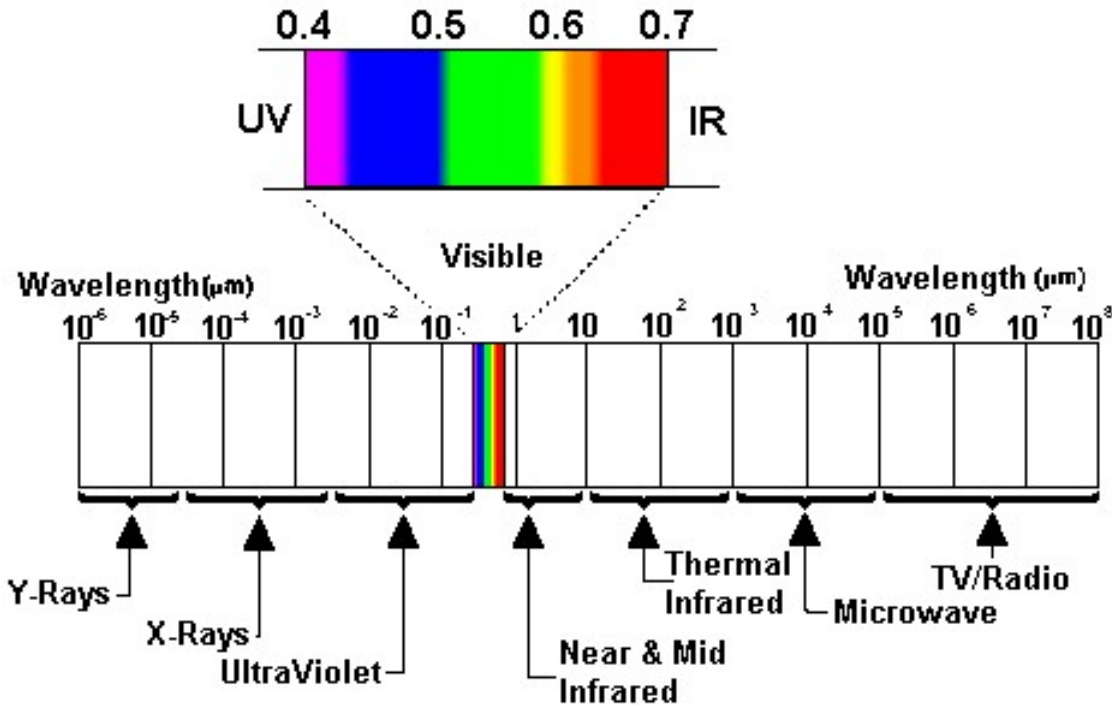


Infrarotspektroskopie



- NIR 800 nm bis 2,5 μm
- MIR 2,5 μm bis 50 μm
- FIR 50 μm bis 10^3 μm

Infrarotspektroskopie

NIR 800 nm bis 2,5 μm MIR 2,5 μm bis 50 μm FIR 50 μm bis 10^3 μm

Oberschwingungen

Grundschwingungen

Gerüstschwingungen

Rotationsgebiet $> 10^3$ μm

IR-aktiv:

permanentes Dipolmoment CO, HCl, NO

sich änderndes Dipolmoment während
des Rotations- oder Schwingungsvorganges

Rotationspektroskopie

Zur Theorie der Rotationspektren¹⁾.

Von Fritz Reiche.

Mit einer Abbildung.

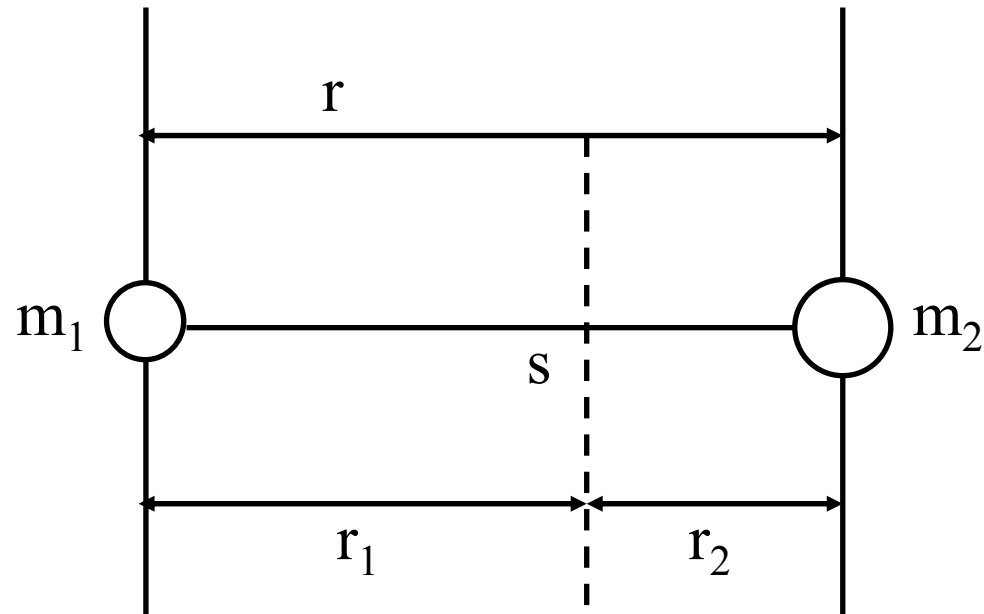
(Eingegangen am 29. Dezember 1919.)

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. Bjerrum²⁾ 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 ν_0 , und rotiert außerdem das ganze Molekül mit der Umlaufzahl ν_r (pro Sekunde), so entstehen durch die Zusammensetzung der Schwingung mit der Rotation nach Rayleigh³⁾ neben den beiden alten Absorptions- (und Emissions-)stellen $\nu = \nu_0$ und $\nu = \nu_r$ zwei neue: $\nu = \nu_0 + \nu_r$ und $\nu = \nu_0 - \nu_r$. In diesem Sinne hat bekanntlich Bjerrum die oft beobachtete „Doppelbande“ gedeutet.

Nach der Quantentheorie, und zwar in der ersten Planckschen

Rotationspektroskopie

zweiatomiges
Molekül



$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

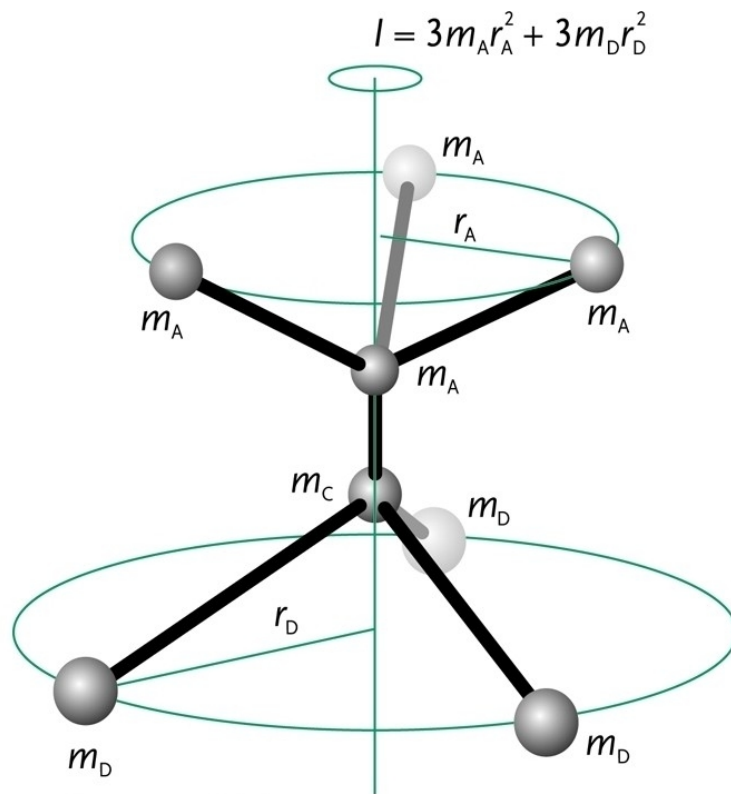
Rotationspektroskopie

Rotationsenergie: $E_r = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$

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

reduzierte Masse: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Das Trägheitsmoment



$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

Sphärische Kreisel

Symmetrische Kreisel

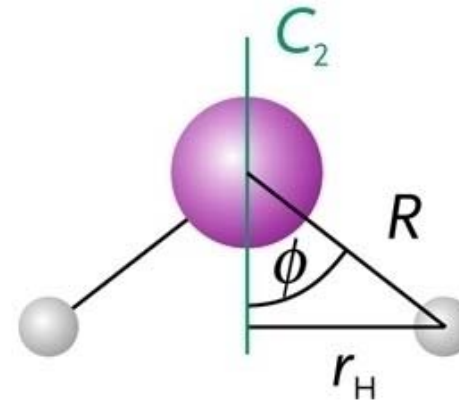
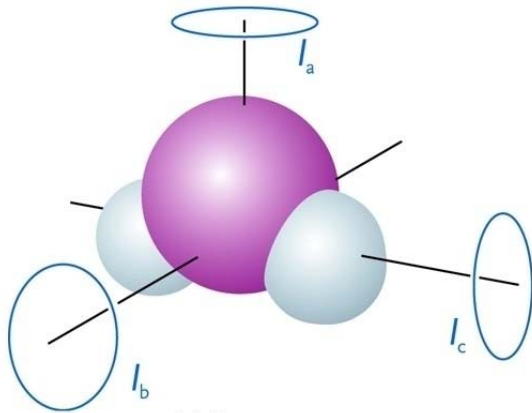
Lineare Kreisel

