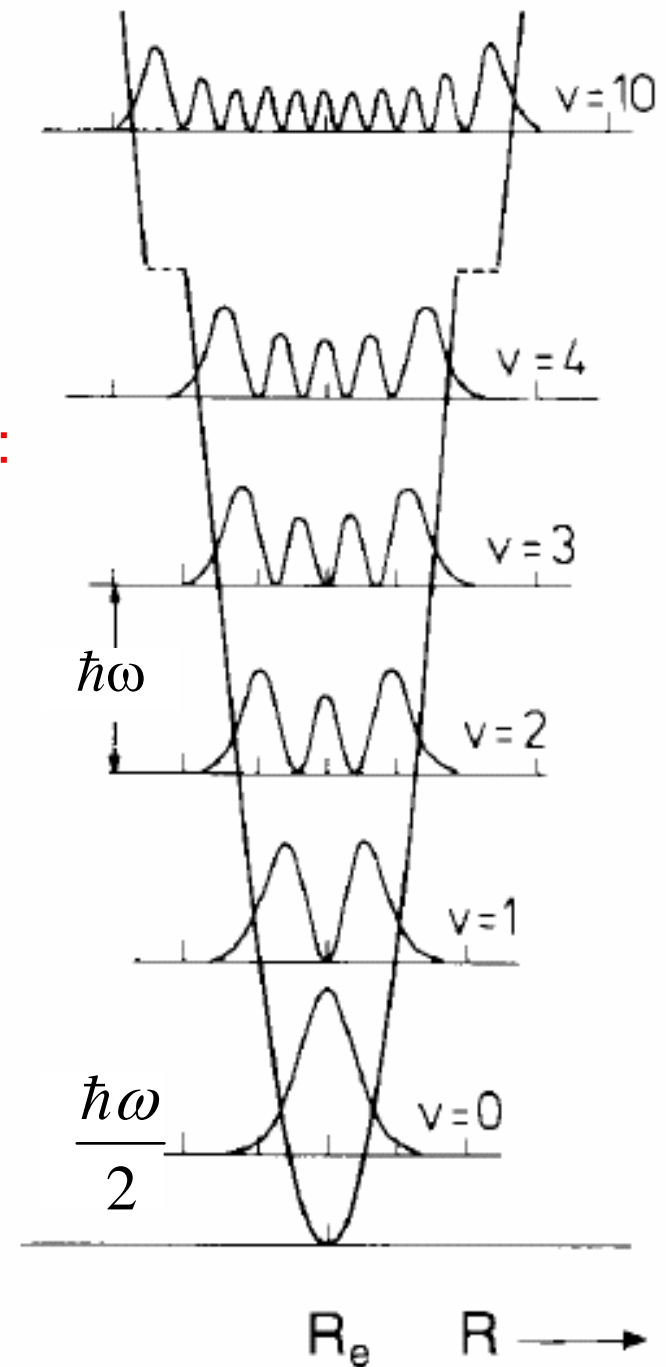
Schwingungsterm:

$$G_v = \frac{E_{vib}}{hc} = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad [cm^{-1}]$$



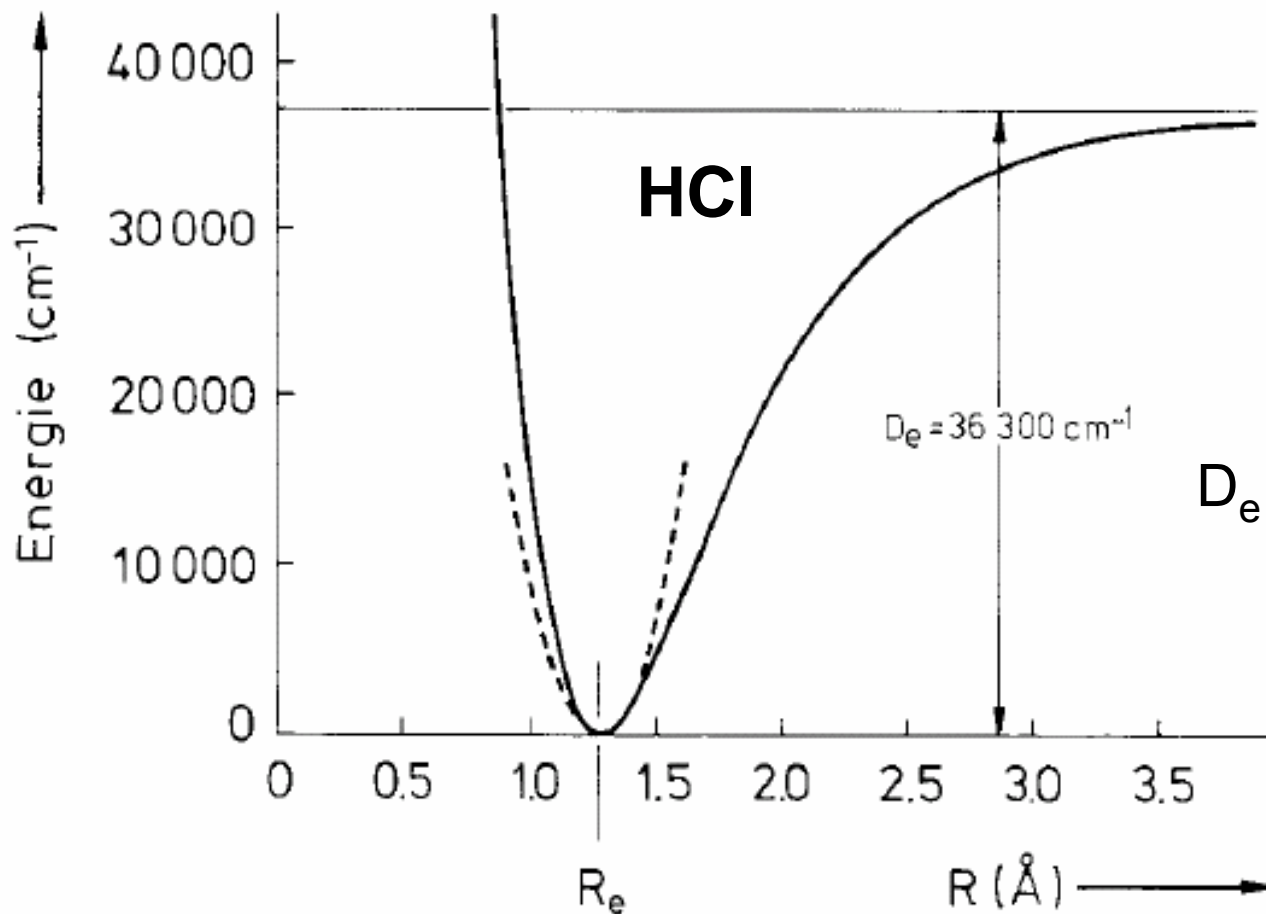
Auswahlregeln für Schwingungsspektren:

- $\Delta v = \pm 1$
- Das Molekül hat während der Schwingung ein elektrisches Dipolmoment, das sich bei dem entsprechenden Übergang ändert.
z.B. H_2 , N_2 , O_2 : nicht IR-aktiv



