

Spektroskopie

01.12.2016

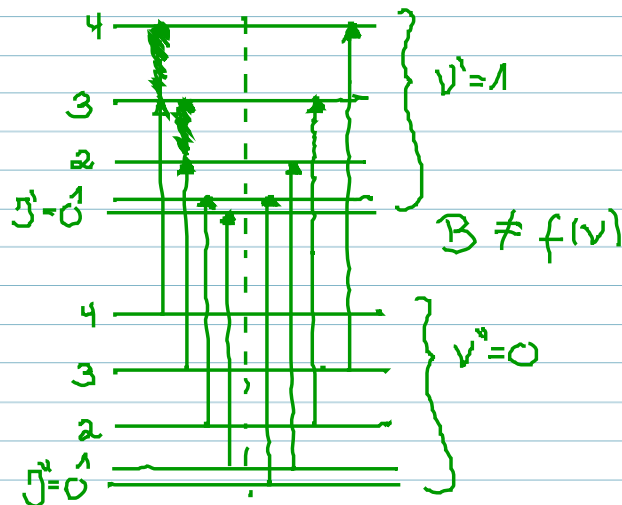
Folien

H₂ Rotations-Schwingungs-Spektrums 2atomiges Molekül

Starrer Rotator & Harmonischer Oszillator
Auswahlregeln:

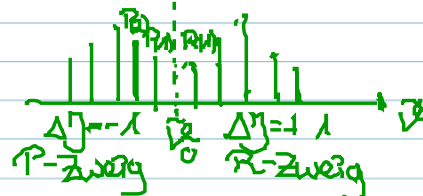
$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = \pm 1$$



P-Zweig $\Delta J = -1$
 $v = v_0 - 2B J'$
 $J' = 1, 2, 3, \dots$

R-Zweig $\Delta J = +1$
 $v = v_0 + 2B J''$
 $J'' = 0, 1, 2, \dots$



Spektroskopie

01.12.2016

Folien

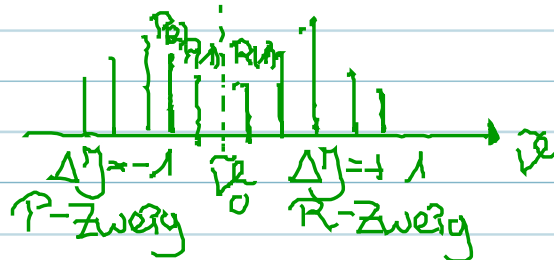
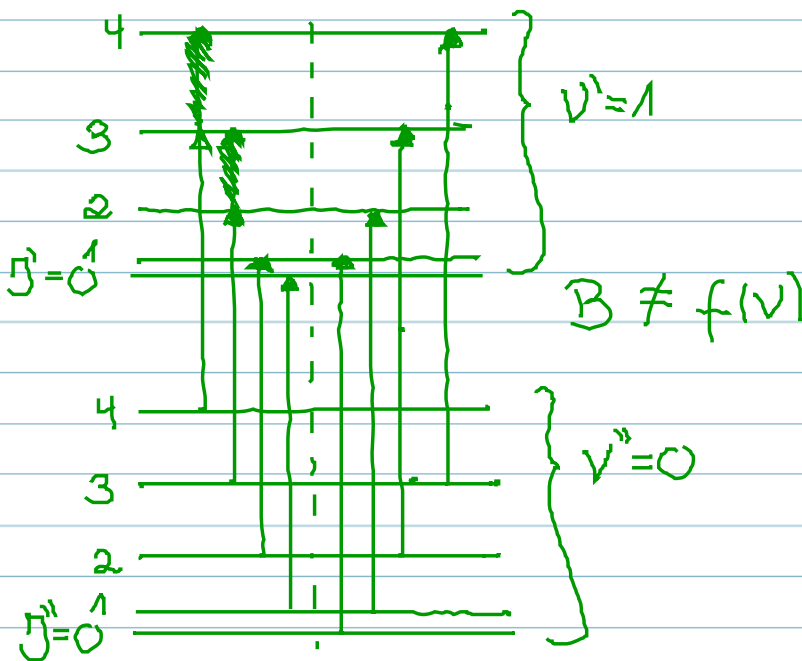
H₂ Rotations-Schwingungs-Spektrums 2atomiges Molekül