Asymmetrische Kreisel

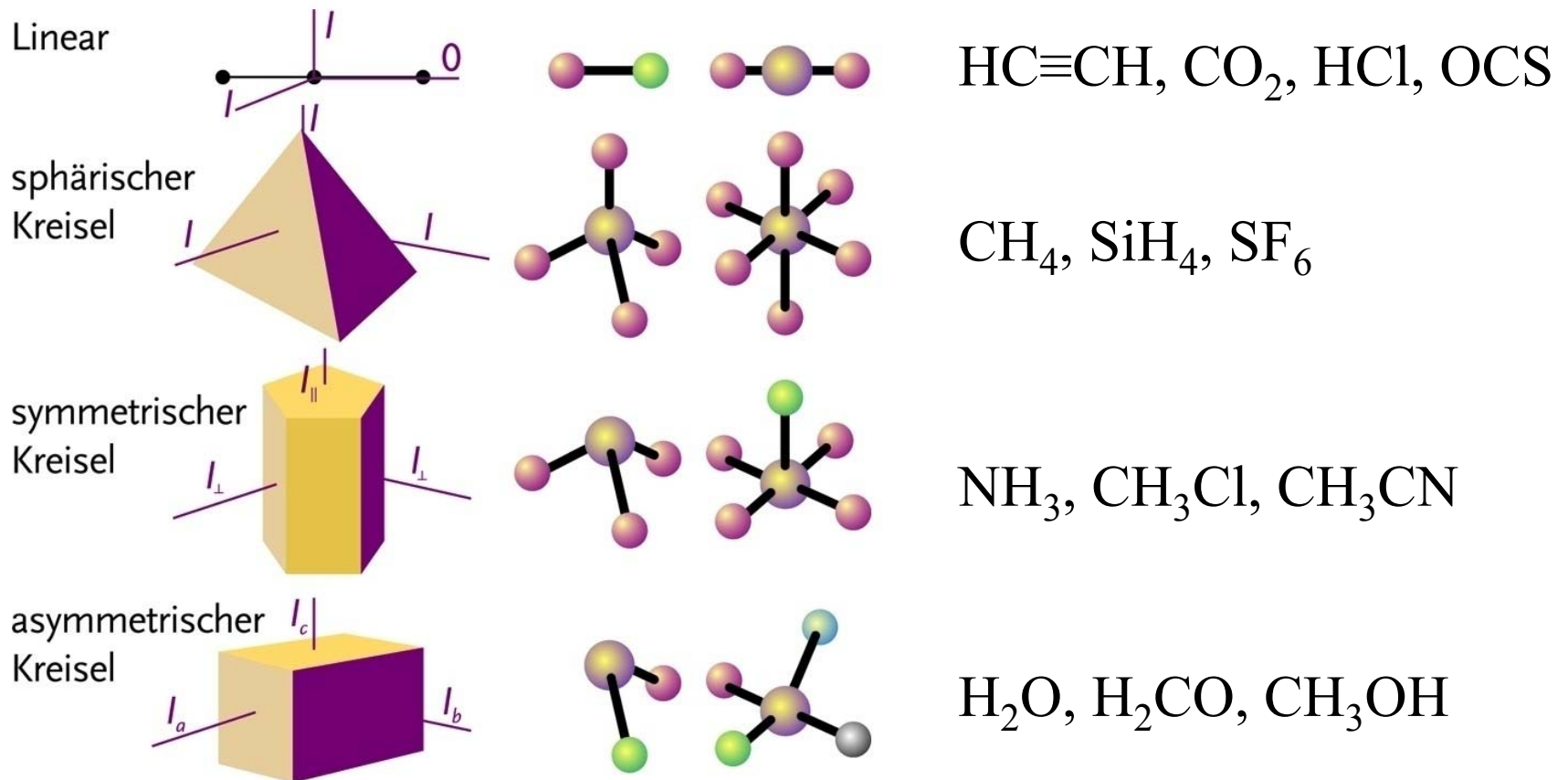
Trägheitsmoment eines Moleküls

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + 0 + m_H r_H^2 = 2m_H r_H^2 \quad I = 2m_H R^2 \sin^2 \phi$$

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



Trägheitsmoment eines Moleküls



Energieniveaus der Rotation

Rotationsenergie: $E = \frac{1}{2} m r_a^2 \omega_a^2 = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2$

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 = \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 = \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} = \frac{J_b^2}{2I_b} = \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Spärischer Kreisel

Rotationsenergie:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} = \frac{J_b^2}{2I_b} = \frac{J_c^2}{2I_c}$$

CH₄, SiH₄, SF₆

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

Rotationsquantenzahl

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

$$E = \frac{J^2}{2I} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \text{ bzw. } B = \frac{\hbar}{4\pi cI}$$

$$E_J = hcB J(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots$$

Spärlicher Kreisel

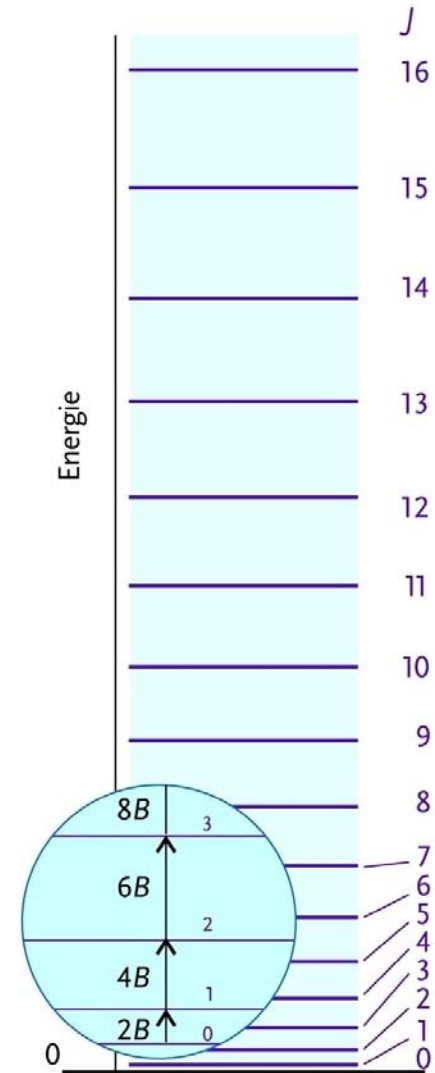
Rotationsenergie: $E_J = hcBJ(J+1)$ mit $J = 0, 1, 2, \dots$

Rotationsterm: $F(J) = BJ(J+1)$

Abstand
Benachbarter
Energieniveaus: $F(J) - F(J-1) = 2BJ$

Rotationskonstante nimmt mit steigendem I ab

CCl_4 : $I = 4.85 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2 \Rightarrow B = 0.0577 \text{ cm}^{-1}$




Linearer Kreisel

HC≡CH, CO₂, HCl, OCS

Rotationsquantenzahl


Rotationsenergie:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$


Termfolge:

$$F(J) = B J(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationskonstante:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad \frac{27,986 \cdot 10^{-40}}{I} \text{ cm}^{-1}$$