5.3.2. Zweiatomige Moleküle: Der Anharmonische Oszillator

Morse Potential: $V = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$



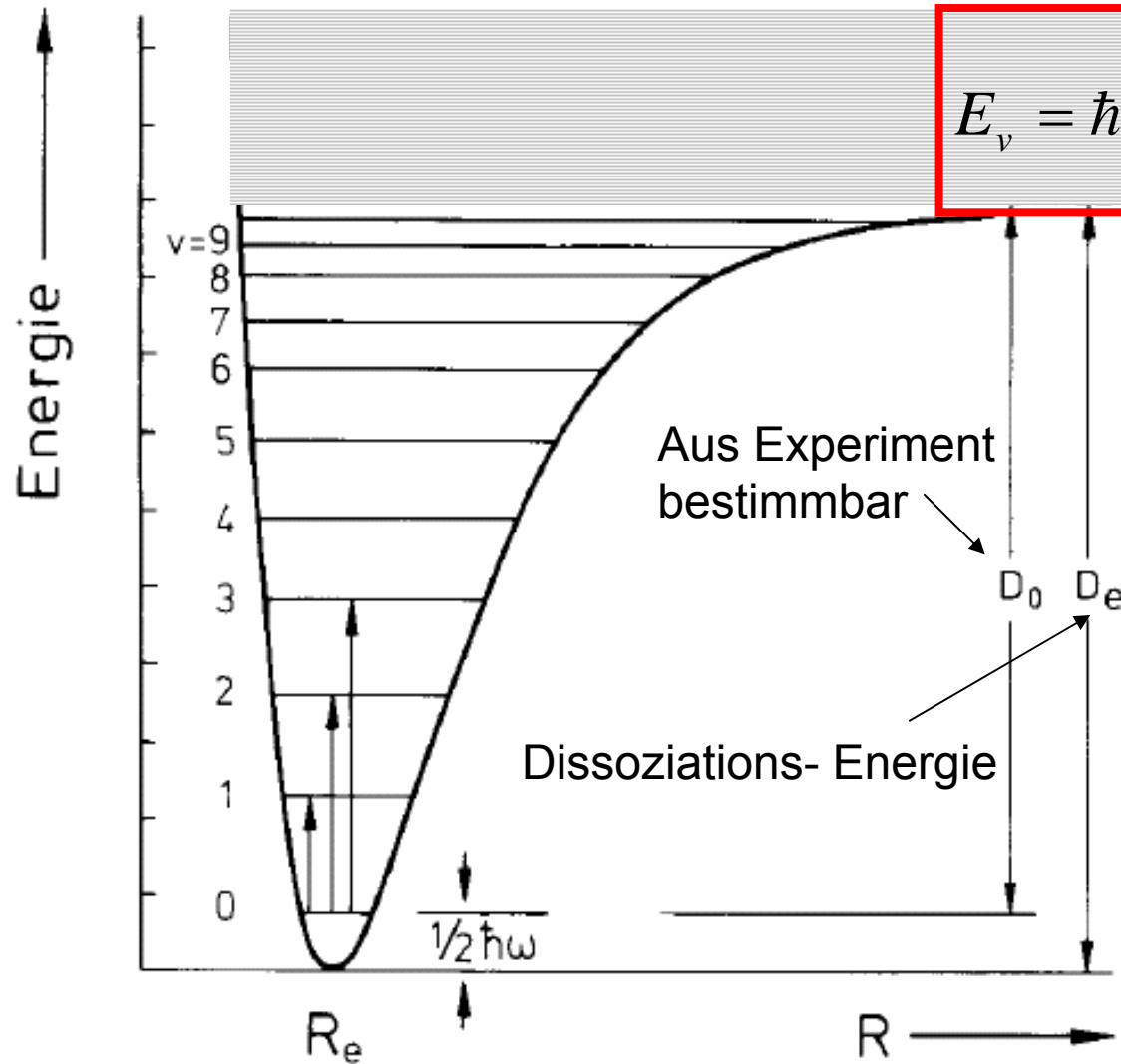
$$a = \bar{\nu}_e \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}} \quad [cm^{-1}]$$

D_e - Dissoziationsenergie

$R \rightarrow \infty: V = D_e$

! $R \rightarrow 0$: falsche
Beschreibung

Energieniveaus eines anharmonischen Oszillators:



$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Anharmonizitätskonstante:

$$\chi_e = \frac{\hbar\omega}{4D_e}$$

Schwingungsterm:

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Tabelle 10.1. Grundschiebungskonstanten, Kraftkonstanten k und Dissoziationsenergien D_0 einiger zweiatomiger Molekule. Nach Engelke

Moleköl	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}] ($v = 0 \rightarrow v = 1$ Überg.)	k [Nm^{-1}]	D_0 [kcal/Mol]
H ₂	4159,2	$5,2 \cdot 10^2$	104
D ₂	2990,3	5,3	104
HF	3958,4	8,8	135
HCl	2885,6	4,8	103
HBr	2559,3	3,8	87
HI	2230,0	2,9	71
CO	2143,3	18,7	257
NO	1876,0	15,5	150
F ₂	892,0	4,5	38
Cl ₂	556,9	3,2	58
Br ₂	321,0	2,4	46
I ₂	231,4	1,7	36
O ₂	1556,3	11,4	119
N ₂	2330,7	22,6	227
Li ₂	246,3	1,3	26
Na ₂	157,8	1,7	18
NaCl	378,0	1,2	98
KCl	278,0	0,8	101

Auswahlregeln für Lichtabsorption:

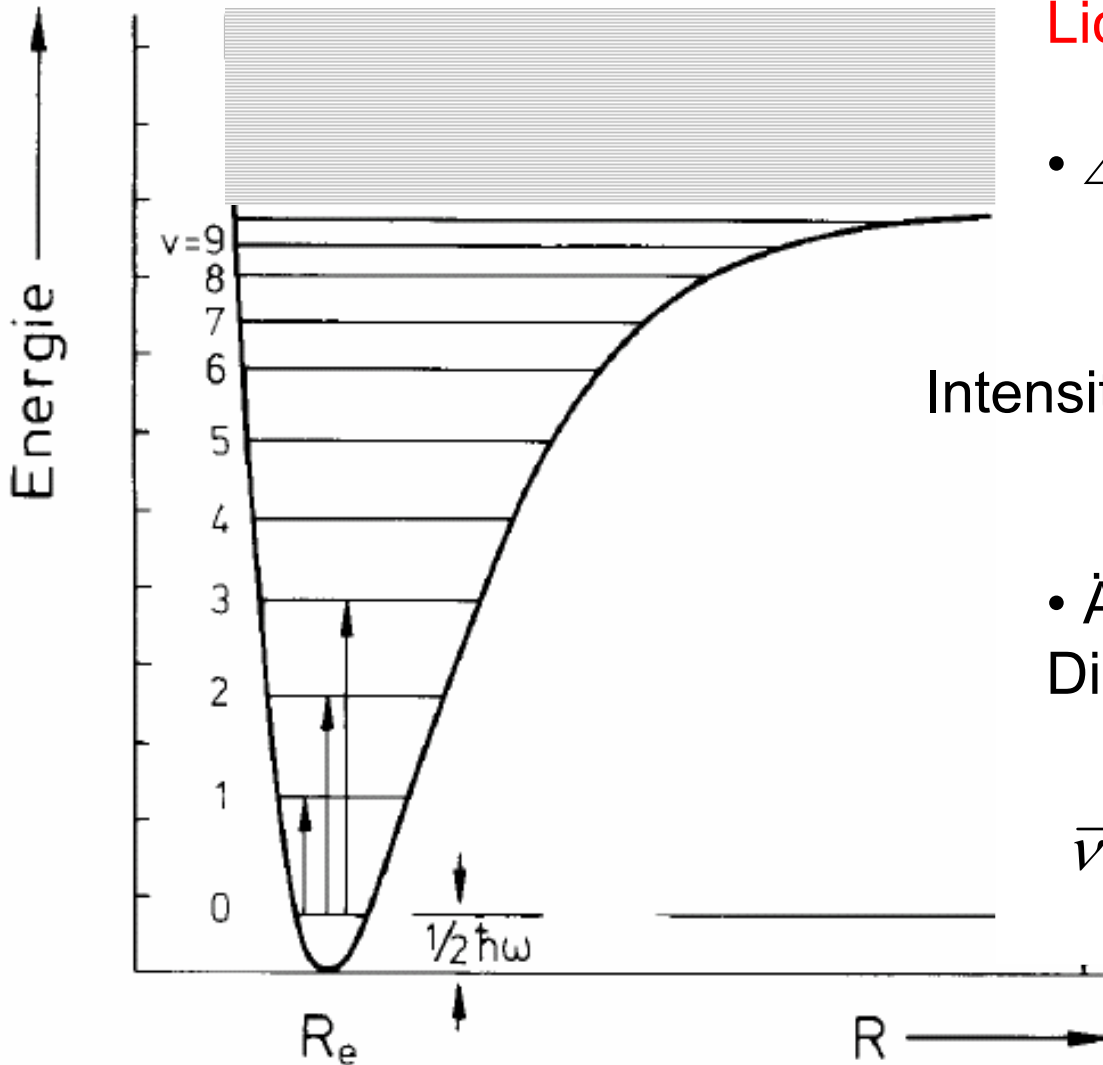
- $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$

