

10. Rotationspekt.

7.02.2019

10.1 Starrer Rotator



$$I = \mu r^2 \quad E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Spektralbereich · $\nu \sim 10^{10} - 10^{12}$ Hz
z.B. HCl $\nu \sim 10^{12}$ Hz

Bedingungen für Abs. (Mikrowellen Spekt.)

z.B. HCl



permanentes Dipolmoment notwendig
→ EM-Feld „sieht“ ein sich änderndes Dipolm.

Übergangsdipolmoment

$$R^{j'j} = \int \Psi_{j'}^* \hat{\mu} \Psi_j \quad \mu \neq 0$$
$$= \mu \text{ konst} \int \dots d\Theta \neq 0$$

$\neq 0$ für $\Delta j = \pm 1$

Auswahlregeln · Starrer Rotator

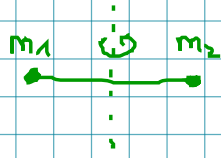
allg. Auswahlregel: permanentes Dipolmoment

spez. Auswahlregel: $\Delta j = \pm 1$

10 Rotationsspekt.

7.02 2019

10.1 Starrer Rotator



$$I = \mu r^2 \quad E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Spektralbereich : $\nu \sim 10^{10} - 10^{12} \text{ Hz}$
 z.B. HCl $\nu \sim 10^{12} \text{ Hz}$

Bedingungen für Abs. (Mikrowellen Spekt.)

z.B. HCl



Permanentes Dipolmoment notwendig
 → EM-Feld „sieht“ ein sich änderndes Dipolm

Übergangsdipolmoment

$$R^{j'j''} = \int \Psi_{j'}^* \hat{\mu} \Psi_{j''} \quad \mu \neq 0$$

$$= \mu \text{ Konst. } \underbrace{\int \dots d\theta}_{\neq 0 \text{ für } \Delta j = \pm 1} \neq 0$$

Auswahlregeln : Starrer Rotator

allg. Auswahlregel: permanentes Dipolmoment

spez. Auswahlregel: $\Delta j = \pm 1$

Besetzung der Zustände

$$\text{z.B. } 10^{11} \text{ Hz} \stackrel{!}{=} 3,3 \text{ cm}^{-1}$$

vgl therm E.

$$\frac{k_B T}{hc} = 207 \text{ cm}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

→ unterste Rot-Zustände besetzt (→ Temp abh. Besetzungsverteilung)

Übergänge zw. Energieniveaus

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

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{h^2}{2Ihc} 2(j''+1) = \frac{h}{8\pi^2 c I} 2(j''+1)$$

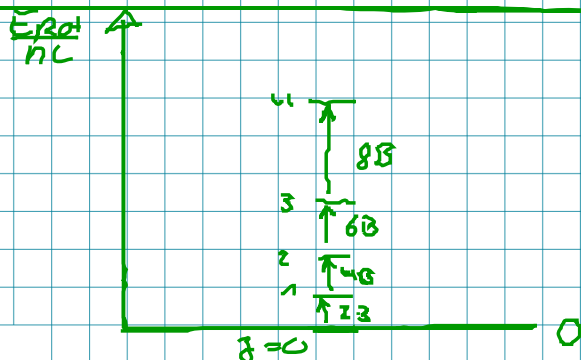
$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{h}{8\pi^2 c I} 2(j''+1) = 2B(j''+1)$$

$B = \text{Rotationskonstante (in cm}^{-1}\text{)}$

Rotationspektrum (Gase)

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{2I} j(j+1) = Bhc j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

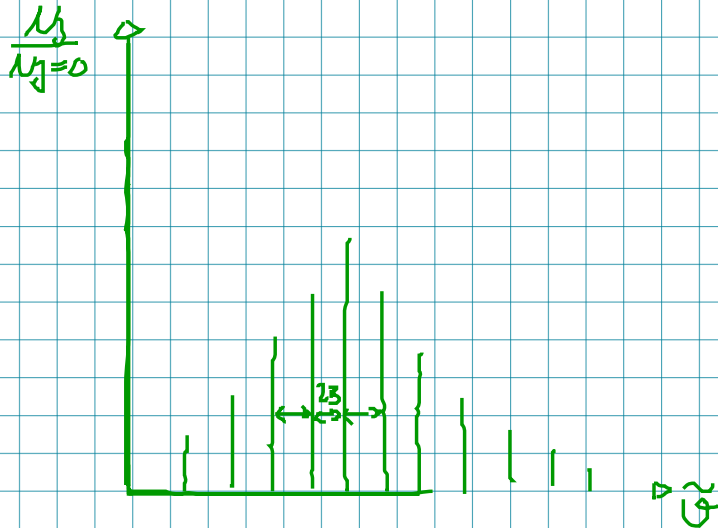
$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B j(j+1) \quad \Delta \tilde{\nu} = 2B(j+1) \quad \Delta \Delta \tilde{\nu} = 2B$$