Rotationsspektrum

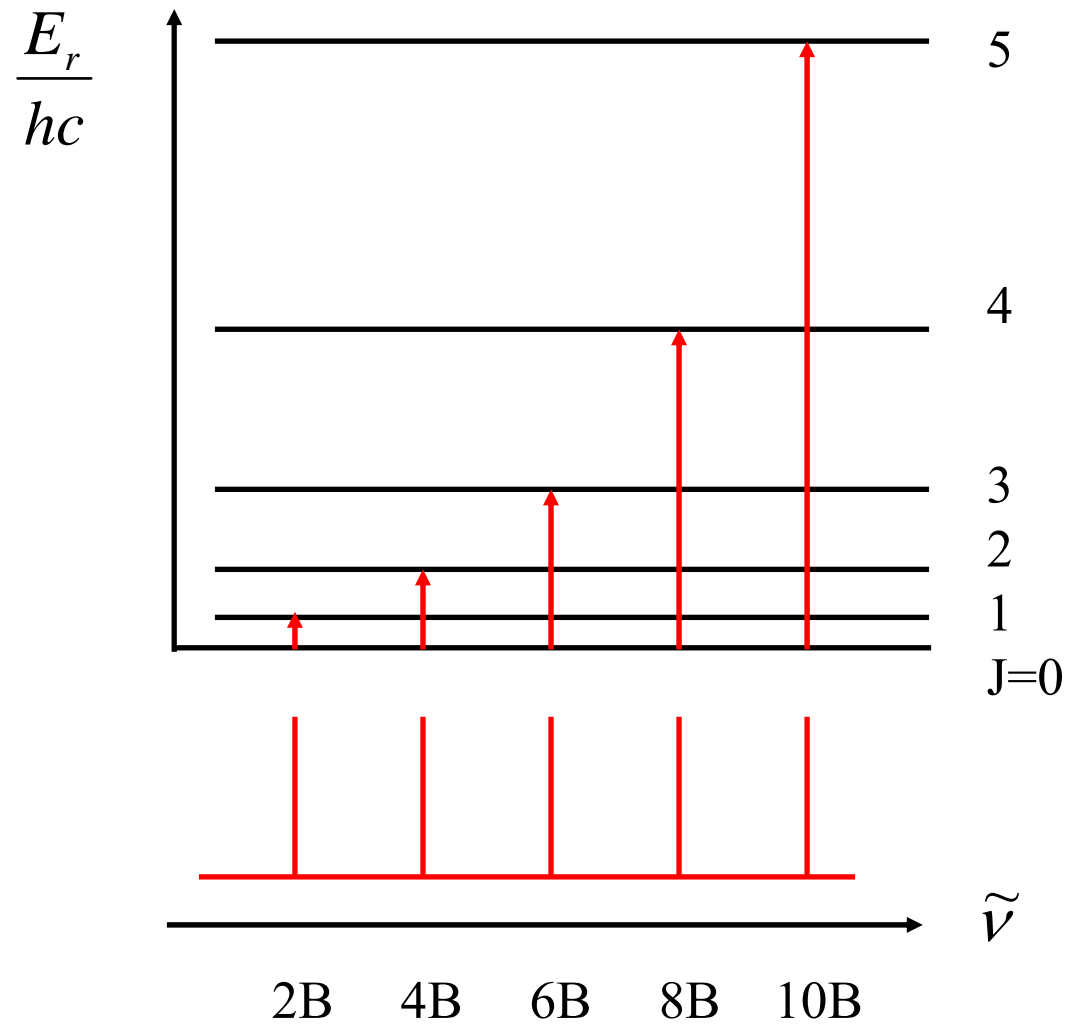
Eingestrahlte Energie: $\tilde{\nu} = F(J') - F(J) = B J'(J'+1) - B J(J+1)$

Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$ oder $J = J'+1$

$$\tilde{\nu} = F(J'+1) - F(J') = B(J'+1)(J'+2) - B J'(J'+1) = 2B(J'+1)$$

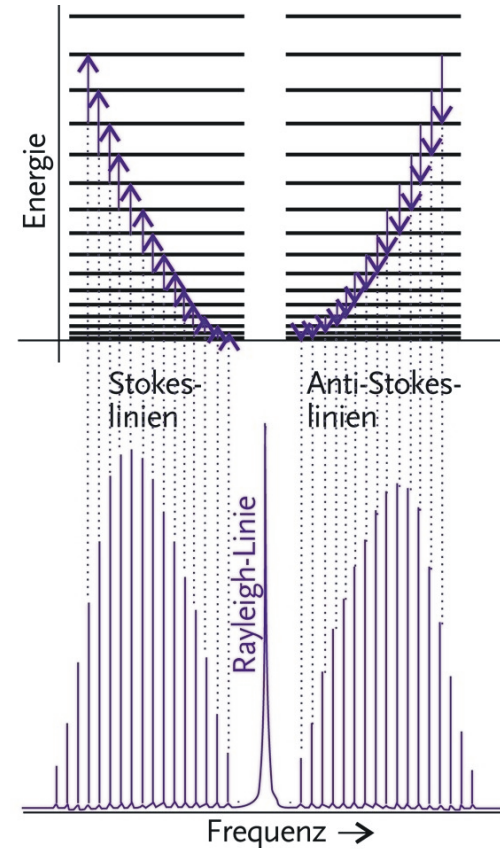
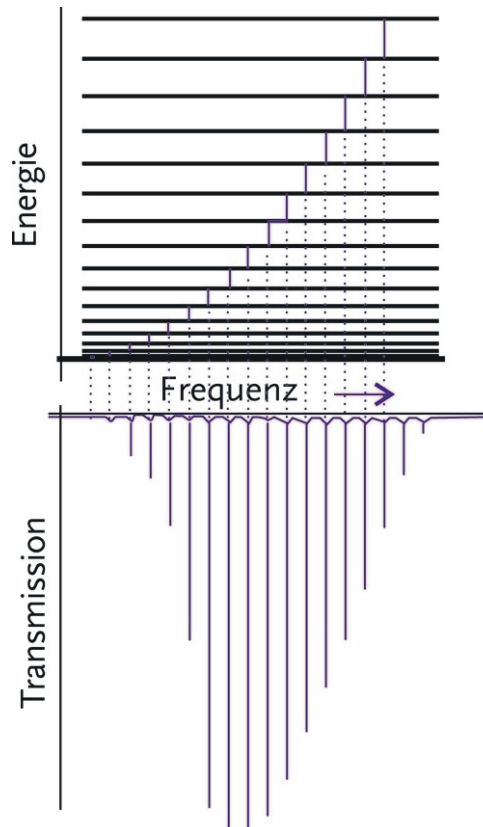
allgemein: $\tilde{\nu} = 2B(J+1)$

Rotationspektroskopie



$$\tilde{\nu} = 2B(J + 1)$$

Rotationsniveaus des linearen Kreisels



Nichtstarrer Rotator

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)$$

größere J-Werte:

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} = B [1 - u J(J + 1)] J(J + 1) \text{ mit } u \ll 1$$

Anwendungen

1. Bestimmung von Bindungsabständen und Bindungswinkeln

$$\tilde{\nu} \sim \frac{1}{l} \sim \frac{1}{r}$$

2. Bestimmung von Dipolmomenten

Stark-Effekt

Methode nach Debye!

Harmonischer Oszillator

Rückstellkraft: $F = -kx$

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

Ansatz: $x = x_0 \sin(2\pi\nu t)$ besser $x = x_0 \cos(2\pi\nu t)$

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

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

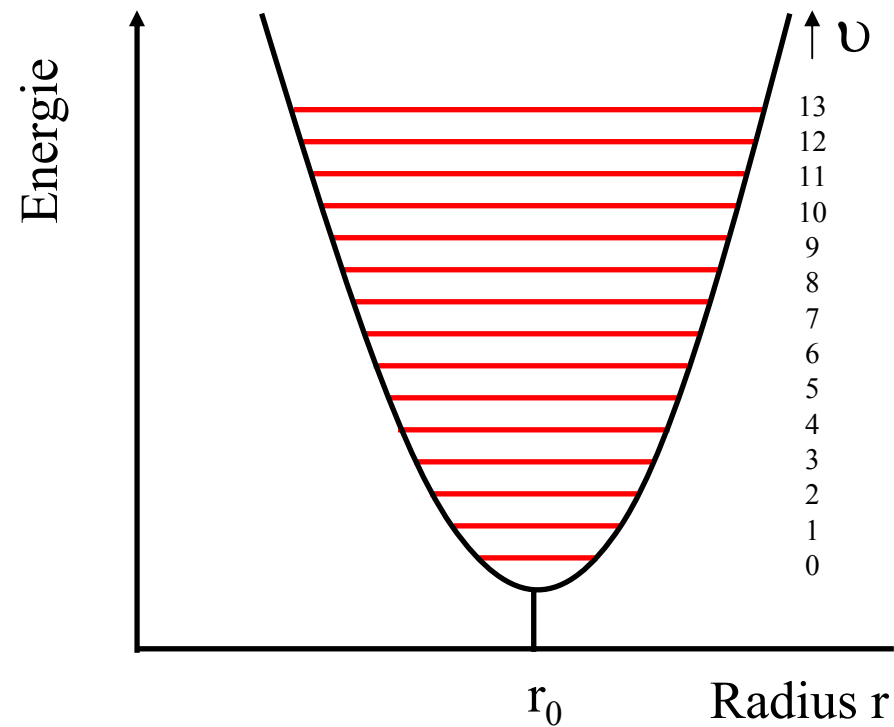
Harmonischer Oszillator

potentielle Energie:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2$$

$$E_{pot} = 2\pi^2 \mu v^2 x^2$$

Grund- und
Oberschwingungen



Harmonischer Oszillator

Energie des
Harmonischen Oszillators: $E(\nu) = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$

Schwingungsterm: $\frac{E(\nu)}{hc} = \frac{\nu}{c} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$

Auswahlregeln: $\tilde{\nu} = F\left(\left[\nu + 1\right] + \frac{1}{2}\right) - F\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$

