

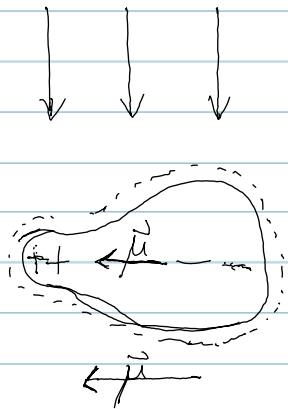
Vorlesung 31.01.2014

10 Schwingungs-Spekt.

10.1 Schwingungs-Spekt. 2-atom: Moleküle (Harmon. Osz.)

Spektralbereich: $10^{12} - 10^{14}$ Hz
 $33 - 3333$ cm^{-1}
 FIR-MIR-NIR

Bedingung für Abs. e.m. Strahlung

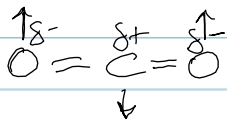
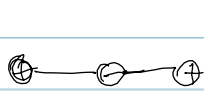


Dipolmoment muß sich ändern
 während Schwingung ändern

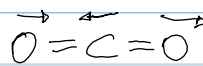
$$\frac{d\vec{\mu}}{dq} \neq 0 \quad q = r - r_e$$

kein permanentes Dipolmoment
 notwendig!

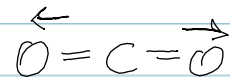
z.B. CO_2 Normalschwingungen



IR aktiv



IR aktiv



IR inaktiv
 Raman aktiv

Besetzung Schwingungs-Zustände

$$\text{z.B. } \nu = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{kT}{hc} \quad 200 \text{ cm}^{-1} \text{ (Raumtemp)}$$

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp(-5) = 0.007$$

↳ bei Raumtemp. ist nur der Schwingungsgrundzustand nennenswert besetzt!

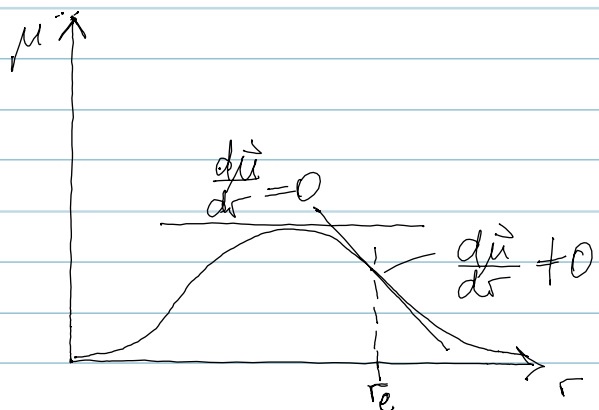
Anwendungen

1) Struktur- u. Bindungsverhältnisse (k) $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

2) Identifizierung (Referenzspektren, spezifische Linien)

Übergangsmoment

$$R^{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \hat{\mu} \psi_{v''} d\kappa d\tau$$



Entwickeln von μ in Taylor-Reihe:

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

$$R^{v'v''} = \vec{\mu}_e \underbrace{\int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dr}_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_e \underbrace{\int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} dr}_{\neq 0} + \dots$$

