

Vergleich CO - Rotations spektrum z.B.
 CO - Rotations - Schwingungs spektrum

→ IR - Bereich!

a) Harmonischer Oszillator

klassisch

$$W_{\text{vibr}} = W_{\text{kin}} + W_{\text{pot}} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k}{2} (r - r_e)^2$$

quantenmechanisch

(QM - Vorlesung)

$$W_{\text{vibr}} = \hbar \omega_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

nur diskrete Energien

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

z.B.

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

Schwingungsquantenzahl

Nullpunktschwingung

Auswahlregeln (el. Dipol - Strahlung)

i) $p_{el} \neq 0$

ii) $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$

"Overtöne" nicht erklärt!

Wellenfunktionen

z.B.

ψ_v mit v Knoten, $v+1$ Extrema

$|\psi_v|^2$ ($v \geq 1$) hat Extremalwerte bei klass. Umkehrpunkten

$|\psi|^2 \neq 0$ außerhalb klassischer Umkehrpunkte

$$G = \frac{W_{\text{vibr}}}{hc} = \sigma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\sigma_e = \frac{\hbar \omega_0}{hc} = \frac{\omega_0}{2\pi c}$$

$$\tilde{\nu}_{(v+1)-(v)} = \sigma_e$$

Übergänge = "senkrechte" Pfeile

$$(t_{\text{Abs}} \ll t_{\text{vibr}})$$

zw. Aufenthalt maxima

b) anharmonisches Oszillator

z.B.

Tatsächliche Potentialkurven \neq einfache Parabel

\rightarrow anharmonisches Oszillator

flacher für große $(r-r_e)$, Abnahme der Schwingungsquanten

Dissoziationsenergie endlich, Konvergenz-freige

Näherungsentwicklung

Anharmonizitätsfaktoren x_e, y_e

$$x_e : 0,4\% - 2,2\%$$

$$y_e \ll x_e \ll 1 \quad (\text{experimentell})$$

$$W_{\text{vibr}}(\nu) = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_e h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$\frac{W_{\text{vibr}}(\nu)}{hc} = G(\nu) = \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_e \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

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

El. Dipol-Str.

Overtöne!

$$\langle r \rangle_{\nu+1} > \langle r \rangle_{\nu} > r_e$$

wichtig für
Trägheitsmomente!

$$\langle I \rangle = \langle \mu r^2 \rangle$$

$$\langle I \rangle_{\nu+1} > \langle I \rangle_{\nu} > I_e$$

$$B_{\nu+1} < B_{\nu} < B_e$$

$$\frac{N_{\nu}}{N_0} = e^{-\frac{(W_{\nu} - W_0)}{k_B T}}$$

$$\text{CO} : G_1 - G_0 = 2143 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{300\text{K}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

\rightarrow Absorption aus Schwingungsgrundzustand!

c) Rotations - Schwingungs - Spektrum

des zweiatomigen, polaren Moleküls

$$\tilde{\nu} = T(\nu', J') - T(\nu'', J'')$$

— (')

— (")

$$= G(\nu') + F(\nu', J') - G(\nu'') - F(\nu'', J'')$$

Rotations "konstanten" $B_\nu = B_e - \alpha(\nu + \frac{1}{2}) + \dots$

Rotations-Dehnungs-
Konstanten $D_\nu = D_e + \beta(\nu + \frac{1}{2}) + \dots$

$$T(\nu, J) \approx G_e(\nu + \frac{1}{2}) - x_e G_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + (y_e G_e) + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha J(J+1)(\nu + \frac{1}{2}) - \beta [J(J+1)]^2 (\nu + \frac{1}{2})$$

Auswahlregeln: i) $p_{el} \neq 0$

ii) $\Delta \nu = \nu' - \nu'' = 0, +1, +2, +3$
 reines Rotations-
 spektrum, v.l.z.A. infolge Anharmonizität mit geringerer Intensität

iii) $\Delta J = \pm 1$; $\Delta M = 0 (\pi), \pm 1 (\sigma)$

Rotationszweige:

z.B.

<u>P-Zweig</u>	$J' - J'' = -1$	nieder-
<u>R-Zweig</u>	$J' - J'' = +1$	höher-
		energetisch

(Q-Zweig, $\Delta J = 0$, nur bei mehratomigen Molekülen)

wegen $\alpha(\nu' - \nu'') > 0$: mit wachsendem J

z.B.

näheren P-Zweig-Linien auseinander

konvergieren R-Zweig-Linien zur "Kante" (mit Umkehr)

d) Mehratomige Moleküle

Normalschwingungen = Eigenschwingungen
sind im harmonischen Grenzfall
streng entkoppelt!