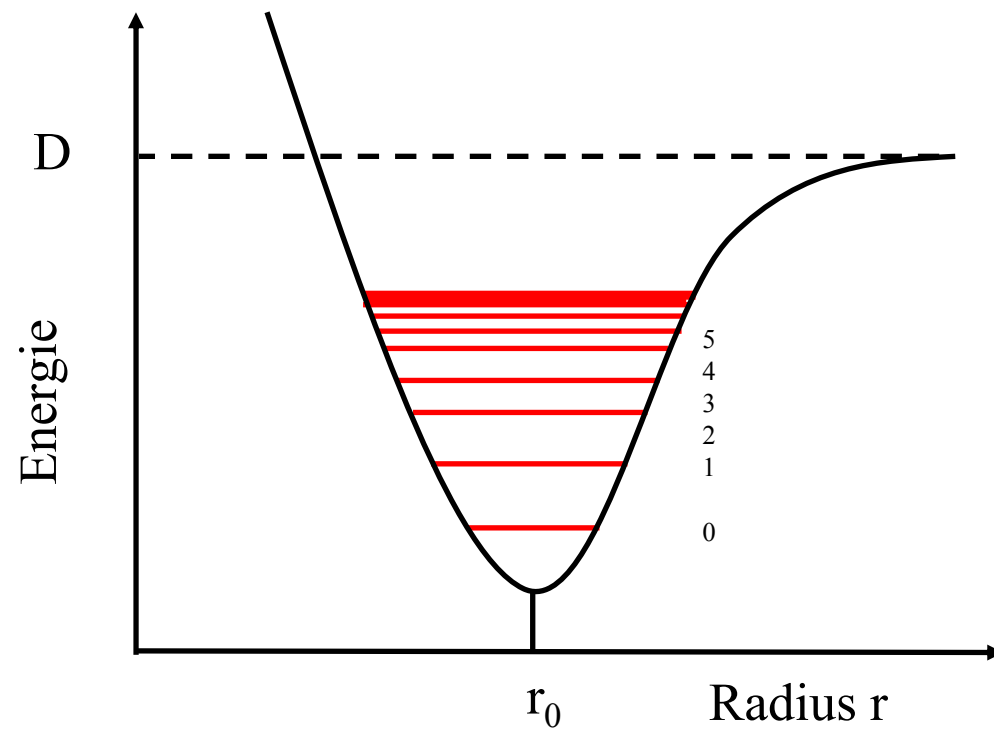
$$\tilde{\nu} = F(\nu + 1) - F(\nu)$$

Anharmonischer Oszillator

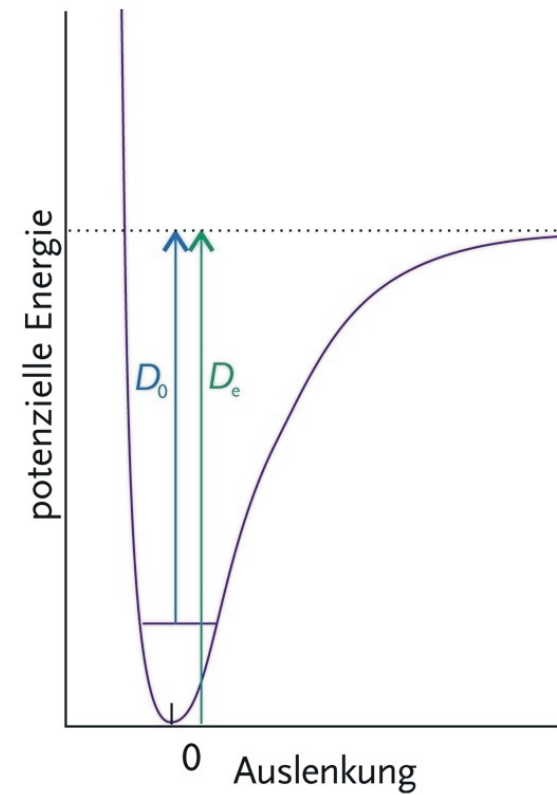
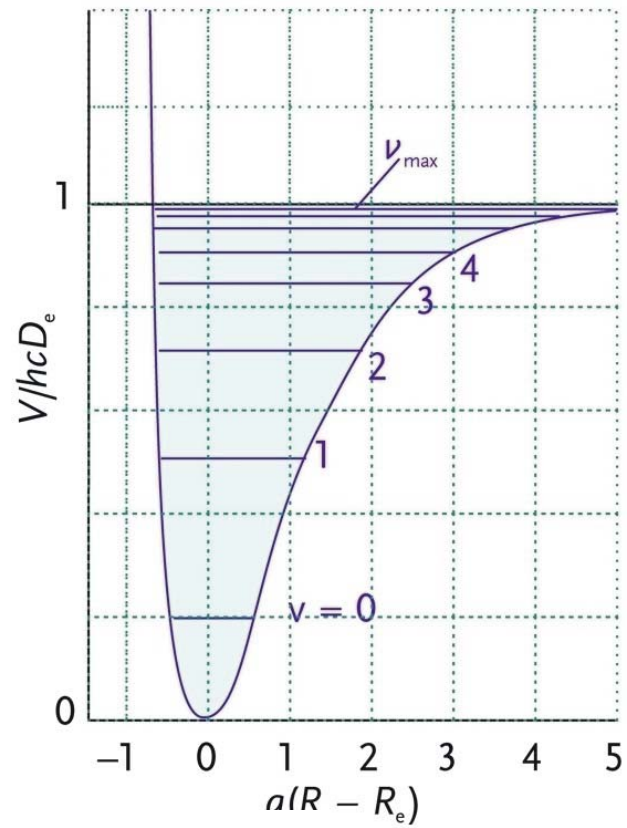
potentielle Energie:
$$E(\nu) = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2\nu^2}{4D} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

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

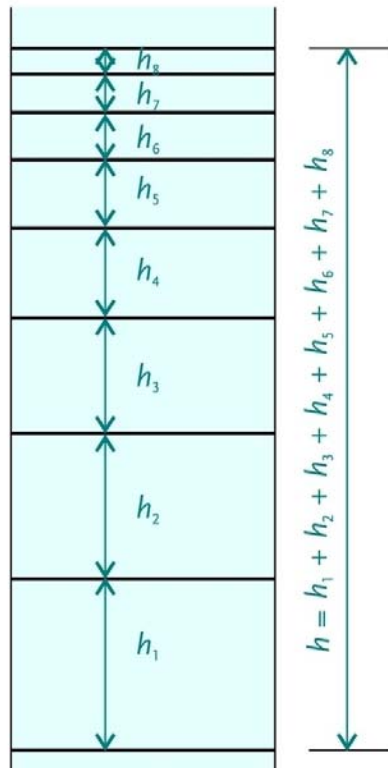
Grund- und
Oberschwingung



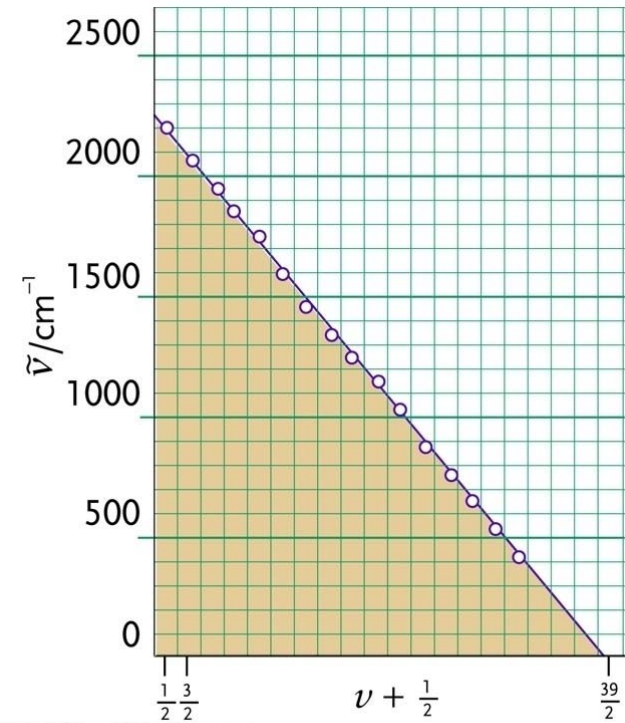
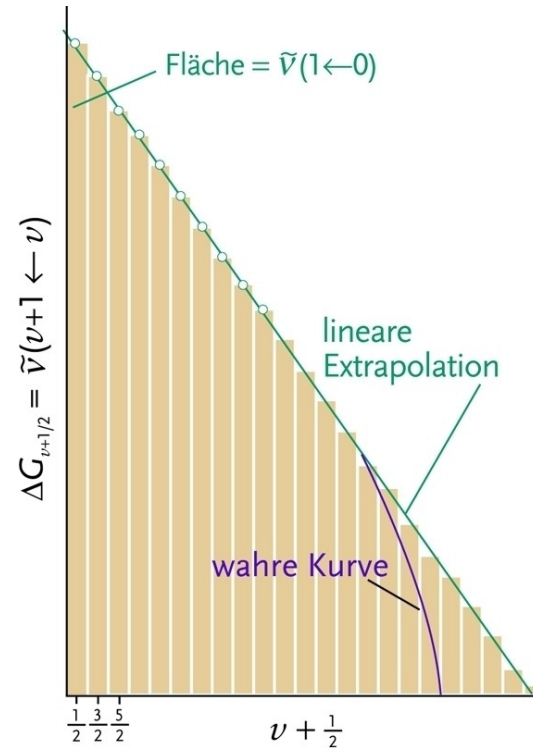
Anharmonischer Oszillator