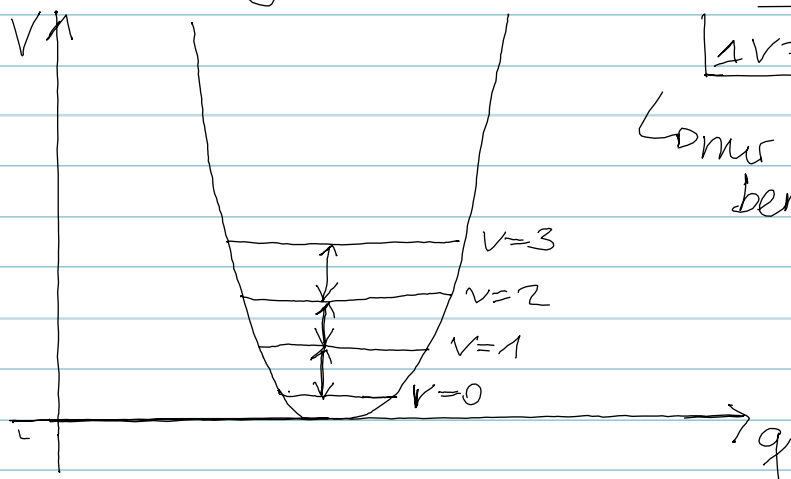
$\psi_{v'} \psi_{v''}$
orthogonal

$$R^{v'v''} \neq 0$$

$$\Delta v = \pm 1$$

Intensität: $I \propto |R^{v'v''}|^2 \propto \left|\frac{d\mu}{dq}\right|_e^2$

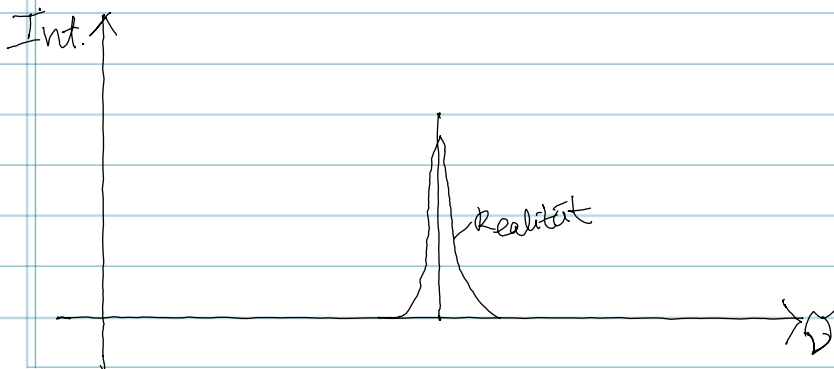
Auswahlregeln: Harm. Osz.



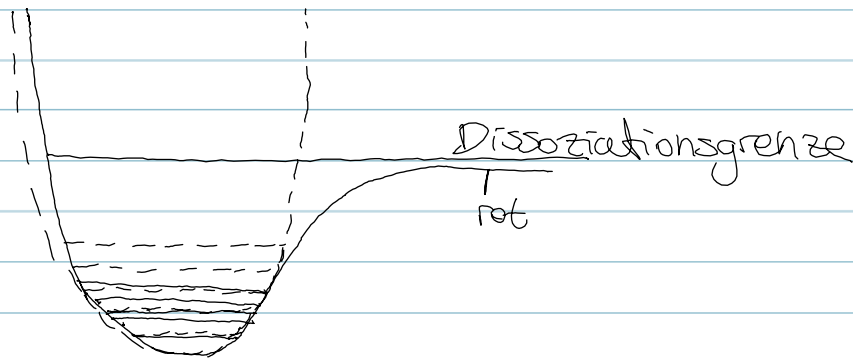
↳ nur Übergänge zw. benachbarten Energieniveaus

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2}) h\nu$$

$$\Delta E_{vib} = \frac{3}{2} h\nu - \frac{1}{2} h\nu = h\nu$$



10.2. Anharmonisches Oszillator



Harm. Osz.

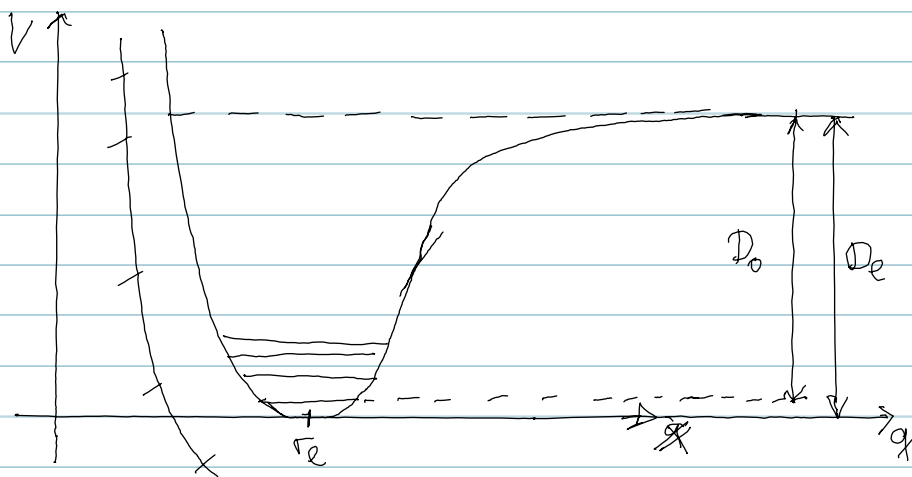
1) keine Bindungsdissoz.

2) keine Obertöne $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

→ gute Besch. der unteren Energieniveaus

Diss: $v = 10-50$

Analyt. Darstellung und q.m. Beschreibung



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

Morse-Pot

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

$$\rho = r - r_e; \quad a = \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \sqrt{2D_e}$$

ν_e = extrapolierte Schwingungsfrequenz

Energieeigenwerte für Lsg. der SG

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

x_e = Anharmonizitätskonst.

z.B. H^{35}Cl

exp. 2886 cm^{-1}
mit $x_e = 0.0174$

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

Anharm. Osz.