Obertöne

Intensität: $1 : \chi_e : \chi_e^2 : \chi_e^3 : \dots$

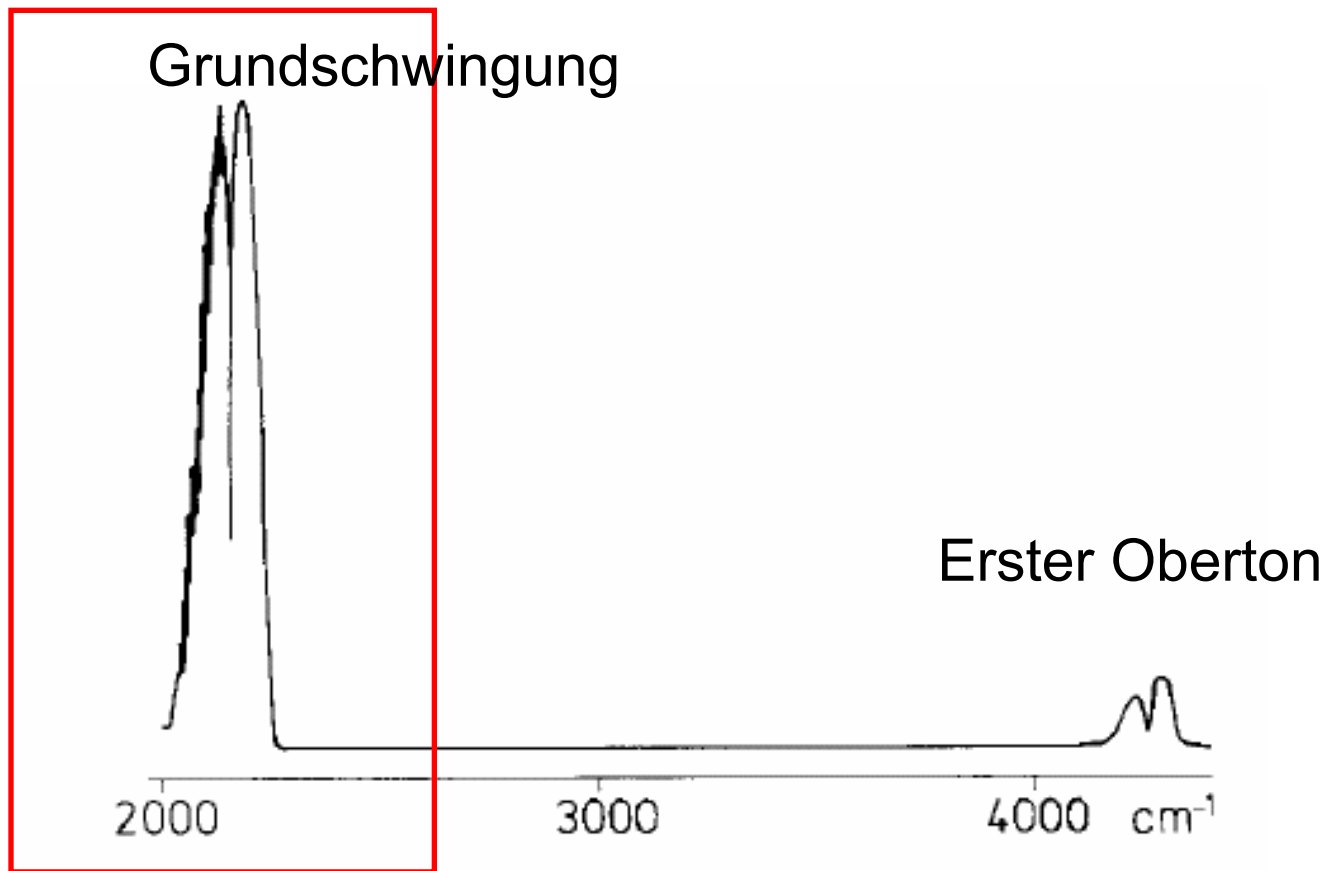
- Änderung des elektrischen Dipols während der Schwingung

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow v} = \frac{\Delta E}{hc} = \bar{\nu}_e v [1 - \chi_e (v + 1)]$$



Schwingungsspektren – Infrarot-Spektroskopie

CO-Molekül in der Gasphase



Beispiel: Schwingungsübergänge für HCl

$0 \rightarrow v$	$\bar{\nu}$
$0 \rightarrow 1$	$\bar{\nu}_1 = 2886 \text{ cm}^{-1}$
$0 \rightarrow 2$	$\bar{\nu}_2 = 5668 \text{ cm}^{-1}$
$0 \rightarrow 3$	$\bar{\nu}_3 = 8347 \text{ cm}^{-1}$
$0 \rightarrow 4$	$\bar{\nu}_4 = 10923 \text{ cm}^{-1}$

$$\bar{\nu}_e = 2989 \text{ cm}^{-1}$$

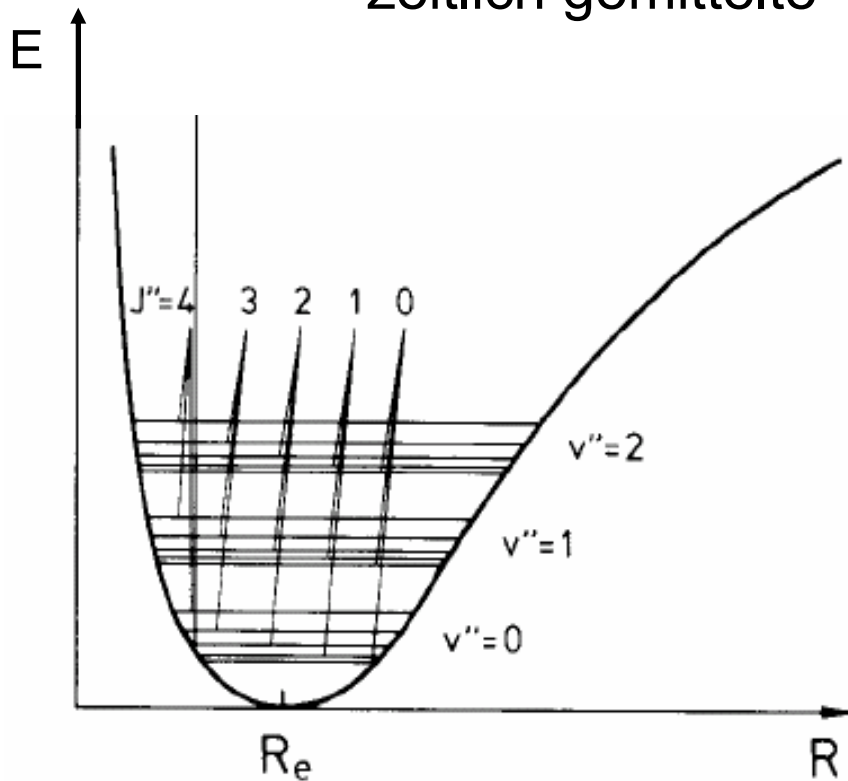
$$\chi_e = 0.0174$$

Bei RT ($k_B T \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) befinden sich die meisten HCl Moleküle im Grundzustand.

5.3.3. Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle

Kopplung zwischen Schwingung und Rotation

Schwingungsdehnung hat Einfluss auf das zeitlich gemittelte Trägheitsmoment:



$$\langle \Theta(v+1) \rangle > \langle \Theta(v) \rangle > \Theta_e$$

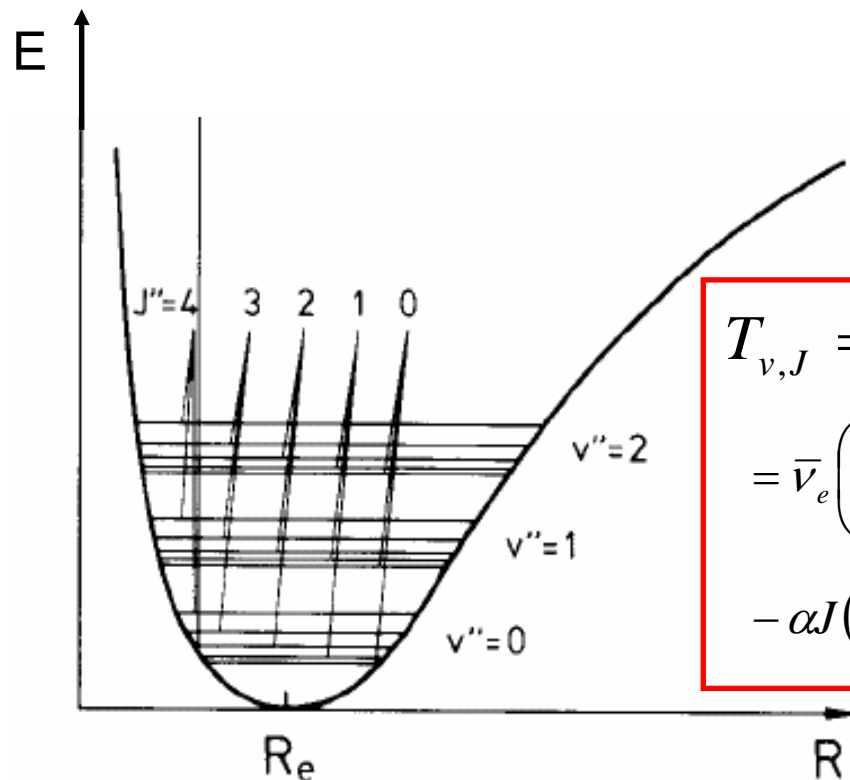
$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad [cm^{-1}]$$