Starrer Rotator & Harmonischer Oszillator

Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = \pm 1$$



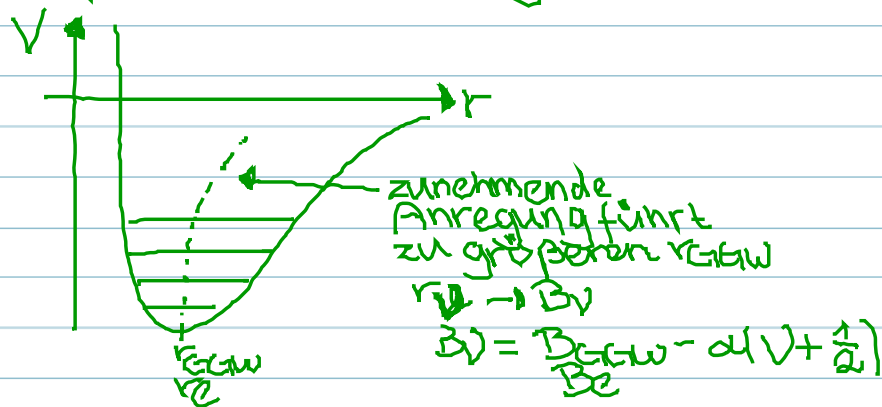
P-Zweig $\Delta J = -1$
 $v = v_0 - 2B J'$
 $J' = 1, 2, 3, \dots$

R-Zweig $\Delta J = +1$
 $v = v_0 + 2B J''$
 $J'' = 0, 1, 2, \dots$

Intensitätsverteilung → siehe reiner starrer Rotator

Ausnahme Q-Zweig $\Delta J = 0$
 bei gleichzeitigem elektronischen Übergang (→ Drehimpulsänderung)
 z.B. NO ($\Pi - \Sigma$)

Einfluss des Schwingungszustands



$$\bar{v} = \bar{v}_0 + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1)$$

P-Zweig $\Delta J = -1 \rightarrow J' = J'' - 1$

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \bar{v}_0 + B'(J''-1)J'' - B''J''(J''+1) \\ &= \bar{v}_0 + B'J''^2 - B'J'' - B''J''^2 - B''J'' \\ &= \bar{v}_0 + J''^2(B' - B'') - J''(B' + B'') \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \bar{v}_0 + B'(J''+1)(J''+2) - B''J''(J''+1) \\ &= \bar{v}_0 + B'J''^2 + 3B'J'' + 2B' - B''J''^2 - B''J'' \end{aligned}$$

$$= \tilde{\nu}_0 + 2B' + J''^2 (B' - B'') + J'' (3B' - B'')$$

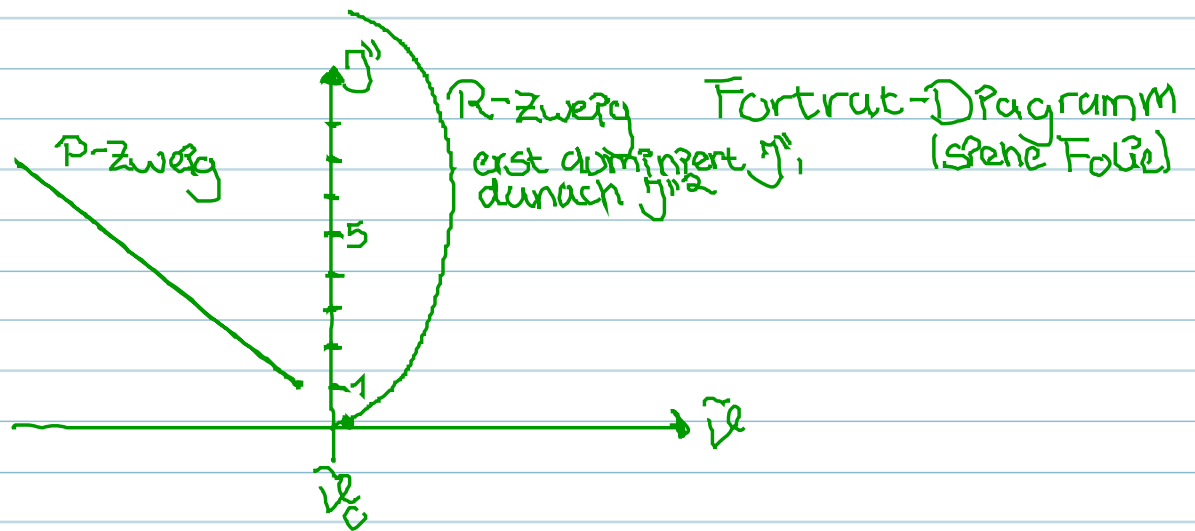
Bsp H^{35}Cl

$$B_{\text{GGW}} = 10,59342 \text{ cm}^{-1}; \quad \alpha = 0,30718 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0 = 10,440524 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 = 10,136228 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 = 0,971 B_0$$



Vollständige Beschreibung des Spektrums

Nichtstarrer Rotator + Anharmonischer Oszillator

$$\frac{E_{vJ}}{hc} = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots$$

$$+ B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots$$

Normalschwingungen \rightarrow Folien

4.5 Normalschwingungen mehratomiger Moleküle

N Atome $\rightarrow 3N$ Koordinaten

$\rightarrow 3N - 6$ Schwingungskordinaten
(nicht linear)

$3N - 5$ Schwingungskordinaten
(linear)

allgemein $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) = V(q_i=0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=0} q_i$