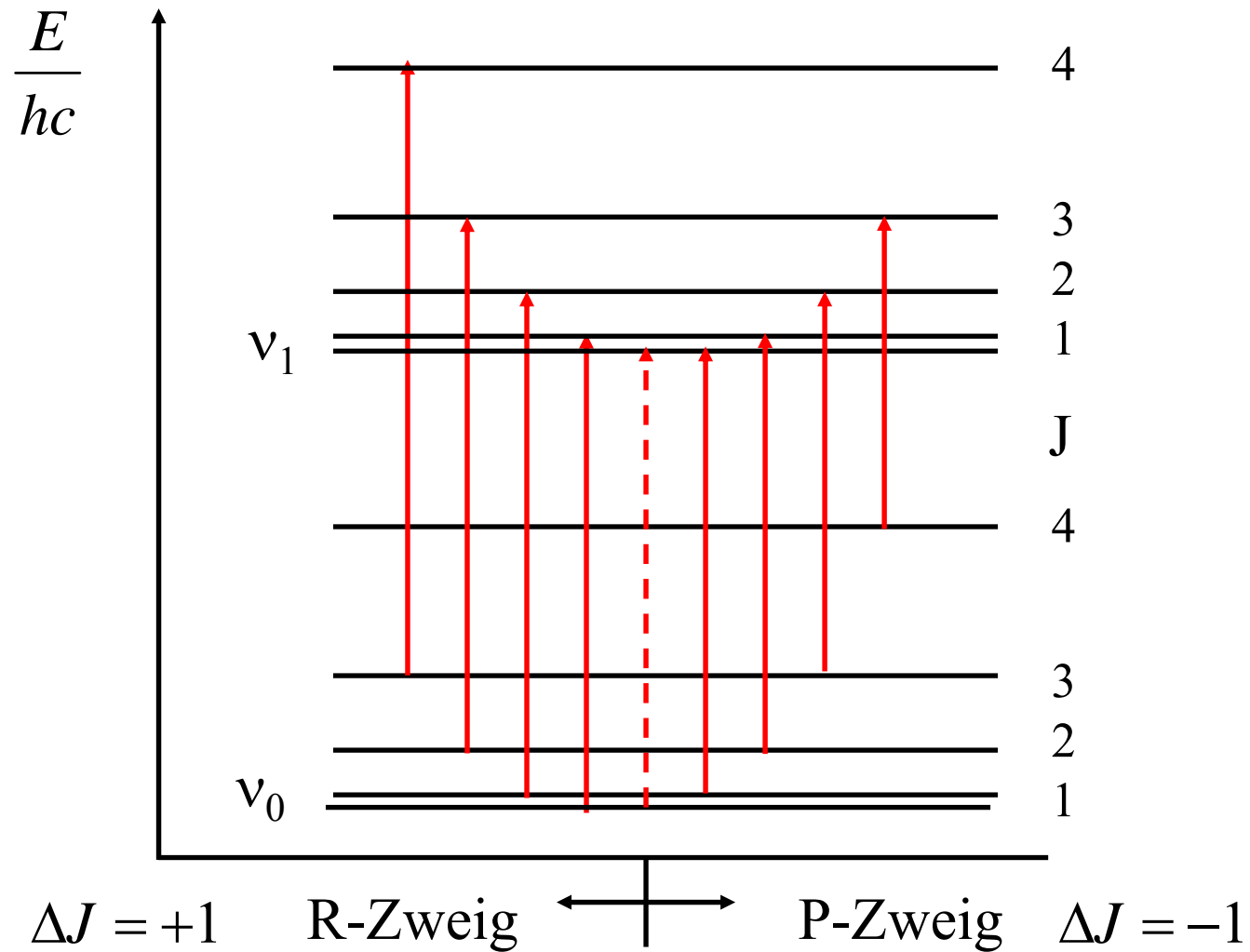
Birge-Sponer-Extrapolation



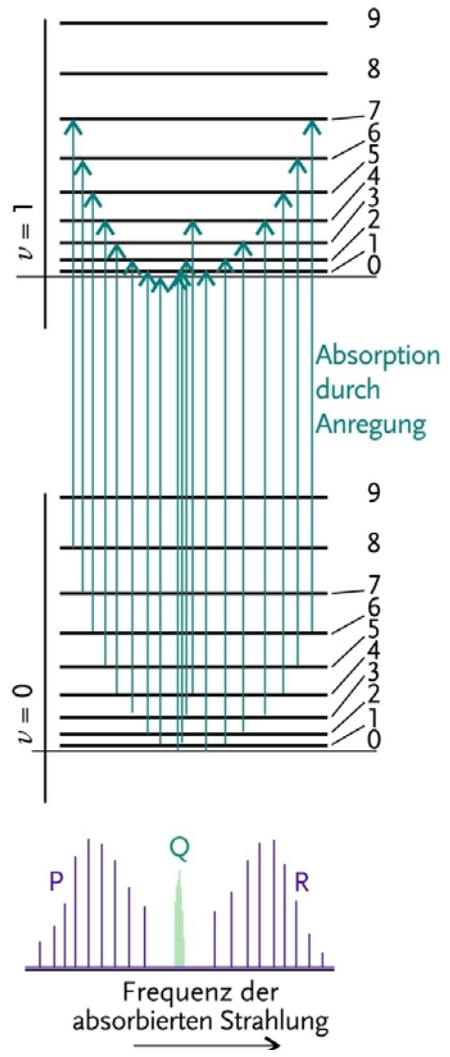
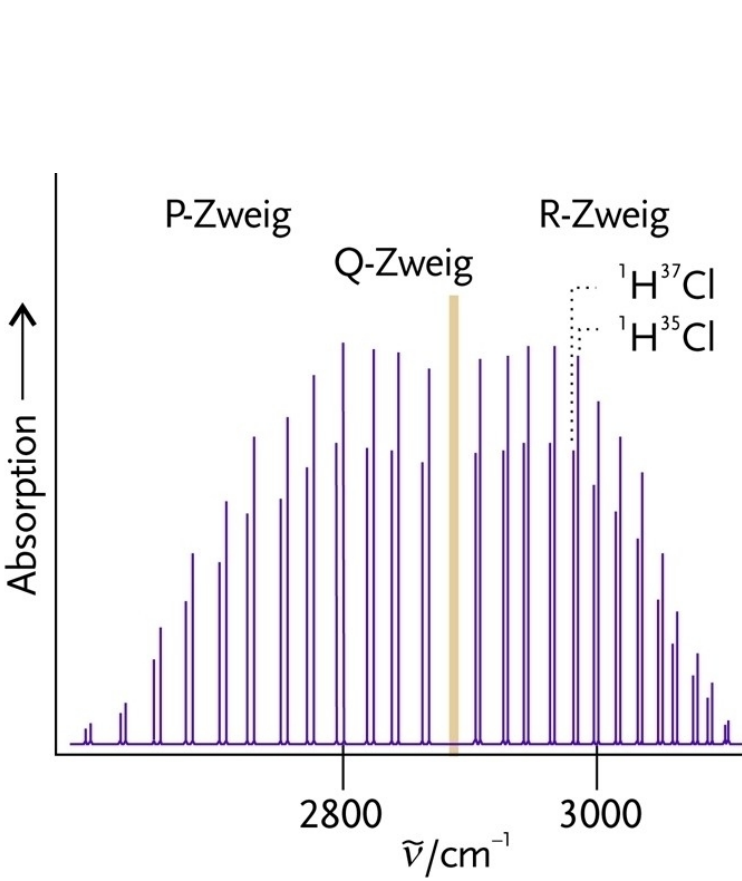
b



Rotationsschwingungs-Spektrum



Rotationsschwingungs-Spektrum



Rotationsschwingungs-Spektrum

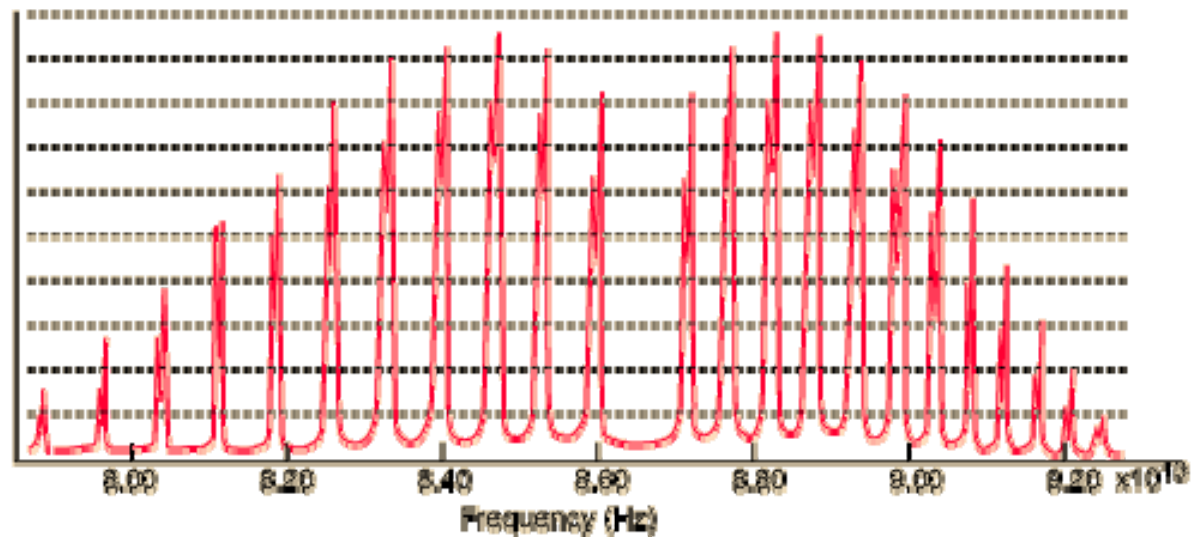
Übergänge: $\tilde{\nu} = F(\nu + 1) - F(\nu) \pm [F(J + 1) - F(J)]$