+Glieder höherer Ordnung

Mit $\alpha \ll B_e$

Kopplung zwischen Schwingung und Rotation

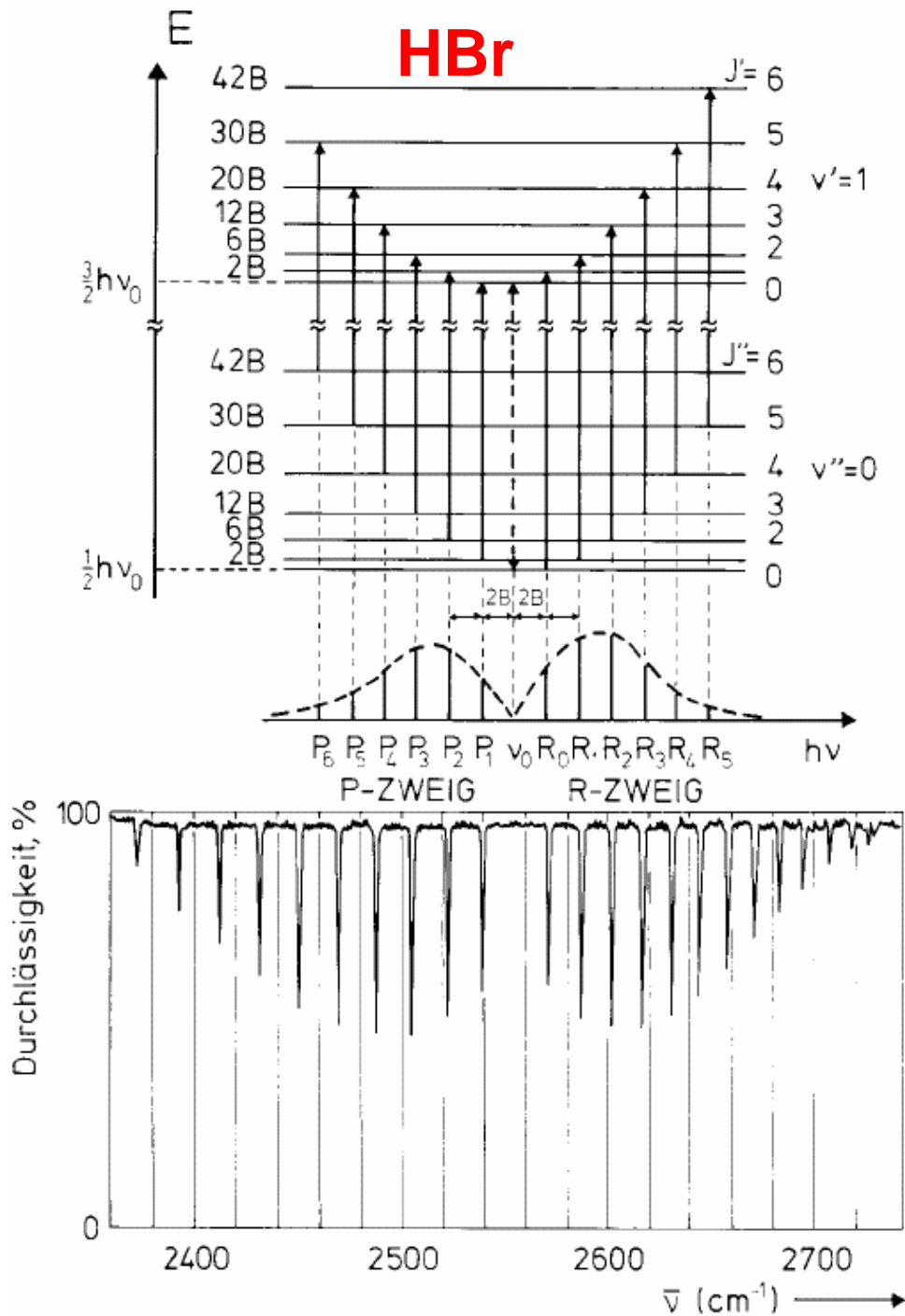
Einfluss von durch Zentrifugalkraft bedingten Dehnung auf den anharmonischen Oszillator:



$$D_v = D - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad [cm^{-1}]$$

Mit $\beta \ll D$

$$\begin{aligned} T_{v,J} &= G_v + F_{v,J} \\ &= \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 \\ &\quad - \alpha J(J+1) \left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta [J(J+1)]^2 \left(v + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$



Auswahlregeln für Lichtabsorption:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

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

Die Linien divergieren mit zunehmendem J

$\Delta J = 1$: R-Zweig

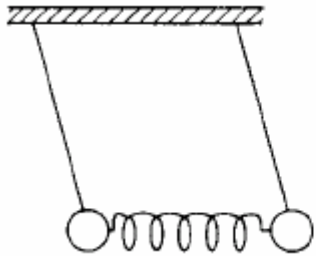
Die Linien konvergieren mit zunehmendem J

$\Delta J = 0$: Q-Zweig

! Verboten in meisten Fällen

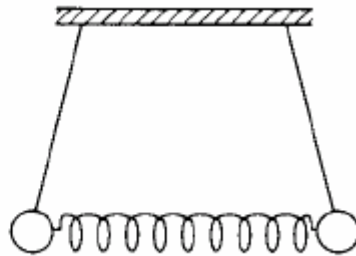
5.3.4. Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle

Modell: gekoppeltes Pendel



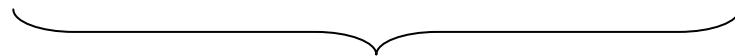
ν_1

symmetrische



ν_2

antisymmetrische



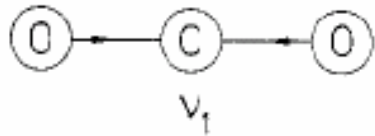
Normalschwingungen

Freiheitsgrade der Schwingungen eines Moleküls mit N Atomen:

$f = 3N - 6$ für gewinkelte Moleküle

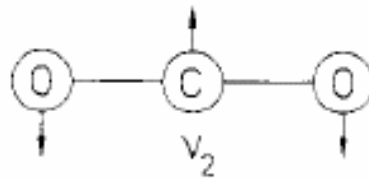
$f = 3N - 5$ für lineare Moleküle

1337 cm^{-1}



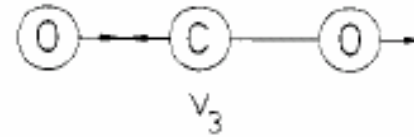
Streckschwingung,
symmetrisch,
nicht IR-aktiv

667 cm^{-1}



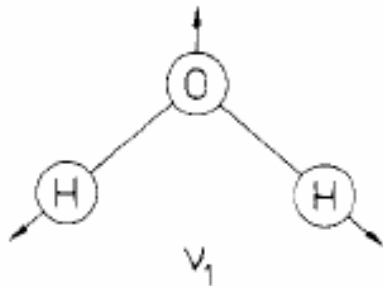
2 entartete Deformations-
schwingungen, IR-aktiv

2349 cm^{-1}



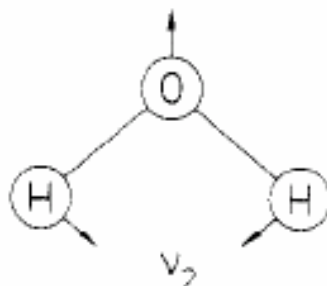
Streckschwingung,
asymmetrisch, IR-aktiv

