#### Rotationsspektroskopie

Zur Theorie der Rotationsspektren<sup>1</sup>).

Von Fritz Reiche.

Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 29. Dezember 1919.)

Bekanntlich schreibt man die im langwelligen Ultrarot gelegenen Absorptions- und Emissionsbanden mehratomiger Gasverbindungen der Rotation ihrer Moleküle zu, deren Atome polare elektrische Ladungen tragen und daher bei der Rotation des Moleküls nach der klassischen Elektrodynamik Strahlung emittieren und absorbieren. Seit N. Bjerrum<sup>2</sup>) weiß man, daß diese Rotationen sich auch im kurzwelligen Ultrarot bemerkbar machen. Existiert nämlich eine in dieses Gebiet fallende Schwingung der Atome im Molekül gegeneinander, etwa mit der Schwingungszahl  $v_0$ , und rotiert außerdem das ganze Molekül mit der Umlaufszahl  $v_r$  (pro Sekunde), so entstehen durch die Zusammensetzung der Schwingung mit der Rotation nach Rayleigh<sup>3</sup>) neben den beiden alten Absorptions- (und Emissions-) stellen  $v = v_0$  und  $v = v_r$  zwei neue:  $v = v_0 + v_r$  und  $v = v_0 - v_r$ . In diesem Sinne hat bekanntlich Bjerrum die oft beobachtete "Doppelbande" gedeutet.

Nach der Quantentheorie, und zwar in der ersten Planckschen

Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei, Volume 1, Number 4 / August 1920

Rotation zweier Massen um den gemeinsamen Schwerpunkt:



$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \qquad \qquad \wedge \quad r = r_1 + r_2$$

$$\Rightarrow \qquad m_1 r_1 = m_2 (r - r_1)$$
$$m_1 r_1 = m_2 r - m_2 r_1$$
$$(m_1 + m_2) r_1 = m_2 r$$

$$\Rightarrow \qquad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \wedge r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

Rotationsenergie:

$$E_{\rm rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \left( m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \right) \omega^2$$

Trägheitsmoment:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}r\right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}r\right)^2$$

$$= \left(\frac{r}{m_1 + m_2}\right)^2 m_1 m_2 (m_2 + m_1) = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

Rotationsenergie:

$$E_{\rm rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}\mu r^2\omega^2$$

Trägheitsmoment:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

Reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



$$I = \sum_{i} m_{i} r_{i}^{2}$$

$$I = \sum_{i} m_{i} r_{i}^{2} = m_{H_{1}} r_{H_{1}}^{2} + 0 + m_{H_{2}} r_{H_{2}}^{2} = 2m_{H} r_{H}^{2} = 2m_{H} R^{2} \sin^{2} \phi$$

 $= 2(1.67 \times 10^{-27} \text{kg})(9.57 \times 10^{-11} \text{m})^2 \sin^2(52.3^\circ) = 1.91 \times 10^{-47} \text{kgm}^2$ 





Linearer Kreisel: 
$$I_{aa} = I_{\parallel} = 0$$
  $I_{bb} = I_{cc} = I_{\perp}$ 

Sphärischer Kreisel: 
$$I_{aa} = I_{bb} = I_{cc} = I$$

Symmetrischer Kreisel:

$$\begin{split} I_{aa} &= I_{bb} = I_{\perp} & I_{cc} = I_{\parallel} \\ I_{aa} &= I_{\parallel} & I_{bb} = I_{cc} = I_{\perp} \end{split}$$

Asymmetrischer Kreisel:  $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$ 

# Symmetrie und Kreiseltyp eines Moleküls

Ist ein Molekül linear, dann handelt es sich um einen linearen Kreisel.

Ist ein Molekül nicht linear, dann handelt es sich um einen sphärischen Kreisel, wenn mehr als eine Drehachse  $C_n$  oder mehr als eine Drehspiegelachse  $S_n$  mit  $n \ge 3$  vorhanden sind.

# Symmetrie und Kreiseltyp eines Moleküls

Ist ein Molekül nicht linear, dann handelt es sich um einen symmetrischen Kreisel, wenn genau eine Drehachse  $C_n$  oder genau eine Drehspiegelachse  $S_n$  mit  $n \ge 3$  vorhanden ist.