Intensitätsverteilung

↳ Thermische Besetzung

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = \frac{2j+1}{2 \cdot 0+1} e^{-\frac{E_{rot}}{kT}} = (2j+1) e^{-\frac{h^2 B j(j+1)}{kT}}$$



10.2. Nichtstarr. Rotator

Bindungen sind nicht starr!

↳ Schwingungsbewegung ~ 100 mal schneller

↳ Zentrifugaldehnung $\uparrow j \uparrow$

Linienabstand nicht starr. Rot $\neq 2B$

Energiezustände

$$\frac{E_{rot}}{h c} = B j(j+1) - D j^2(j+1)^2$$

$D =$ Zentrifugaldehnungskonst (in cm^{-1})

$$D \approx \frac{4B^3}{\sigma_{vib}^2} \quad (2 \text{ Atem. Molekül})$$

Übergänge

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B(j+1) - 4D(j+1)^3 \quad (\text{in cm}^{-1})$$

Norm Beschreibung von Rot-Spektren

Anwendungen

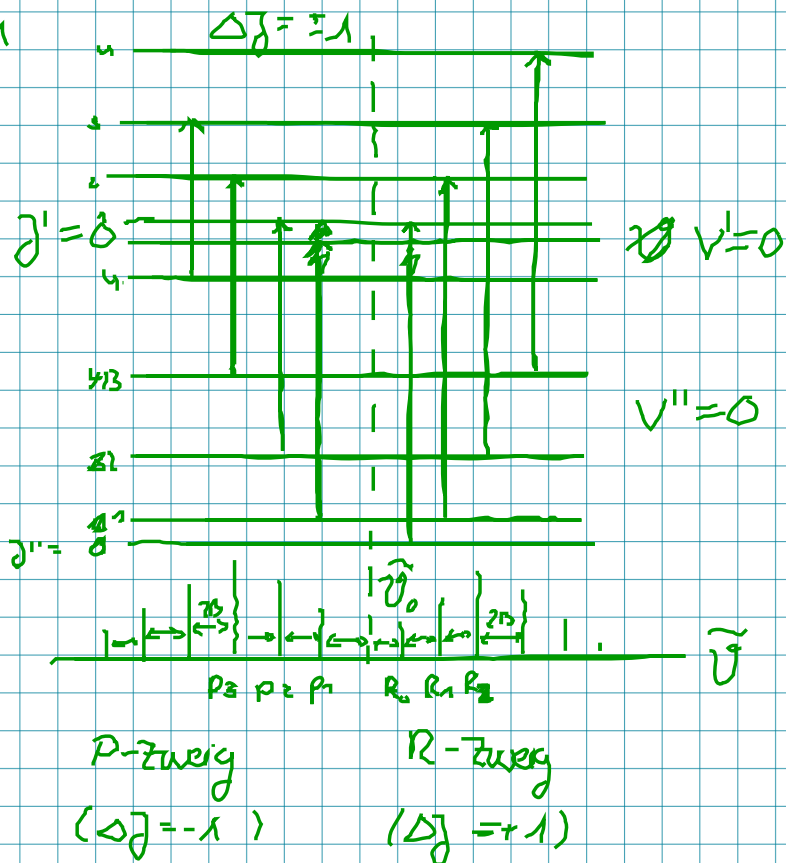
Atomabstand: $B \rightarrow I \rightarrow r$

Bindungswinkel, Isotopenhäufigkeit

10.3 Schwingungs-Rotations-Spektrum

normale OSZ & Stern Rot

$$\Delta v = \pm 1$$



P-Zweig $\Delta J = -1$

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_0 - 2B J'' \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

R-Zweig $\Delta J = +1$

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_0 + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2$$

Q-Zweig $\Delta J = 0$ (zw. P & R Zweig)

z.B. NO für gleichzeitige Änderung des elektronischen Zustands ($\pi \rightarrow \bar{\pi}$)

Einfluss Schwingungszustand?