3657 cm^{-1}



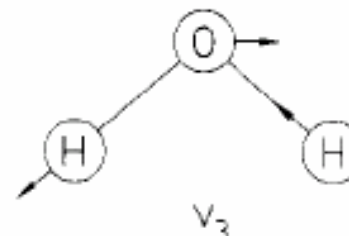
Sym. Streckschwingung,
IR-aktiv

1595 cm^{-1}



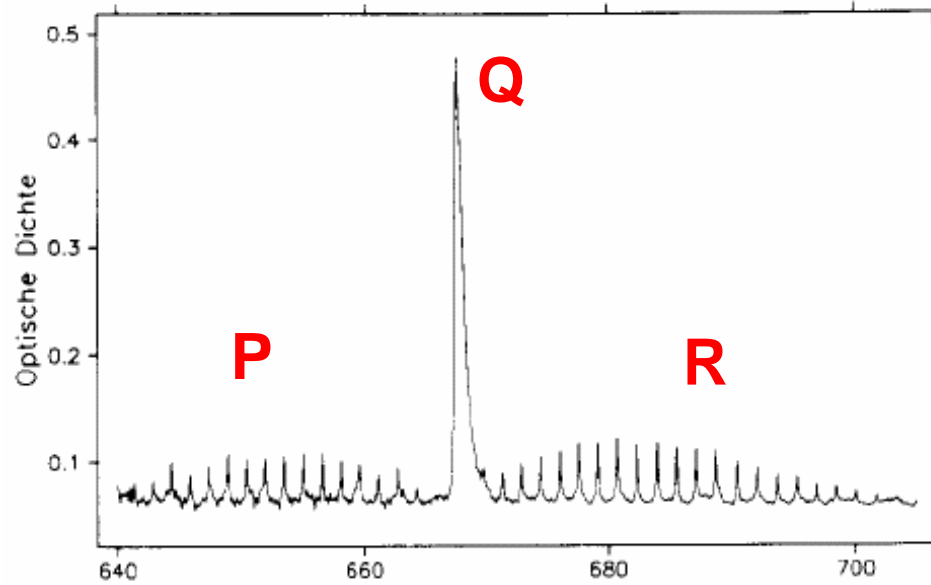
Deformations-
schwingung,
IR-aktiv

3756 cm^{-1}

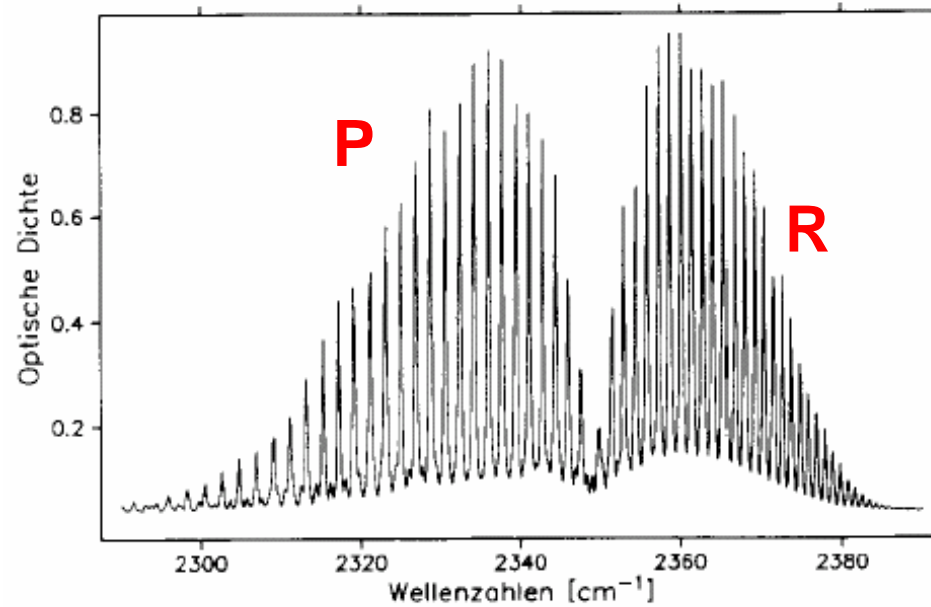
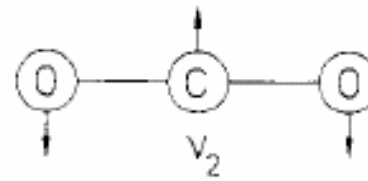


Asym. Streckschwingung,
IR-aktiv

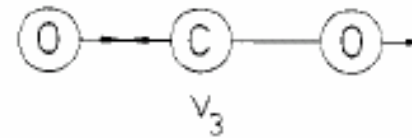
Beispiel: Rotations-Schwingungsspektrum von CO₂



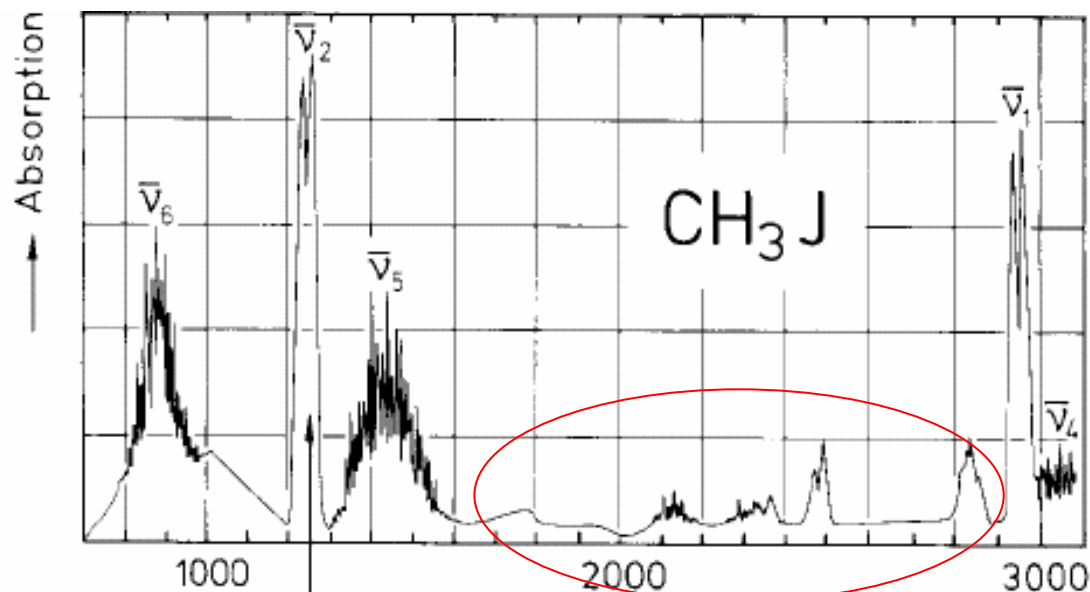
$\Delta J = 0$ erlaubt



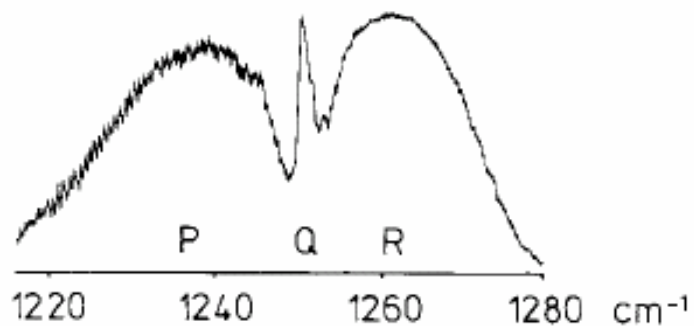
$\Delta J = 0$ verboten



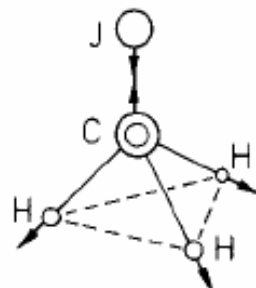
Beispiel: Rotations-Schwingungsspektrum von CH₃I



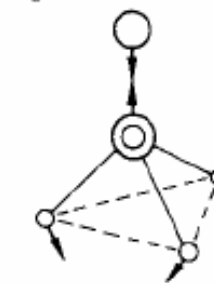
Kombinationen



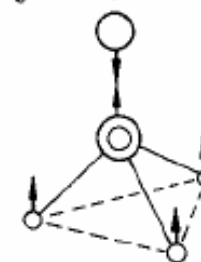
$$\bar{\nu}_1 = 2969,8 \text{ cm}^{-1}$$



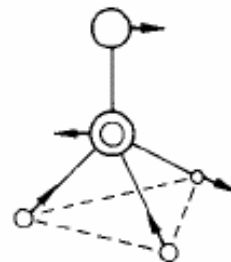
$$\bar{\nu}_2 = 1251,5 \text{ cm}^{-1}$$



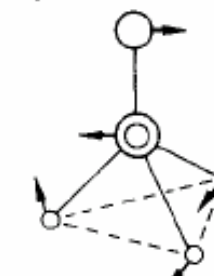
$$\bar{\nu}_3 = 532,8 \text{ cm}^{-1}$$



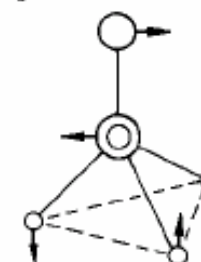
$$\bar{\nu}_4 = 3060,3 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_5 = 1440,3 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_6 = 880,1 \text{ cm}^{-1}$$



Normalschwingungen einfacher Moleküle

V. S.(v) = *Streckschwingung*, symmetrisch (s) oder asymmetrisch (as) (englisch stretching vibration)

D. S. = *Deformationsschwingungen*

δ = *Spreizschwingung*, Deformationsschwingung in der Ebene (englisch in plane bending vibration)

ρ = *Pendelschwingung* in der Ebene (englisch rocking vibration)

$\kappa = w$ = *Kippschwingung* aus der Ebene, nach vorn (+) und nach hinten (-) (englisch wagging vibration)

$\tau = t$ = *Torsionsschwingung* aus der Ebene, Drillschwingung (englisch twisting vibration);

γ = *Deformationsschwingung* aus der Ebene (englisch out of plane bending vibration).