Ist ein Molekül nicht linear, dann handelt es sich um einen asymmetrischen Kreisel, wenn weder eine Drehachse  $C_n$  noch eine Drehspiegelachse  $S_n$  mit  $n \ge 3$  vorhanden sind.

Rotation um eine Achse (a):

$$E = \frac{1}{2}I_{aa}\omega_a^2 = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} \quad \text{mit} \quad J_a = I_{aa}\omega_a$$

Rotation um drei Achsen (a, b, c):

$$E = \frac{1}{2}I_{aa}\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_{bb}\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_{cc}\omega_c^2 = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}}$$

Gegeben sei ein Molekül mit bekannten kartesischen Koordinaten  $\mathbf{r}_i = (x_i \ y_i \ z_i)$  der Atome, wobei der Schwerpunkt  $\mathbf{r}_{SP} = \sum_i m_i \mathbf{r}_i / \sum_i m_i$  des Moleküls im Ursprung des Koordinatensystems liegt.

Nun soll die Rotation um eine Achse durch den Molekülschwerpunkt betrachtet werden; die Orientierung der Achse ist durch den Vektor  $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x \ \omega_y \ \omega_z)$  gegeben, die Winkelgeschwindigkeit der Rotation durch  $|\boldsymbol{\omega}|$ .

Dann lautet der allgemeine Ausdruck für die Energie der Rotation:

$$E = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^{\mathrm{T}} \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_{x} & \omega_{y} & \omega_{z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_{x} \\ \omega_{y} \\ \omega_{z} \end{pmatrix}$$

$$I_{xx} = \sum_{i} m_{i} \left( y_{i}^{2} + z_{i}^{2} \right) \qquad I_{xy} = I_{yx} = -\sum_{i} m_{i} x_{i} y_{i}$$
$$I_{yy} = \sum_{i} m_{i} \left( x_{i}^{2} + z_{i}^{2} \right) \qquad I_{xz} = I_{zx} = -\sum_{i} m_{i} x_{i} z_{i}$$
$$I_{zz} = \sum_{i} m_{i} \left( x_{i}^{2} + y_{i}^{2} \right) \qquad I_{yz} = I_{zy} = -\sum_{i} m_{i} y_{i} z_{i}$$

Verwendung eines molekülfesten Achsensystems, welches so orientiert ist, dass der Trägheitstensor diagonal wird: Hauptträgheitsachsen *a*, *b* und *c*.

$$E = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_a & \omega_b & \omega_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_a \\ \omega_b \\ \omega_c \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}I_{aa}\omega_{a}^{2} + \frac{1}{2}I_{bb}\omega_{b}^{2} + \frac{1}{2}I_{cc}\omega_{c}^{2}$$

# Rotationsniveaus (Sphärischer Kreisel)

$$E = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I}$$

Quantenmechanische Behandlung: Quantelung des Betrags des Drehimpulses J

$$|\mathbf{J}|^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \text{ mit } J=0,1,2,\dots$$

Quantenzahl J: Rotationsquantenzahl

# Rotationsniveaus (Sphärischer Kreisel)

$$E_J = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \Leftrightarrow \quad B = \frac{\hbar}{4\pi cI}$$

$$E_J = hcBJ(J+1)$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

Konstante B: Rotationskonstante

# Rotationsniveaus (Sphärischer Kreisel)

Energieniveaus:

$$E_J = hcBJ(J+1)$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

Rotationsterm:

$$F(J) = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1)$$

Abstand benachbarter Energieniveaus:

$$F(J) - F(J-1) = 2BJ$$

Die Rotationskonstante *B* nimmt mit steigendem *I* ab:  $I(\text{CCl}_4) > I(\text{CH}_4) \rightarrow B(\text{CCl}_4) < B(\text{CH}_4)$ 



# Entartung der Niveaus (Sphärischer Kreisel)

Wellenfunktion:

$$\Psi = \Psi_{J,M_J,K}(...)$$

$$J = 0, 1, 2, ...$$

$$M_J = -J, -J + 1, ..., J - 1, J$$

$$K = -J, -J + 1, ..., J - 1, J$$

Jedes Energieniveau ist  $(2J + 1)^2$ -fach entartet:  $g_J = (2J + 1)^2$ .