HCl

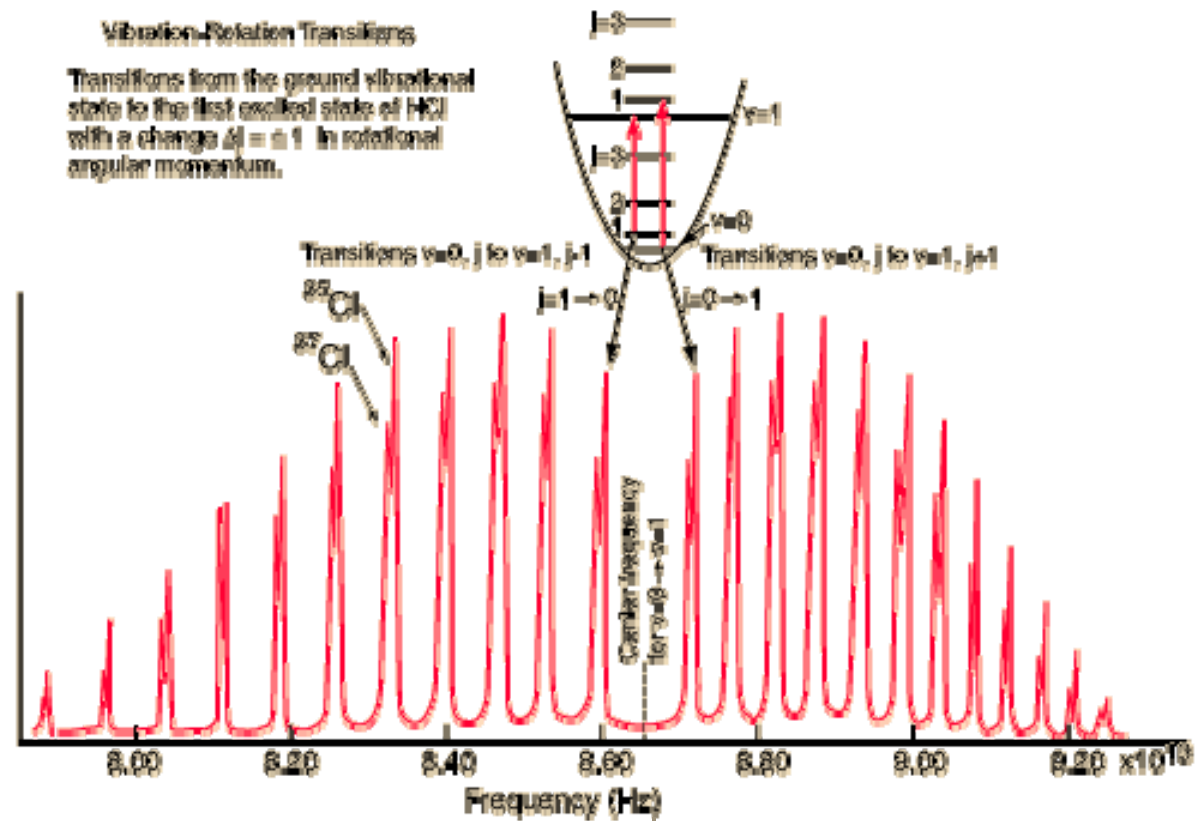
P-Zweig

Q-Zweig

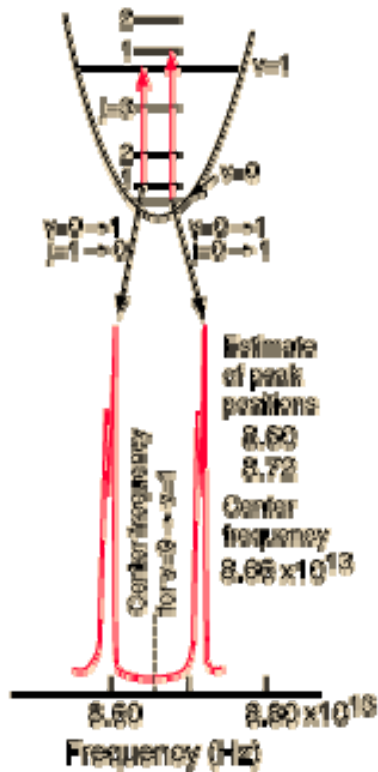
R-Zweig



Rotationsschwingungs-Spektrum



Bestimmung der Kraftkonstanten



$$h\omega = h\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{where the reduced mass } \mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$$

$$\mu = \frac{(1.0078)(34.9688)}{1.0078 + 34.9688} = .9796 \text{ amu}$$

$$2\pi(8.66 \times 10^{13} \text{ Hz}) = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

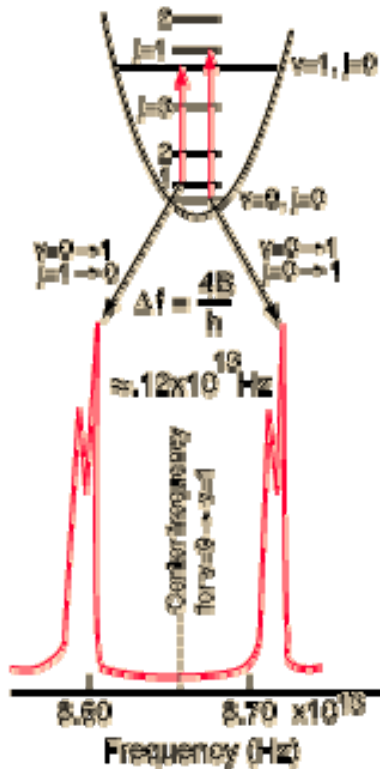
$$k = [2\pi(8.66 \times 10^{13} \text{ Hz})]^2 (.9796 \text{ amu})(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg / amu})$$

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

Bestimmung der Kraftkonstanten

Molekül	Frequenzen $\times 10^{13}$ Hz	Kraftkonstanten N/m
HF	8.72	970
HCl	8.66	481
HBr	7.68	410
HI	6.69	320
CO	6.42	1860
NO	5.63	1530

Bestimmung des Bindungsabstandes



$$K.E. = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{J^2}{2I} = \frac{J^2}{2\mu r^2} \quad \text{where } \mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$$

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta E_j = \frac{2\hbar^2}{2I} \quad 2\Delta E_j = 2 \left[\frac{2\hbar^2}{2I} \right] = h(12 \times 10^{13} \text{ Hz})$$

$$I = \mu r^2 = \frac{2\hbar^2}{h(12 \times 10^{13} \text{ Hz})}$$

$$r^2 = \frac{1.06 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(9796 \text{ amu})(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg / amu})\pi(12 \times 10^{13} \text{ Hz})}$$

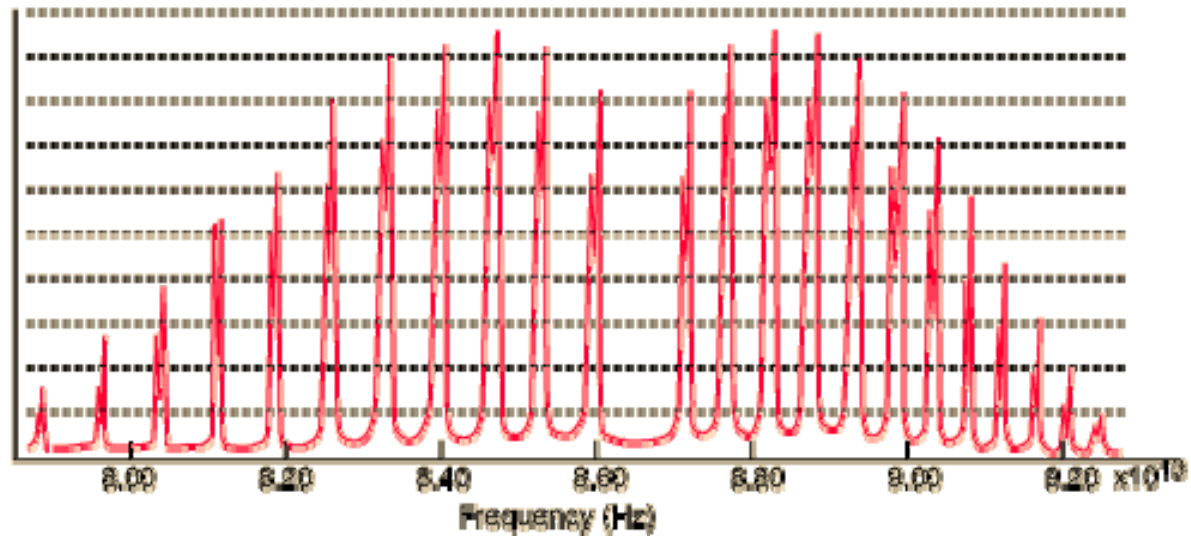
$$r \approx .13 \text{ nm}$$

Bestimmung des Bindungsabstandes

cm^{-1}	J->J+1	R(nm)
83.03	3-4	.1288
103.73	4-5	.1288
124.3	5-6	.1289
145.03	6-7	.1289
165.51	7-8	.1290
185.86	8-9	.1291
206.38	9-10	.1292
226.5	10-11	.1293