HCl		v	= 2886 cm ⁻¹	V. S.
H ₂ O		v _s	= 3654 cm ⁻¹	V. S.
		v _{as}	= 3756 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 1595 cm ⁻¹	D. S.
CO ₂		v _s	= 1337 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 668 cm ⁻¹	D. S.
		v _{as}	= 2350 cm ⁻¹	V. S.
N ₂ O		v _{N=O}	= 1285 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 589 cm ⁻¹	D. S.
		v _{N≡N}	= 2224 cm ⁻¹	V. S.
CH ₂		v _s		V. S.
		v _{as}		V. S.
		δ		D. S.
		ρ		D. S.
		κ		D. S.
		τ		D. S.
CH		γ		D. S.

Bindung	Verbindungs-klasse	Absorption ν [cm^{-1}]	Typ	Int.
C – H	Alkane	2850 –2960	V. S.	s
		1350 –1470	D. S.	m
		1430 –1470	D. S.	m
		1375	D. S.	m
	Alkene	3020 –3080	V. S.	m
	<i>cis</i> -disubstituiert	675 –730	D. S.	w
	<i>trans</i> -disubstituiert	960 –970	D. S.	s
<i>gem</i> -disubstituiert	885 –895	D. S.	s	
Alkine	3300	V. S.	s	
Aromaten	3000 –3100	V. S.	w	
C – C	<i>gem</i> -Methyl-Gruppen	1370 –1385	D. S.	s
C = C	Alkene	1640 –1680	V. S.	v
C \equiv C	Alkine	2150 –2260	V. S.	v
C – C	Aromaten	1450 –1600	V. S.	m

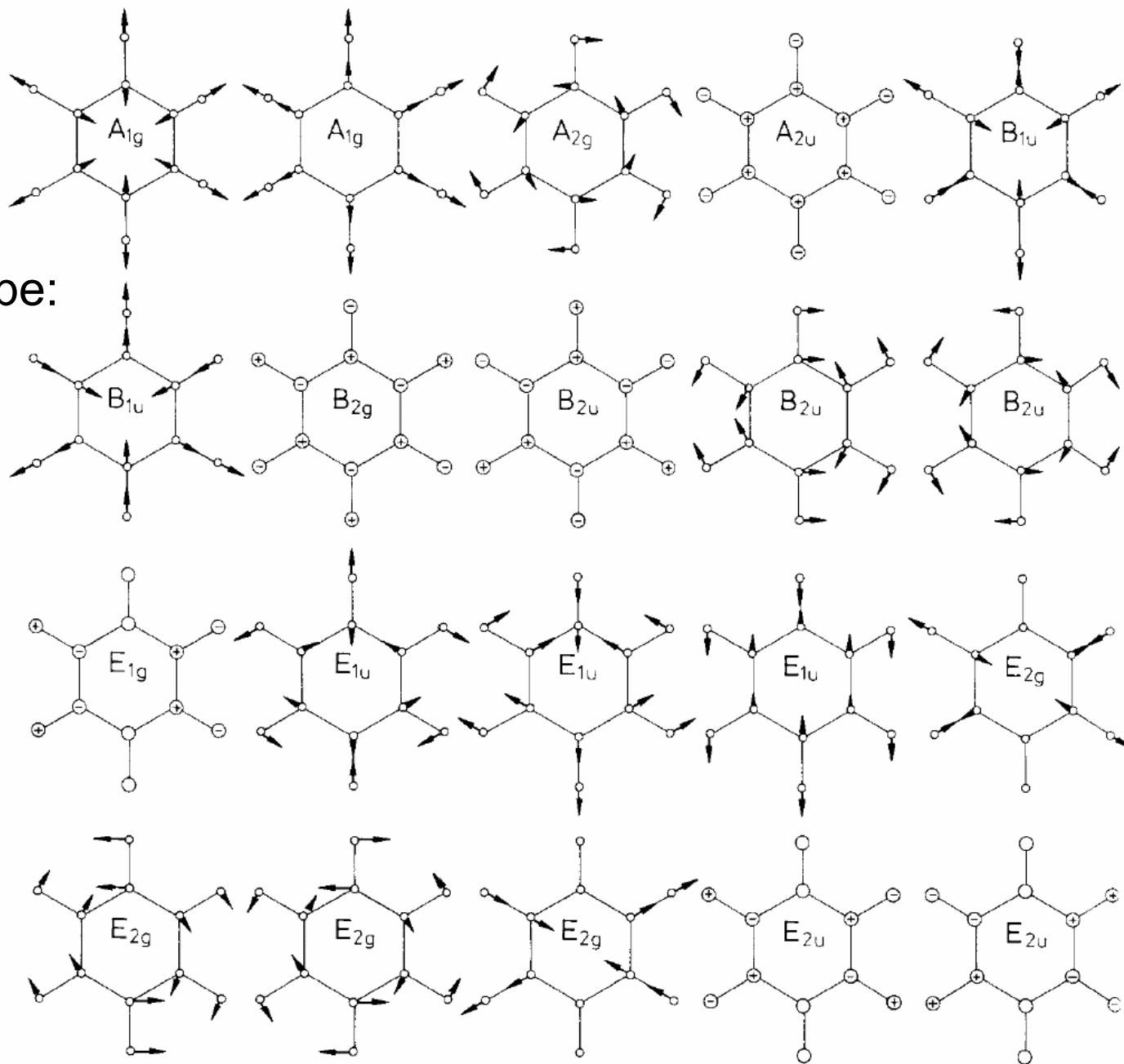
gem = geminal

Int. = Intensität: s = stark (strong), m = mittelstark (medium), w = wenig intensiv (weak),
v = variierend (variable)

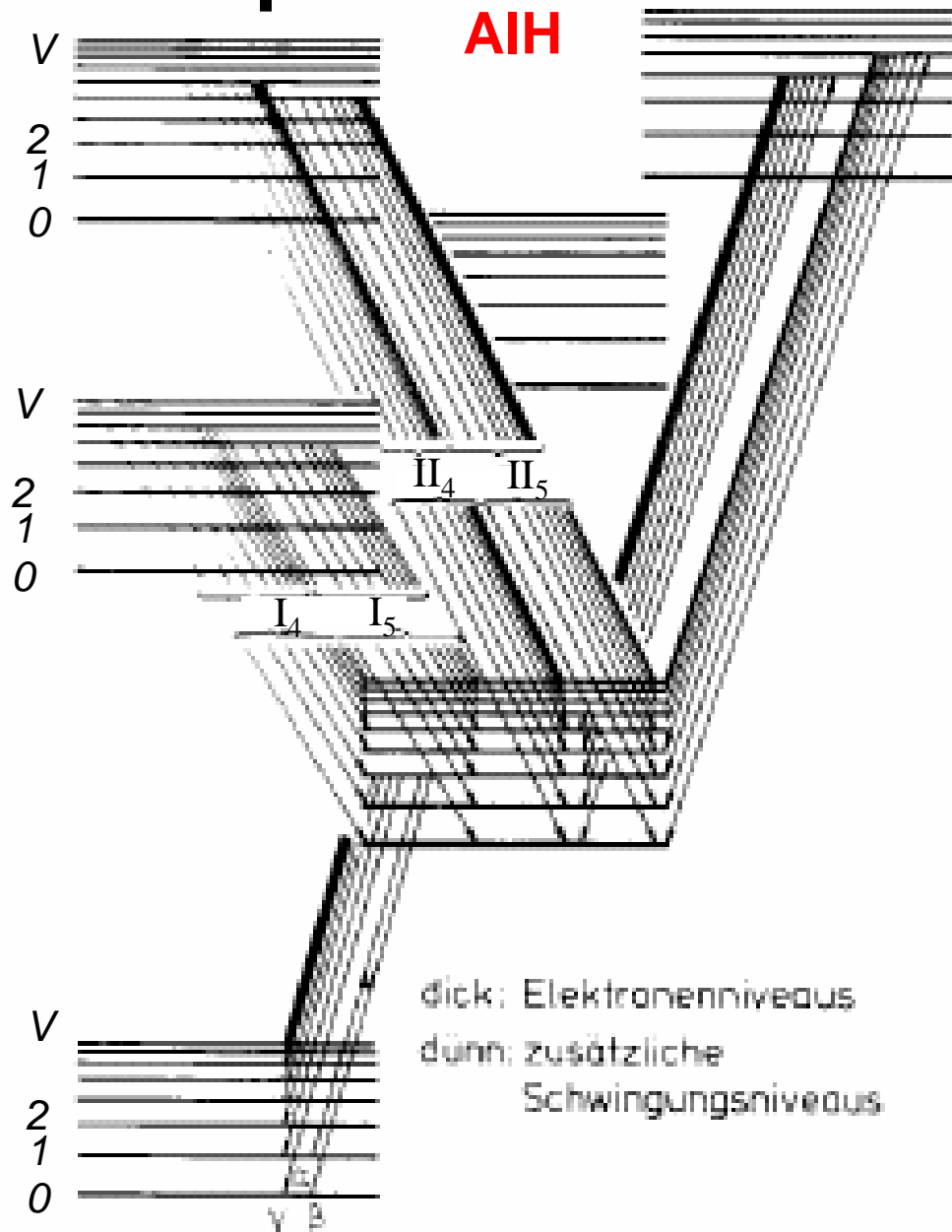
Bindung	Verbindungs-klasse	Absorption ν [cm^{-1}]	Typ	Int.
C – O	Alkohole, Ether, Carbonsäuren, Ester	1000 –1300	V. S.	s
C = O	Aldehyde, Ketone Carbonsäuren, Ester	1690 –1760	V. S.	s
O – H	Alkohole, Phenole			
	isoliert	3590 –3650	V. S.	v
	H-verbrückt	3200 –3600	V. S.	s
	Carbonsäuren			
	H-verbrückt	2400 –3300	V. S.	v
N – H	Amine, Amide	3300 –3500	V. S.	m
		1550 –1650	D. S.	s
C – N	Amine	1180 –1360	V. S.	m
C \equiv N	Nitrile	2210 –2260	V. S.	m
C – Hal	Fluoride	1000 –1400	V. S.	s
	Chloride	600 –800	V. S.	s
	Bromide	500 –600	V. S.	s
	Iodide	500	V. S.	s