### Rotationsniveaus (Symmetrischer Kreisel)

$$E = \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}} + \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_{\perp}} = \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}} + \frac{|\mathbf{J}|^2 - J_a^2}{2I_{\perp}} = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}}\right)J_a^2$$

Quantenmechanische Behandlung: Quantelung des Betrags des Drehimpulses **J** 

$$|\mathbf{J}|^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \text{ mit } J=0,1,2,\dots$$

Quantenzahl J: Rotationsquantenzahl

#### Rotationsniveaus (Symmetrischer Kreisel)

$$E_{J,K} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}} - \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}\right)K^2$$

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

$$K=0,\pm 1,\ldots,\pm J$$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} \quad \Leftrightarrow \quad B = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\perp}}$$
$$hcA = \frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}} \quad \Leftrightarrow \quad A = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\parallel}}$$

# Rotationsniveaus (Symmetrischer Kreisel)

Energieniveaus:

$$E_{J,K} = hcBJ(J+1) + hc(A-B)K^{2}$$
  

$$J = 0, 1, 2, ...$$
  

$$K = 0, \pm 1, ..., \pm J$$

Rotationsterm:

$$F(J,K) = \frac{E_{J,K}}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^{2}$$

Rotationskonstanten:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$$
 und  $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$ 

# Entartung der Niveaus (Symmetrischer Kreisel)

Wellenfunktion:

 $\Psi = \Psi_{J,M_J,K}(...)$  J = 0, 1, 2, ...  $M_J = -J, -J + 1, ..., J - 1, J$  K = -J, -J + 1, ..., J - 1, J

Jedes Energieniveau ist 2(2J + 1)-fach entartet:  $g_J = 2(2J + 1)$ . (Ausnahme:  $g_{J=0} = 1$ .)

# Entartung der Niveaus (Symmetrischer Kreisel)

*K* $\hbar$  ist die Komponente des Drehimpulses für die Rotation um die zu *I*<sub>||</sub> gehörige Molekülachse.



# Rotationsniveaus (Linearer Kreisel)

$$E = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_{\perp}} = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I_{\perp}}$$

Quantenmechanische Behandlung: Quantelung des Betrags des Drehimpulses J

$$|\mathbf{J}|^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \text{ mit } J=0,1,2,\ldots$$

Quantenzahl J: Rotationsquantenzahl

#### Rotationsniveaus (Linearer Kreisel)

$$E_J = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I_{\perp}} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} \quad \Leftrightarrow \quad B = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\perp}}$$

$$E_J = hcBJ(J+1)$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

Konstante B: Rotationskonstante

# Rotationsniveaus (Linearer Kreisel)

Energieniveaus:

$$E_J = hcBJ(J+1)$$
 mit  $J = 0, 1, 2, ...$ 

Rotationsterm:

$$F(J) = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1)$$

Abstand benachbarter Energieniveaus:

$$F(J) - F(J-1) = 2BJ$$

Die Rotationskonstante *B* nimmt mit steigendem *I* ab:  $I_{\perp}(^{1}\text{H}^{37}\text{Cl}) > I_{\perp}(^{1}\text{H}^{35}\text{Cl}) \rightarrow B(^{1}\text{H}^{37}\text{Cl}) < B(^{1}\text{H}^{35}\text{Cl})$ 



# Entartung der Niveaus (Linearer Kreisel)

Wellenfunktion:

$$\Psi = \Psi_{J,M_J}(\mathcal{G}, \varphi) = Y_{J,M_J}(\mathcal{G}, \varphi)$$
$$J = 0, 1, 2, \dots$$
$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

Jedes Energieniveau ist (2J + 1)-fach entartet:  $g_J = 2J + 1$ .

# Entartung der Niveaus (Linearer Kreisel)

 $M_{J}\hbar$  ist die Komponente des Drehimpulses bezüglich einer äußeren Achse (z - Achse).