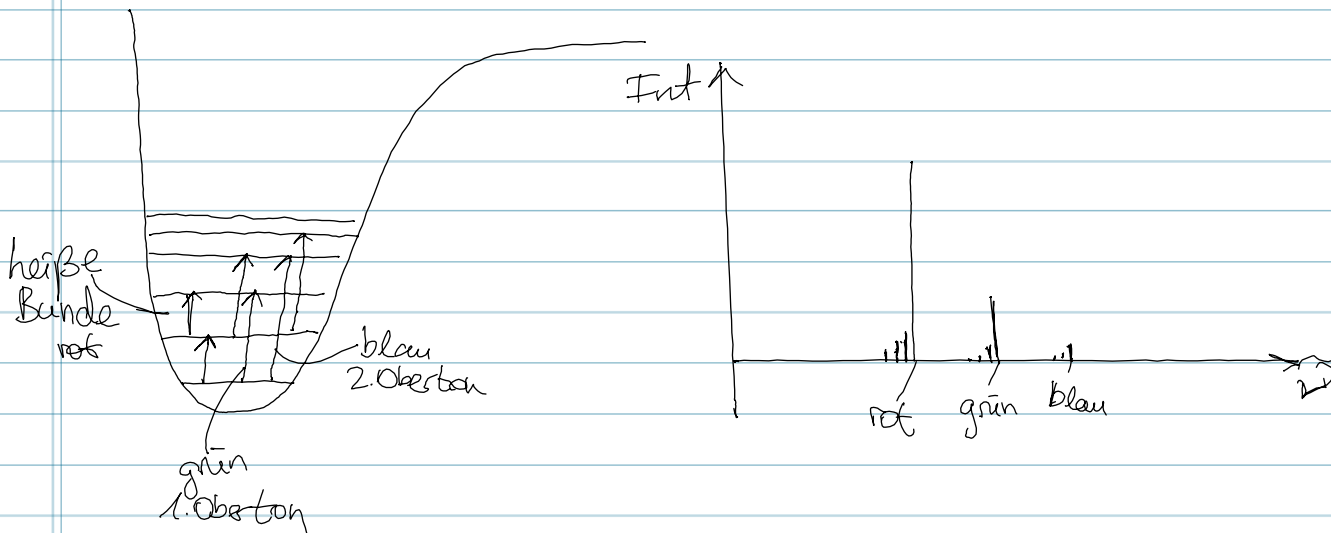
1) Abstand der Energieniveaus wird mit zunehmendem v kleiner (Anharm.)

2) Modifiz. Auswahlregeln

$\Delta v = \pm 1$: Grundton (hohe Int.)

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$: Obertöne (zunehmend kleinere Int.)

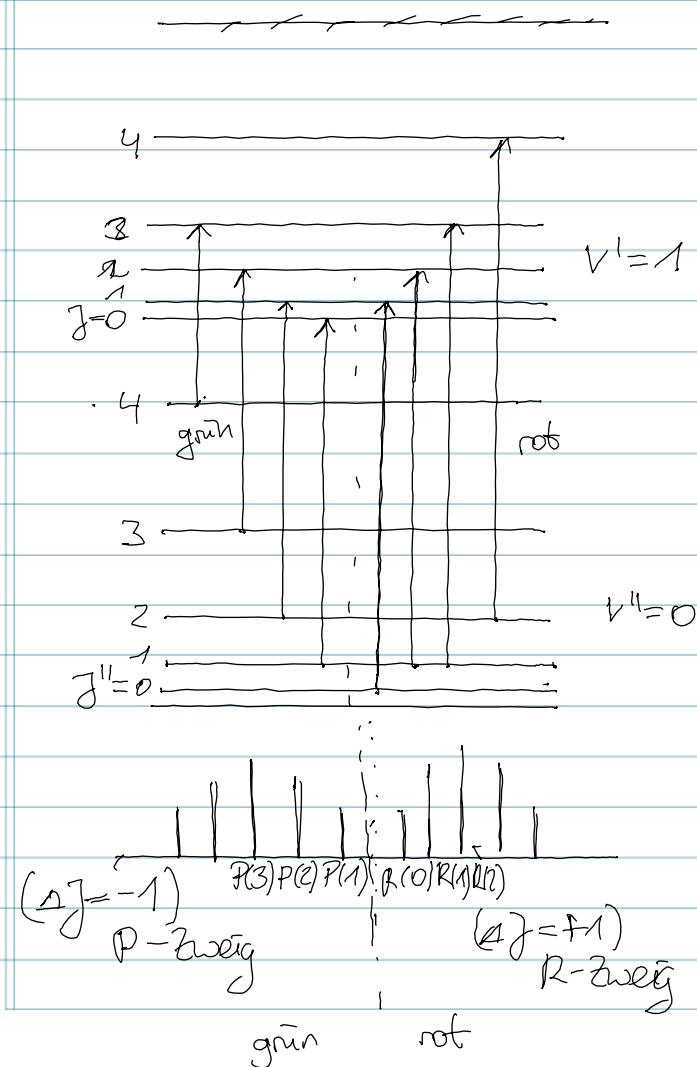
1: x_e ; 2: x_e^2 ; ...



10.3 Schwingungs-Rotationsspektren (Gase)

(Harm. Osz + Starrel Rot)

$$\Delta v = \pm 1, \Delta j = \pm 1$$



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

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

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

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

(Q-Zweig: $\Delta j = 0$ z.B. NO)

Z.B. $H^{35}Cl$