Beispiel: Normalschwingungen des Benzol-Moleküls

Punktgruppe:
 D_{6h}



5.4. Feinstruktur von elektronischen Bandspektren



$$\bar{\nu} = \Delta T_{el} + \Delta G_v + \Delta F_J$$



Auswahlregeln:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1; \quad \Delta \Sigma = 0$$

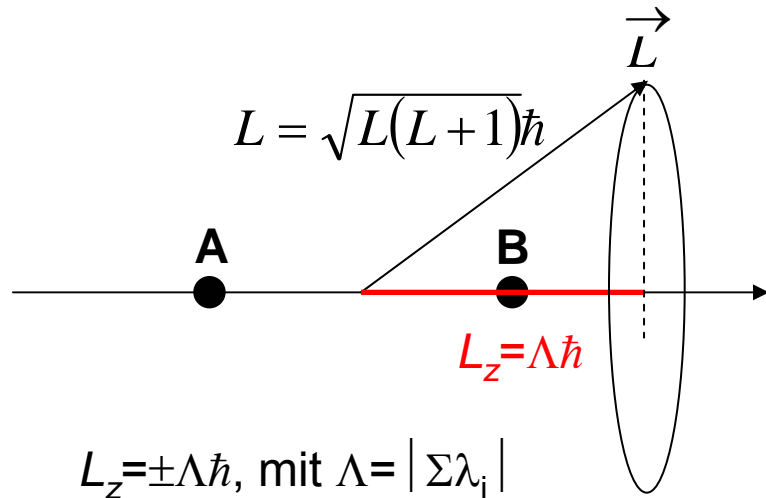
$$g \leftrightarrow u; \quad + \rightarrow +; \quad - \rightarrow -$$

$$\Delta v = \pm 1;$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$(\Delta J = 0 \text{ außer } \Lambda=0 \rightarrow \Delta=0 \quad J'=J''=0)$$

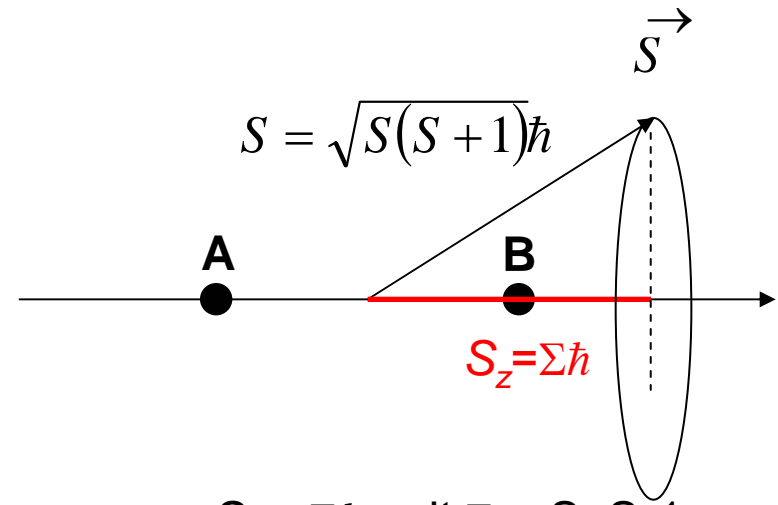
Mehrelektronenzustände von zweiatomigen Molekülen



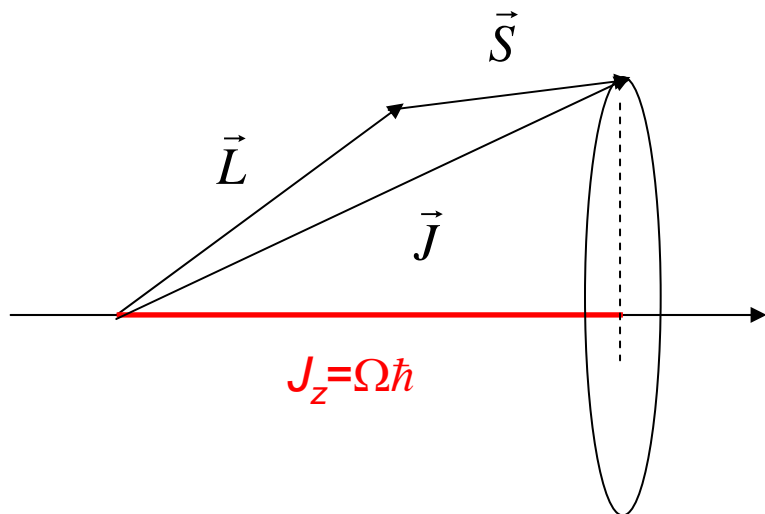
$$L_z = \pm\Lambda\hbar, \text{ mit } \Lambda = |\sum\lambda_i|$$