# Aufhebung der Entartung (Stark-Effekt)

Energieniveaus eines linearen Kreisels mit dem Dipolmoment  $\mu$  in einem elektrischen Feld der Feldstärke |**E**|:

$$E(J, M_J) = hcBJ(J+1) + a(J, M_J)\mu^2 |\mathbf{E}|^2$$
$$a(J, M_J) = \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{2hcBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

# Aufhebung der Entartung (Stark-Effekt)



# Rotationsspektrum eines linearen Kreisels

Allgemeine Auswahlregel (für alle Kreiseltypen):

Damit ein Molekül ein Rotationsspektrum (Mikrowellenspektrum) aufweisen kann, muss es ein permanentes Dipolmoment besitzen.

Spezielle Auswahlregel:  $\Delta J = \pm 1$  oder  $J \rightarrow J \pm 1$  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ 

# Rotationsspektrum eines linearen Kreisels

Absorption von elektromagnetischer Strahlung:

$$\widetilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = F(J+1) - F(J)$$
$$= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$
$$= 2B(J+1)$$

# Rotationsspektrum eines linearen Kreisels


# Rotationsspektrum eines linearen Kreisels

Intensität der Linien:

- Besetzung des Ausgangsniveaus (proportional zu  $g_J \times \exp(-E_J/k_BT)$ )
- Größe des Übergangsdipolmoments



### Nichtstarrer linearer Kreisel

$$F(J) = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2$$



Für ein zweiatomiges Molekül gilt:  $D_J \approx 4B^3 / \tilde{v}^2$  $\tilde{v}$  ist die Wellenzahl der Schwingung.

# Anwendungen der Mikrowellenspektroskopie

1. Bestimmung von Bindungsabständen und Bindungswinkeln

$$\tilde{\nu} \rightarrow B \rightarrow I = I$$
(Geometrie)

2. Bestimmung von Dipolmomenten

Stark-Effekt

### Anwendungen der Mikrowellenspektroskopie

Internal dynamics in organometallic molecules: Rotational spectrum of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeCl Melanie Schnell and Jens-Uwe Grabow, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 2225







Fig. 2 Schematic diagram of the rotational spectrum of  $(CH_3)_3$ GeCl. One  $J + 1 \leftarrow J$  rotational transition is divided into several subgroups because of Cl- and Ge-isotopologues, internal rotation of the three equivalent CH<sub>3</sub> groups and Cl hyperfine structure, as discussed in the text. The magnitude of the separations between the groups is given for the example of the  $J + 1 \leftarrow J = 5 \leftarrow 4$  transition.

$$F = -kx$$

$$F = ma = m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2}$$

Klassische Lösung: 
$$x = x_0 \cos(2\pi vt)$$
 mit  $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ 

$$E_{\rm pot} = \frac{1}{2} k x^2 = 2\pi^2 m v^2 x^2$$



Schwingung zweier Massen  $m_1$  und  $m_2$  gegeneinander:



$$m_1 \frac{\mathrm{d}^2 x_1}{\mathrm{d}t^2} = +k(x_2 - x_1 - l_0)$$

$$m_2 \frac{\mathrm{d}^2 x_2}{\mathrm{d}t^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 x_2}{\mathrm{d}t^2} - \frac{\mathrm{d}^2 x_1}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{k}{m_2} (x_2 - x_1 - l_0) - \frac{k}{m_1} (x_2 - x_1 - l_0)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2(x_2 - x_1)}{\mathrm{d}t^2} = -k \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}\right)(x_2 - x_1 - l_0)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

$$x = x_2 - x_1 - l_0$$

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -kx$$

↓

Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi$$

**Energieniveaus:** 

$$E_{v} = hv\left(v + \frac{1}{2}\right)$$
 mit  $v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$  und  $v = 0, 1, 2, ...$ 

$$E_{v} = hv\left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$$
 mit  $v = 0, 1, 2, ...$ 



$$\Psi_{\nu}(x) = N_{\nu}H_{\nu}(y)\exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad \text{mit} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \text{und} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k}\right)^{1/4}$$
$$N_{\nu} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{\nu} \nu! \alpha}\right)^{1/2}$$

Hermite 'sche Polynome:

 $H_{0}(y) = 1$   $H_{1}(y) = 2y$   $H_{2}(y) = 4y^{2} - 2$   $\vdots$  $H_{v+1}(y) = 2yH_{v}(y) - 2vH_{v-1}(y)$ 

# Schwingungsspektren (Infrarot-Spektren)

Allgemeine Auswahlregel:

Damit eine Molekülschwingung in einem Schwingungsspektrum (IR-Spektrum) beobachtet werden kann, muss sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändern.