Wieviele?

- N Atome 3N Freiheitsgrade (x_i, y_i, z_i)
- 3 Translation, Schwerpunkt
- 3(2) Rotation (lineares Molekül)

$f = 3N - 6(5)$

Normalschwingungen

2B

2B CO_2 $f = 3 \cdot 3 - 5 = 4$

- = 1 Valenz-Streck-Schw. (IR inaktiv)
- + 2 Knick/Biege-Schw. (IR aktiv)
- + 1 Valenz-Streck-Schw. (IR aktiv)

Welche? • anschaulich bei einfachen Molekülen

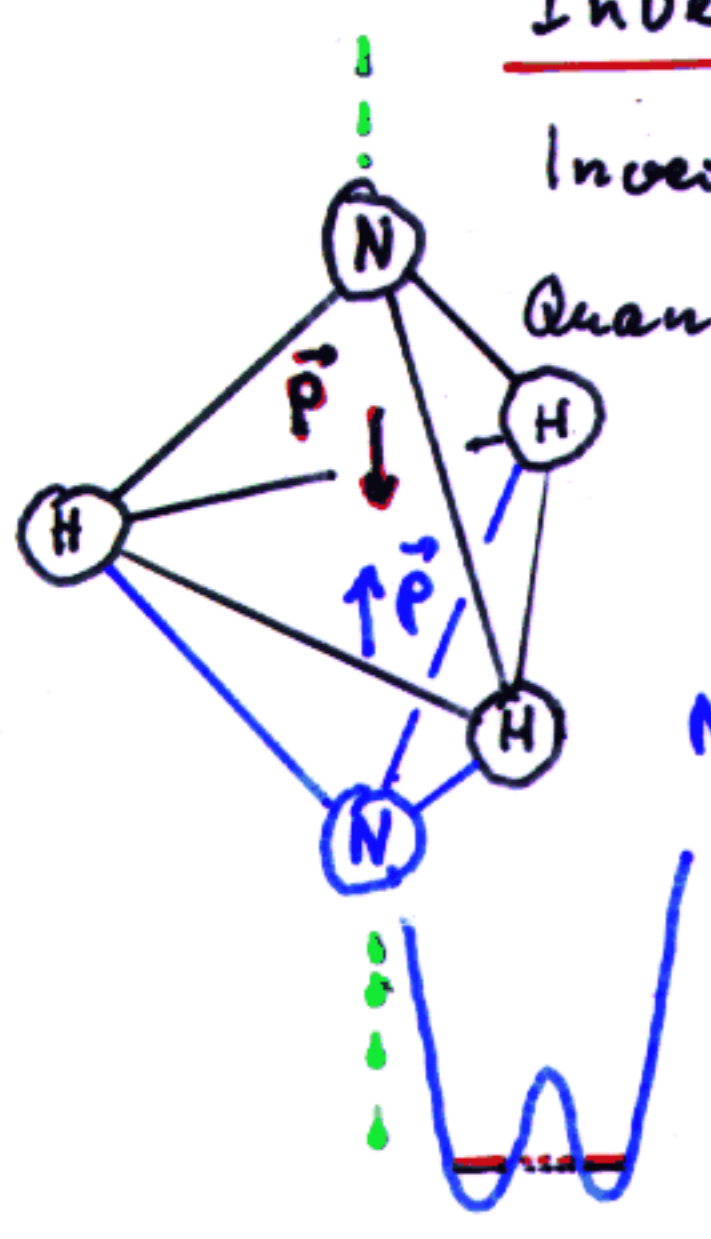
• Symmetriebetrachtungen / Gruppentheorie bei komplizierten Molekülen

Inversionschwingungen (zB NH_3, BF_3 symmetr. Kreisell)

Inversionsaufspaltung abhängig von Schwingungsniveau (2B)

Quantenmechanischer Tunnel effekt!

symmetrisches / antisymmetrisches Zustand



NH_3 Inversionschwingung $0,8 \text{ cm}^{-1} / 24 \text{ GHz}$
 Potentialbarriere 2000 cm^{-1}
 Schwingung in Potentialtälern 950 cm^{-1}
 Rotationsfrequenz $>$ Inversionsfrequenz