Taylor Entwicklung

$$+ \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=q_j=0}}_{k_{ij}} q_i q_j$$

Kreuzterm

Kreuzterme entfernen

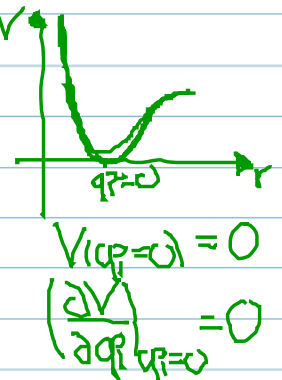
\rightarrow Normalschwingungen Q_i (Normalkoordinaten)
(unabhängige harmonische Oszillatoren)

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum Q_i^2$$

massengewichtet

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} k_{ii} Q_i^2$$

harmonische Näherung



Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} k_{ii} Q_i^2 \Psi = E_{\text{vib}} \Psi$$

Lösung: Produktansatz

$$\Psi = \Psi^1(Q_1) \Psi^1(Q_2) \dots \Psi^1(Q_{3N-6})$$

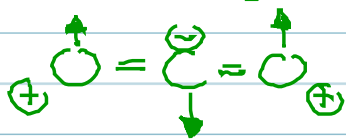
Separation: $3N-6$ DGL's zu lösen

$$\text{z.B. } -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2 \Psi^1}{dQ_1^2} + \frac{1}{2} k_{11} Q_1^2 \Psi^1 = E_1 \Psi^1$$

$$\rightarrow E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} h \nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

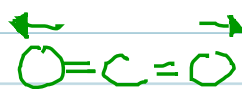
$3N-6$ harmonische ungekoppelte Oszillatoren

z.B. CO_2



ν_2
2fach ent-
artete Biege-
schwingung

$$667 \text{ cm}^{-1}$$



ν_1
symmetrische
Streck-
Schwingung

$$(1385 \text{ cm}^{-1})$$

nicht IR-aktiv



ν_3
asymmetrische
Streckschwingung

$$2349 \text{ cm}^{-1}$$

senkrecht
⊥

parallel
||

parallel
||

=> Änderung des Dipolmoments bezüglich
der Molekülachse
unterschiedliche Auswahlregeln

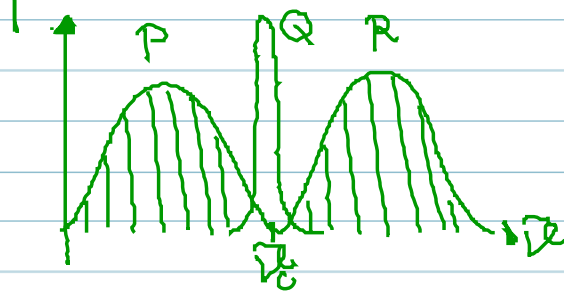
(a) paralleler Übergang z.B. v_3

$$\left. \begin{array}{l} \Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta j = \pm 1 \end{array} \right\} \text{P- \& R-Zweig}$$

analog zu zweiatomigem Molekül

(b) senkrechter Übergang z.B. v_2

$$\left. \begin{array}{l} \Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta j = \pm 1, 0 \end{array} \right\} \text{P- \& R-Zweig} \\ \text{+ Q-Zweig!}$$

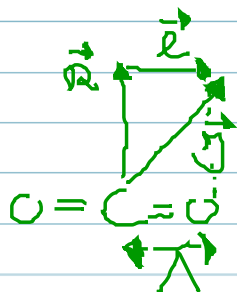


anharmonische
Näherung! Bei Q
liegen die Banden
nicht direkt
übereinander

Erklärung Q-Zweig

"Schwingungsdrehimpuls" durch Schwingungsanregung

Quantenmechanik: v_2 entartet \rightarrow 2D Harmonischer Oszillator

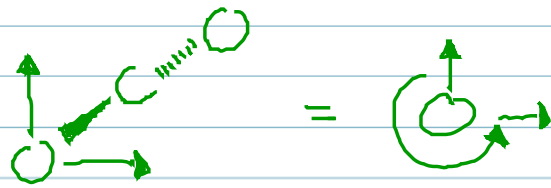


\rightarrow neue Quantenzahl "l"

betrachte Projektion des Schwingungsdrehimpuls auf Molekülachse:

$$\Lambda = 0, 1, 2 \\ \Sigma \quad \Pi \quad \Delta$$

\pm π (l) Quantenzahlen der Drehimpuls-Projektion
 \uparrow 2 Richtungen



Drehimpuls um die Molekülachse erzeugt
 → wenn Dipolmoment \perp zur Molekülachse geändert wird

Praxis: FT IR CO_2 ν_3 → Strukturinfo?
 Feinstruktur

beachte: $^{16}\text{O} = \text{C} = ^{16}\text{O}$ Paar?
 $I = 0$ kernspinquantenzahl
 Bosonen

Ψ symm

$\Psi = \psi_e \psi_n \psi_r \psi_k$