Spezielle Auswahlregel:  $\Delta v = \pm 1$  oder  $v \rightarrow v \pm 1$ 

#### Schwingungsspektren (Infrarot-Spektren)

Absorption von elektromagnetischer Strahlung:

$$F(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{hv}{hc} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \widetilde{v} \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$$\widetilde{v}(v \rightarrow v+1) = F(v+1) - F(v) = \widetilde{v}\left((v+1) + \frac{1}{2}\right) - \widetilde{v}\left(v + \frac{1}{2}\right) = \widetilde{v}$$

Morse-Potenzial:

$$V = hcD_{\rm e} \left(1 - {\rm e}^{-a(R-R_{\rm e})}\right)^2$$

$$a = \left(\frac{\mu\omega^2}{2hcD_{\rm e}}\right)^{1/2}$$



Für hinreichend kleine *x* gilt  $e^{-x} \approx 1-x$  oder  $1-e^{-x} \approx x$ . Somit gilt für hinreichend kleine Auslenkungen  $R-R_e$ :

$$V \approx hcD_{\rm e}a^2(R-R_{\rm e})^2$$
$$= hcD_{\rm e}\left(\frac{\mu\omega^2}{2hcD_{\rm e}}\right)(R-R_{\rm e})^2$$
$$= \frac{1}{2}\mu\omega^2(R-R_{\rm e})^2$$
$$= \frac{1}{2}k(R-R_{\rm e})^2$$

Schwingungsterm:

$$F(v) = \tilde{v}\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_{\rm e}\tilde{v}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{mit} \quad x_{\rm e} = \frac{a^2\hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{v}}{4D_{\rm e}}$$

Spezielle Auswahlregel:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

Grundschwingung: Oberschwingung:

$$v = 0 \rightarrow v = 1$$
  
 $v = 0 \rightarrow v = 2, 3, \dots$ 

## Die Dissoziationsenergie

- *D*<sub>0</sub>: Chemische Dissoziationsenergie
- *D*<sub>e</sub>: Spektroskopische Dissoziationsenergie

$$D_{\rm e} = D_0 + hcF(v=0)$$



## Die Dissoziationsenergie

Bestimmung von  $D_0$  mittels Birge-Sponer-Auftragung







Übergänge im IR-Spektrum:

$$\widetilde{\nu} = [F(\upsilon+1) - F(\upsilon)] \pm [F(J+1) - F(J)]$$



Rotationsschwingungsspektrum von HCl



9.20 x10<sup>13</sup> 8.60 8.80 8.00 8.20 8.40 9.00 Frequency (Hz) P-Zweig Q-Zweig R-Zweig

Rotationsschwingungsspektrum von HCl

 $\widetilde{v}_{\mathrm{P}}(J \rightarrow J-1) = F(v+1, J-1) - F(v, J) = \widetilde{v} - 2BJ \quad \text{mit} \quad J = 1, 2, \dots$ 

Rotationsschwingungsspektrum von HCl



9.20 x10<sup>13</sup> 8.60 8.80 8.00 8.20 8.40 9.00 Frequency (Hz) P-Zweig Q-Zweig R-Zweig

Rotationsschwingungsspektrum von HCl

 $\widetilde{v}_{R}(J \to J+1) = F(v+1, J+1) - F(v, J) = \widetilde{v} + 2B(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, \dots$ 



## Bestimmung der Kraftkonstante

v=1 v=0v=0→1 j=1→0 v=0-+1 i=0 → 1 Estimate of peak positions 8.60 Center frequency 8.72 for v=0-+ v=1 Center frequency 8.66 x10<sup>13</sup> 8.80 x10<sup>13</sup> 8.60 Frequency (Hz)

$$\mu = \frac{m({}^{1}\text{H}) \times m({}^{35}\text{Cl})}{m({}^{1}\text{H}) + m({}^{35}\text{Cl})} = \frac{1.0078 \times 34.9688}{1.0078 + 34.9688} \text{ amu} = 0.9796 \text{ amu}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = (2\pi\nu)^{2} \mu$$

$$= \left[2\pi \left(8.66 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}\right)\right]^{2} \times (0.9796 \text{ amu}) \times (1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}/\text{ amu})$$

$$= 481 \text{ N/m}$$

# Bestimmung der Kraftkonstante

Molekül	Frequenz v/10 <sup>13</sup> Hz	Kraftkonstante <i>k</i> / (N/m)
HF	12.4	970
HC1	8.66	480
HBr	7.68	410
HI	6.69	320
CO	6.42	1860
NO	5.63	1530