Peakintensität

Boltzmann-Faktor: $\eta(E_j) = (2j+1)e^{-j(j+1)B/kT}$ where $B = \frac{h^2}{2I}$



Peakintensität

$$\frac{d\eta}{dj} = [-(2j+1)(j+1+j)B/kT + 2]e^{-j(j+1)B/kT} = 0$$

$$2j+1 = \sqrt{\frac{2kT}{B}} = \sqrt{\frac{2kT}{\hbar^2 / 2I}}$$

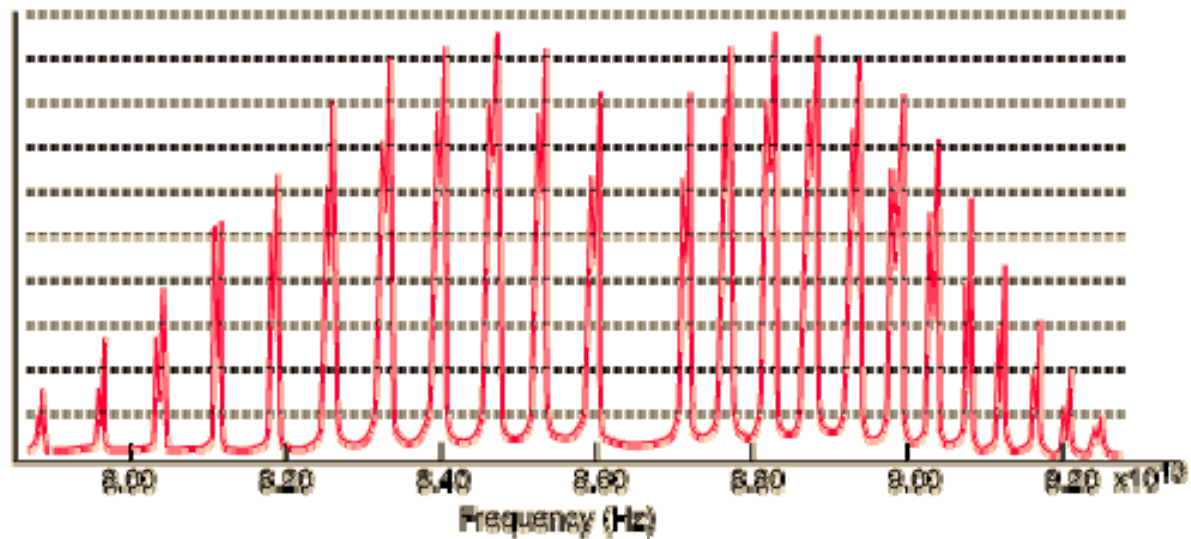
$$j_{\max} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{4kT\mu r^2}{\hbar^2}} - 1 \right] \quad \text{where } kT = .0259\text{eV at } T = 300\text{K}$$

$$j_{\max} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{4(.0259)(1.6 \times 10^{-19})(.9796)(1.66 \times 10^{-27})(.13 \times 10^{-8})^2}{(1.05 \times 10^{-34})^2}} - 1 \right]$$

$$j_{\max} = 2.7$$

Peakintensität

j=2 und 3



Relative Peakintensitäten

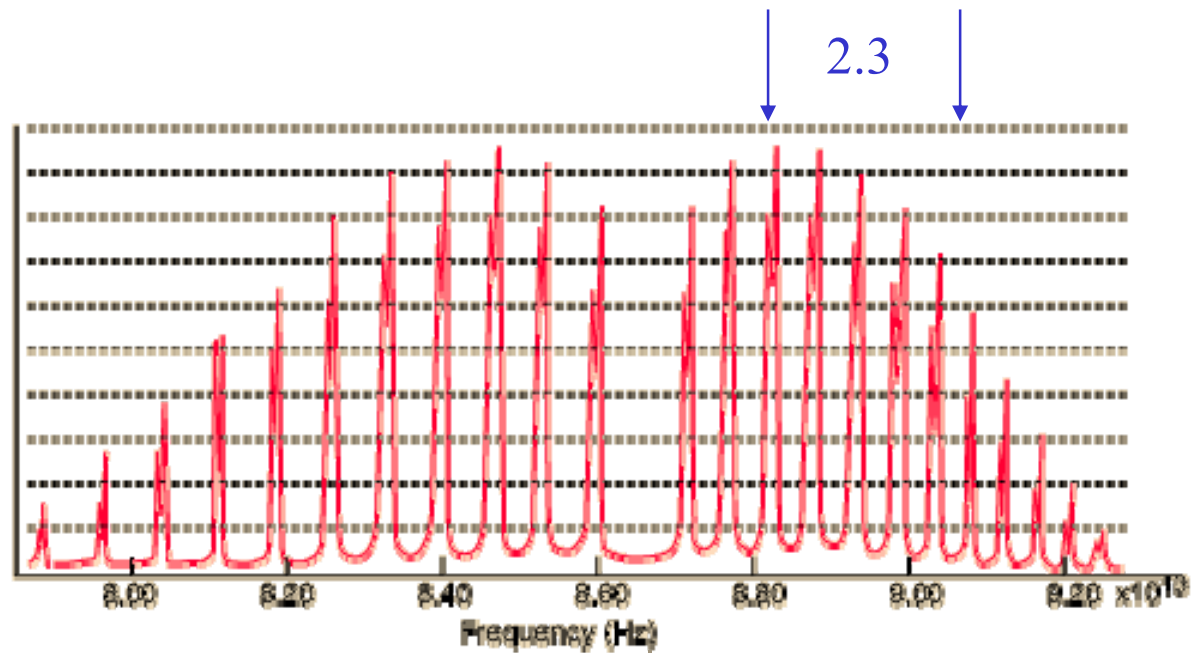
Besetzung der höheren Schwingungszustände bei Raumtemperatur sehr niedrig:

$$kT = .0259\text{eV at } T = 300\text{K}$$
$$\Delta E = h(8.66 \times 10^{13}\text{Hz}) = 0.359\text{eV}$$
$$e^{-\Delta E/kT} = e^{-0.359/0.0259} = 9.3 \times 10^{-7}$$

Vergleich $j=3, v=0$ und $j=8, v=0$:

$$\frac{\eta(j=3)}{\eta(j=8)} = \frac{(7)e^{-12B/kT}}{(17)e^{-72B/kT}}$$
$$\frac{\eta(j=3)}{\eta(j=8)} = 8.8$$

Relative Peakintensitäten



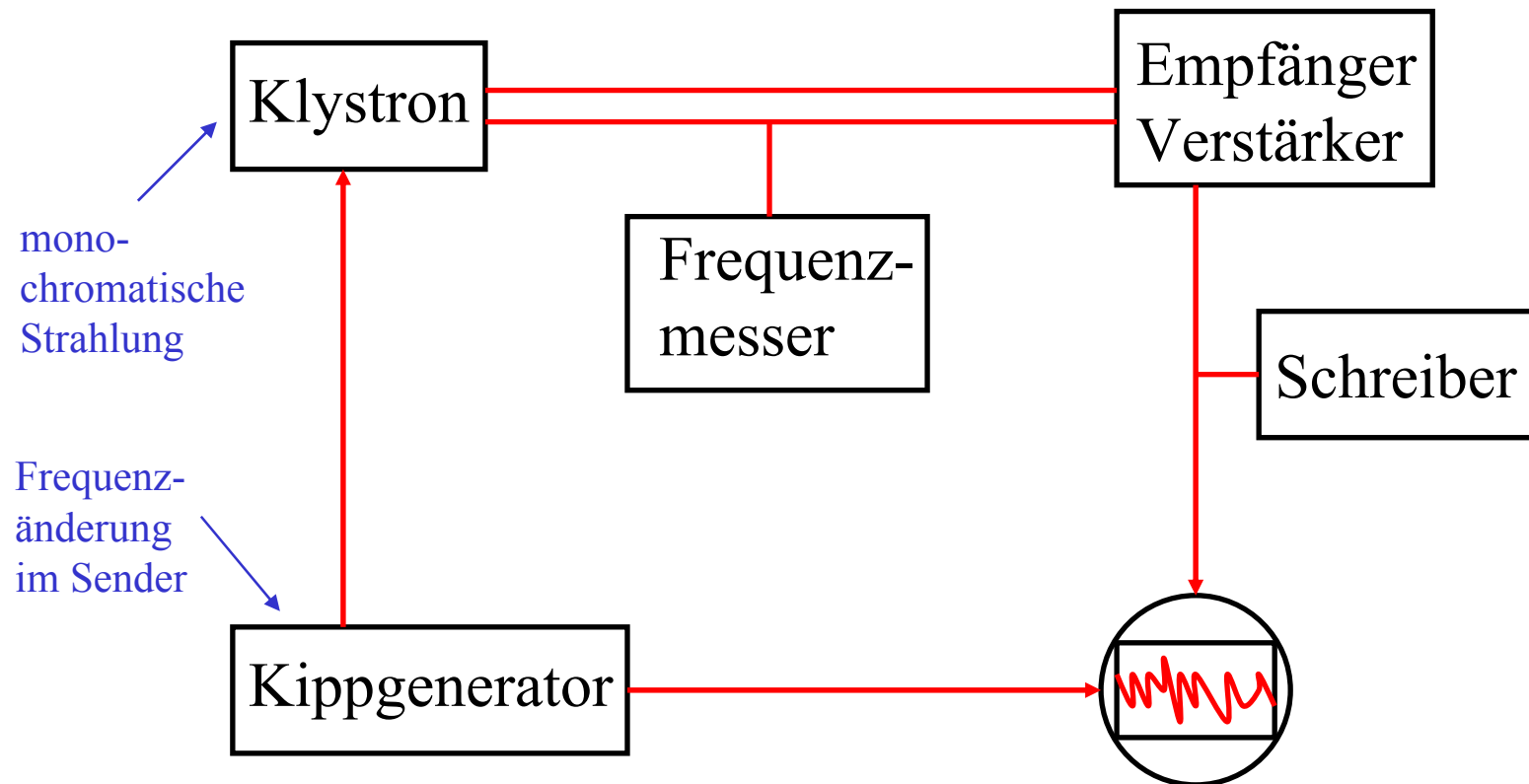
$$\frac{\eta(j=3)}{\eta(j=8)} = \frac{(7)e^{-12B/kT}}{(17)e^{-72B/kT}}$$