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

Symbole: $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$



$$S_z = \Sigma\hbar, \text{ mit } \Sigma = S, S-1, \dots, -S$$



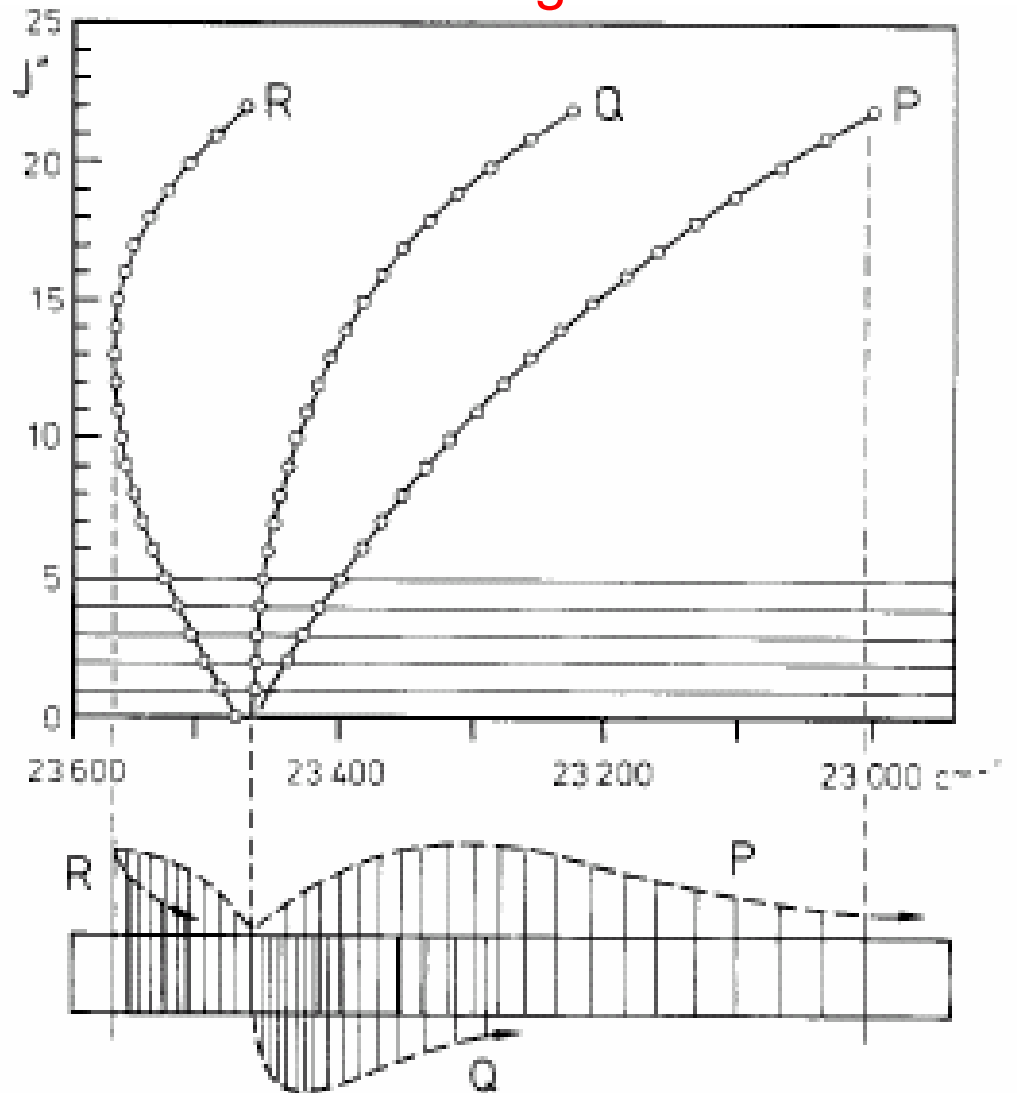
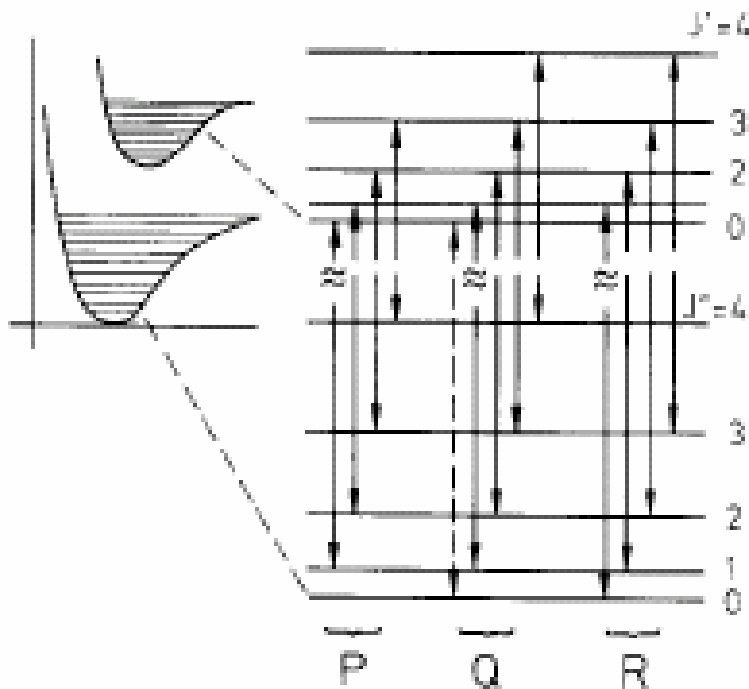
Spektroskopischer Term:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

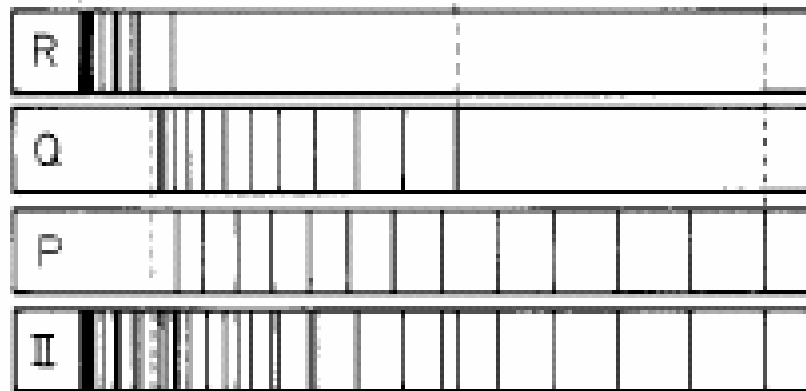
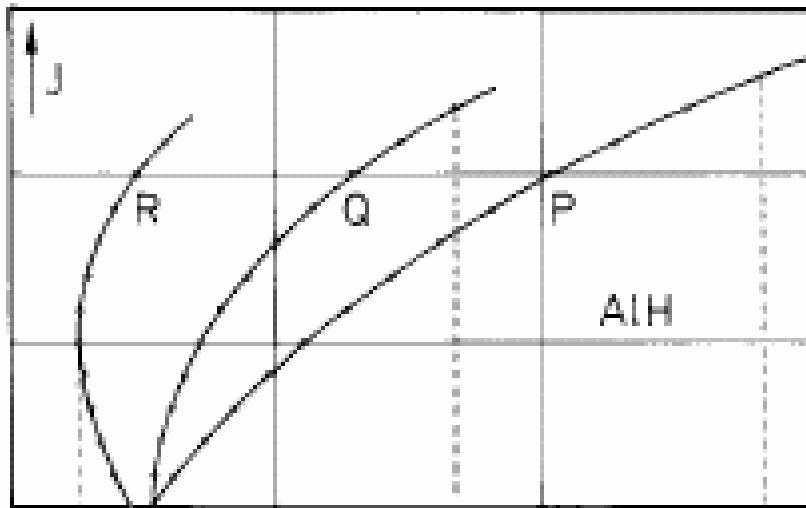
g, u: Parität d. Gesamtwellenfunktion
+, - : symmetrisch bzw. antisymmetrisch
gegenüber einer Spiegelung an
einer Spiegelebene durch die
Kernverbindungsline

5.4.1. Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren

Fortrat-Diagramm



$$\Delta E_{ges} = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + B'hcJ'(J'+1) - B''hcJ''(J''+1)$$



← Frequenz ν

P-Zweig, $\Delta J = -1$, $J'' = J' + 1$

$$\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_{(v',v'')} - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2$$

Bandenursprung Mit $J' = 0, 1, 2, 3, \dots$

R-Zweig, $\Delta J = 1$, $J' = J'' + 1$

$$\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' + B'')(J'' + 1) + (B' - B'')(J'' + 1)^2$$

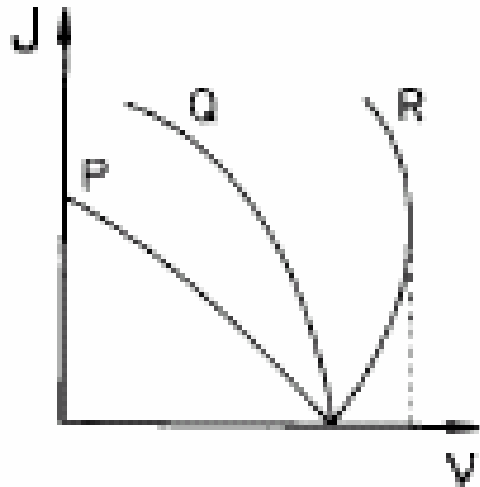
Mit $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

Q-Zweig, $\Delta J = 0$, $J'' = J'$

$$\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2$$

Mit $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

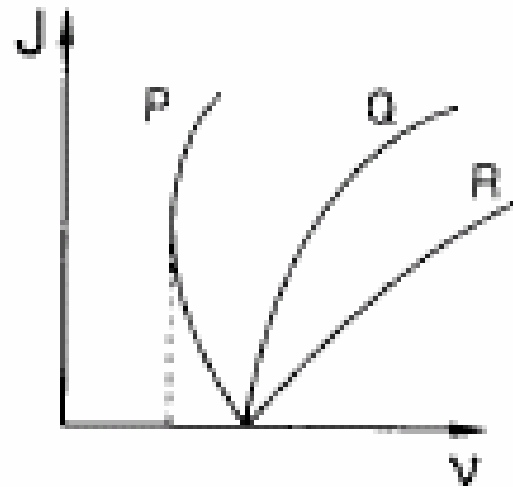
Fortrat-Diagramme



$$B' < B''$$

$$R'_e > R''_e$$

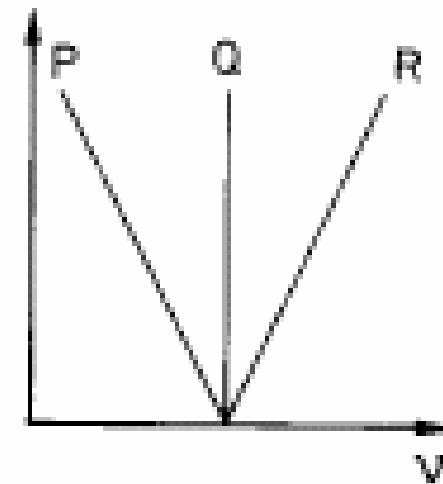
$$\Theta' > \Theta''$$



$$B' > B''$$

$$R'_e < R''_e$$

$$\Theta' < \Theta''$$



$$B' = B''$$

$$R'_e = R''_e$$

$$\Theta' = \Theta''$$