### Bestimmung des Bindungsabstands



# Bestimmung des Bindungsabstands



# Auswirkung der Zentrifugaldehnung

Reines Rotationsspektrum (Mikrowellenspektrum) von HCl:

$J \rightarrow J + 1$	$\widetilde{v}/\mathrm{cm}^{-1}$	<i>R</i> / nm
$3 \rightarrow 4$	83.03	0.1288
$4 \rightarrow 5$	103.73	0.1288
$5 \rightarrow 6$	124.30	0.1289
$6 \rightarrow 7$	145.03	0.1289
$7 \rightarrow 8$	165.51	0.1290
$8 \rightarrow 9$	185.86	0.1291
$9 \rightarrow 10$	206.38	0.1292
$10 \rightarrow 11$	226.50	0.1293

### Linienintensität

Besetzung der Rotationsniveaus gemäß Boltzmann-Faktor:

 $\eta(E_J) = g_J \times \exp(-E_J / k_B T) = (2J+1) \times \exp(-J(J+1)\hbar^2 / 2Ik_B T)$ 



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html

#### Linienintensität

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dJ}\Big|_{J=J_{\text{max}}} &= \left[2 - (2J_{\text{max}} + 1)^2 \hbar^2 / 2Ik_{\text{B}}T\right] \times \exp\left(-J_{\text{max}} (J_{\text{max}} + 1)\hbar^2 / 2Ik_{\text{B}}T\right) \stackrel{!}{=} 0\\ 2J_{\text{max}} + 1 &= \sqrt{\frac{4Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{4\mu R^2 k_{\text{B}}T}{\hbar^2}}\\ J_{\text{max}} &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4\mu R^2 k_{\text{B}}T}{\hbar^2}} - 1\right)\\ J_{\text{max}} &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4(0.9796)(1.66 \cdot 10^{-27})(0.13 \cdot 10^{-9})^2(1.38 \cdot 10^{-23})(300)}{(1.05 \cdot 10^{-34})^2}} - 1\right)\\ J_{\text{max}} &= 2.7\end{aligned}$$

### Linienintensität


## Relative Linienintensitäten

Besetzung der höheren Schwingungszustände bei Raumtemperatur sehr gering:

$$\frac{\eta(v=1)}{\eta(v=0)} = \frac{1 \times \exp(-(3/2)hv/k_{\rm B}T)}{1 \times \exp(-(1/2)hv/k_{\rm B}T)} = \exp(-hv/k_{\rm B}T)$$
$$hv = (6.63 \cdot 10^{-34})(8.66 \cdot 10^{13}) \,\text{J} = 0.359 \,\text{eV}$$
$$k_{\rm B}T = (1.38 \cdot 10^{-23})(300) \,\text{J} = 0.0259 \,\text{eV}$$

$$\frac{\eta(v=1)}{\eta(v=0)} = 9.5 \cdot 10^{-7}$$

http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html

## Relative Linienintensitäten

Vergleich der Besetzungszahlen der Zustände J = 3, v = 0 und J = 8, v = 0:

$$\frac{\eta(J=3)}{\eta(J=8)} = \frac{(2\cdot3+1)\times\exp(-3(3+1)\hbar^2/2Ik_{\rm B}T)}{(2\cdot8+1)\times\exp(-8(8+1)\hbar^2/2Ik_{\rm B}T)}$$

$$=\frac{7\times\exp(-12\hbar^2/2Ik_{\rm B}T)}{17\times\exp(-72\hbar^2/2Ik_{\rm B}T)}$$

$$\frac{\eta(J=3)}{\eta(J=8)} = 7.5$$

http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html