Cl-35 und Cl-37:

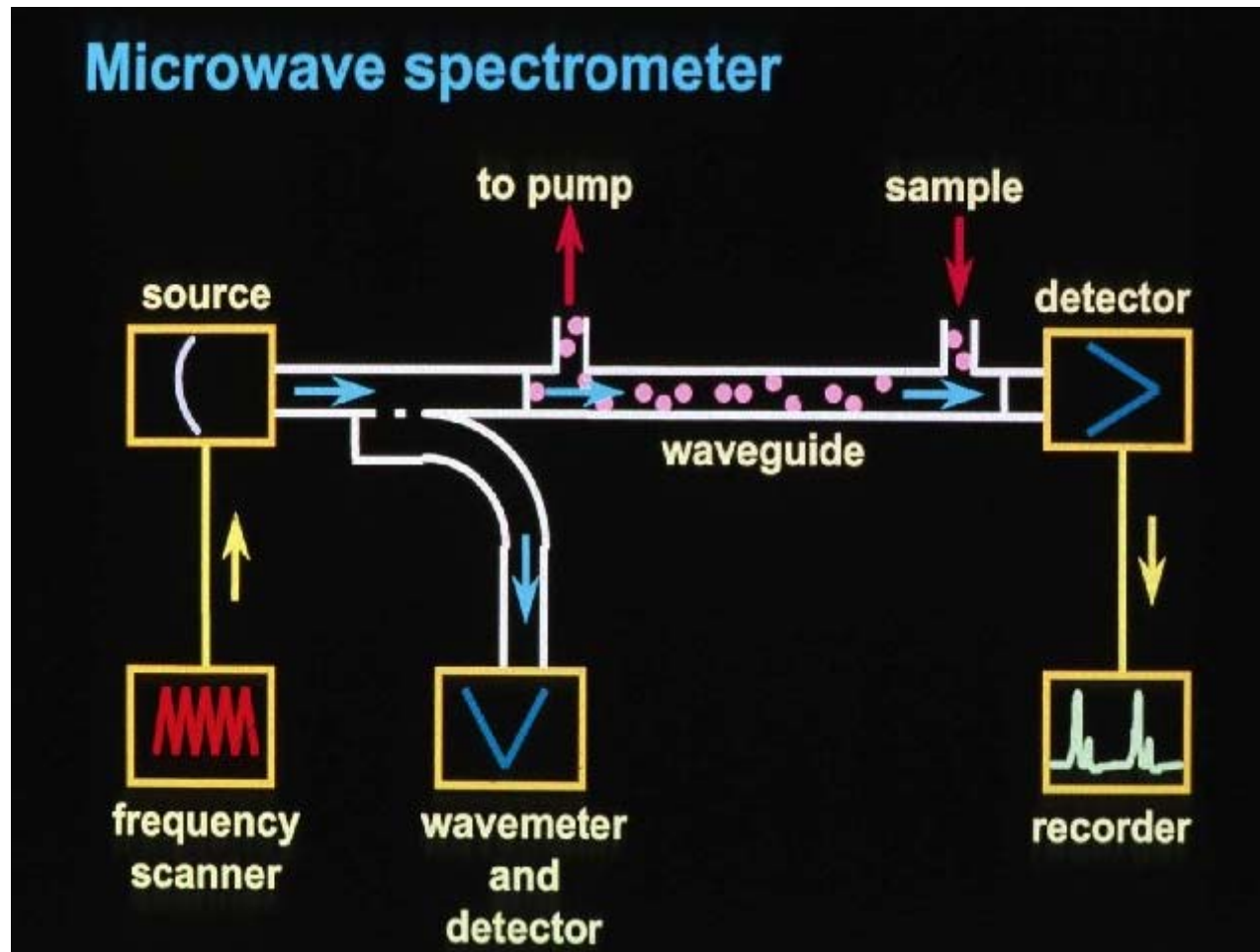
$$\frac{\eta(j=3)}{\eta(j=8)} = 8.8$$

3:1 und 1.3

Mikrowellenspektrometer



Mikrowellenspektrometer



Beispiel 1

[Internal dynamics in organometallic molecules: Rotational spectrum of \(CH₃\)₃GeCl](#)

Melanie Schnell and Jens-Uwe Grabow, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 2225

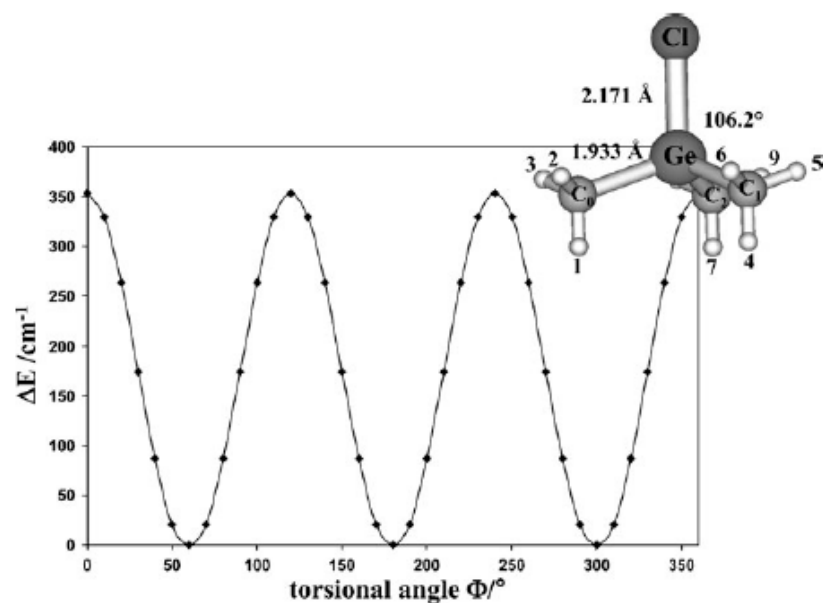


Fig. 1 The equilibrium structure (MP2/cc-pVTZ), labelling of the identical nuclei of (CH₃)₃GeCl and calculated barrier to internal rotation of one top, keeping the other two fixed (B3LYP/6-311G**). The configuration shown corresponds to framework 1 in the high barrier torsion-rotation formalism described in section 4.2.

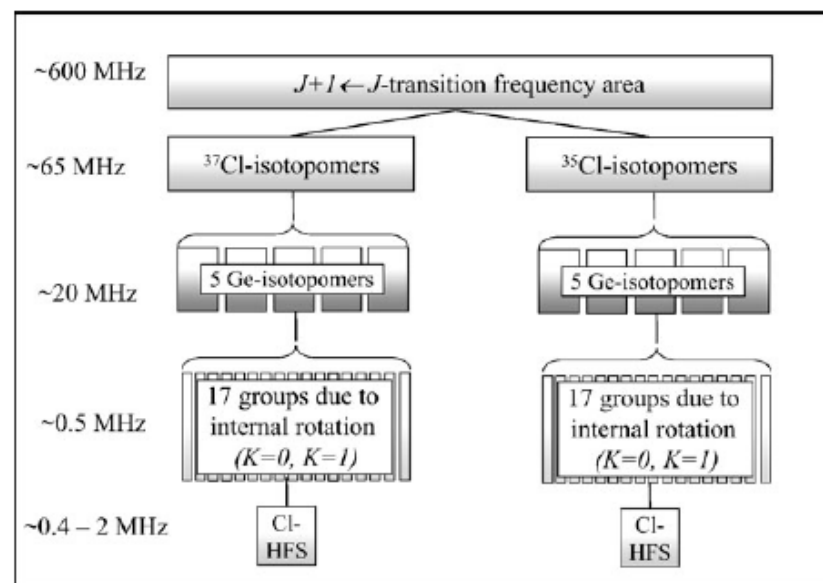


Fig. 2 Schematic diagram of the rotational spectrum of (CH₃)₃GeCl. One $J + 1 \leftarrow J$ rotational transition is divided into several subgroups because of Cl- and Ge-isotopologues, internal rotation of the three equivalent CH₃ groups and Cl hyperfine structure, as discussed in the text. The magnitude of the separations between the groups is given for the example of the $J + 1 \leftarrow J = 5 \leftarrow 4$ transition.

Beispiel 2

