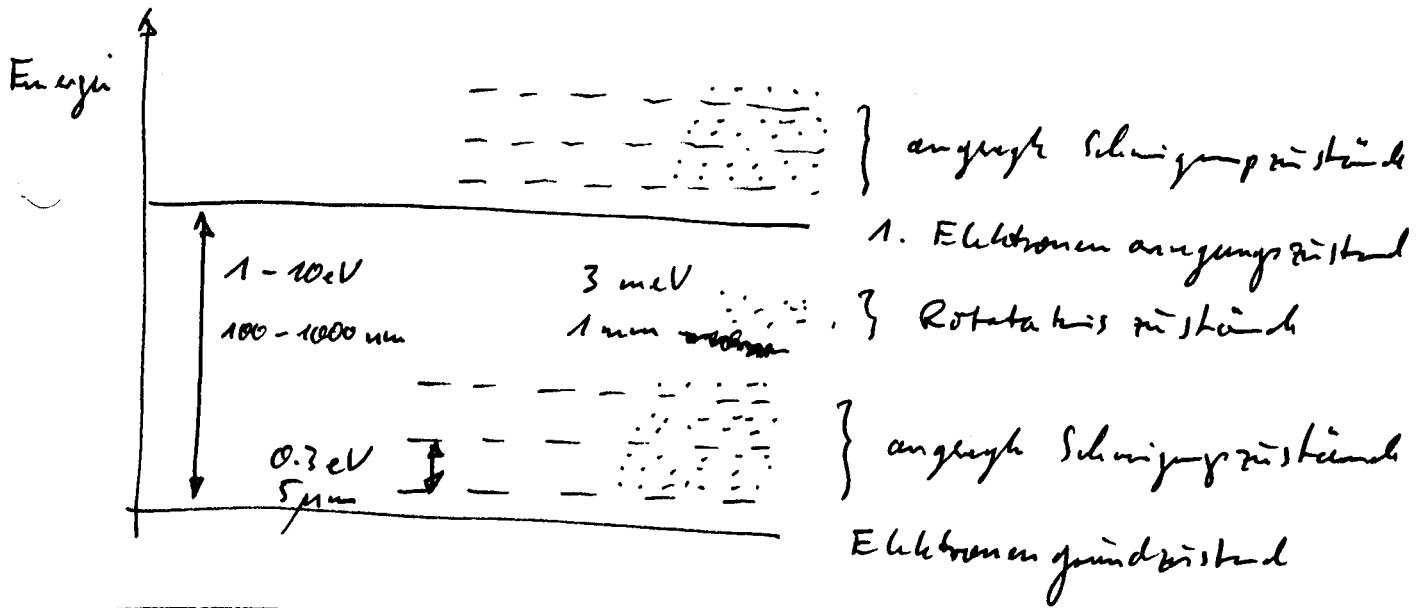


Grundlagen der Spektroskopie

- Vibrationen einzelner Bindungen
- Rotationen des gesamten Moleküls
- Änderung der Elektronenverteilung im Molekül
→ Photochemie, Brüche von chemischen Bindungen



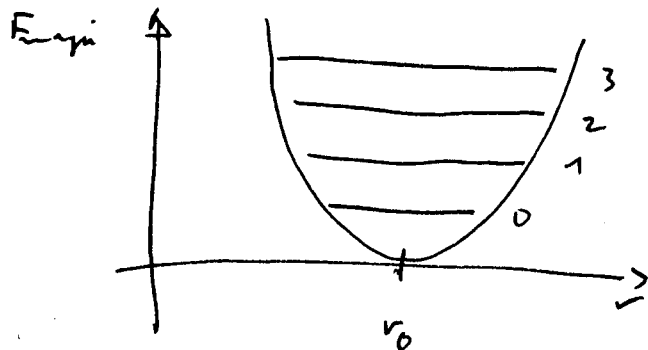
$$E [\text{eV}] = \frac{1240}{\lambda [\text{nm}]} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda [\text{nm}] = \frac{1240}{E [\text{eV}]}$$

Wellenzahl: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} [\text{cm}^{-1}] \quad 1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

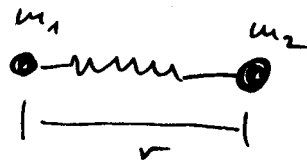
Z.B. $2,5 \mu\text{m} = 4000 \text{ cm}^{-1}$

Rotationszustände $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$

Vibrationsenergie:



Σ -atomige Molekül

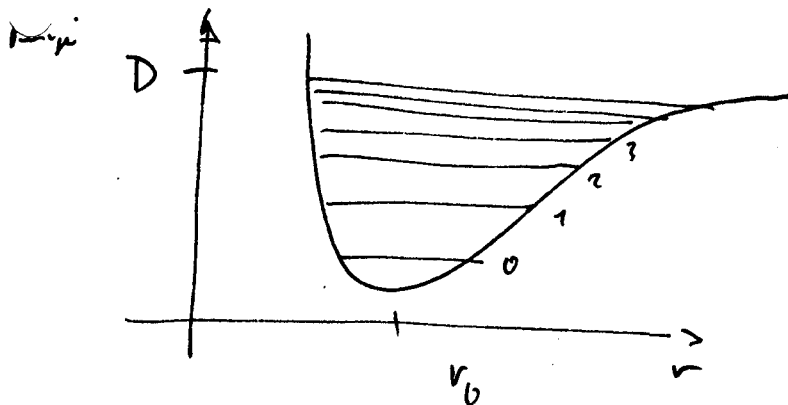


$$\nu_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

$$E = h \nu_{\text{vib}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v = Vibrationsquantenzahl

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



D : Dissoziationsenergie

$$E = h \cdot \nu_{\text{vib}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu_{\text{vib}}^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Auswahlregeln: $\Delta v = \pm 1$

aber Overtöne $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

Rotationsenergie



$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$
$$I = \sum m_i r_i^2$$

$$\left. \begin{array}{l} m_1 = m_2 \\ m_1 \approx m_2 \\ \text{starr Rotator} \end{array} \right\}$$

keine Dipolmoment
→ keine Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad ; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

Vibrations- Rotationsübergänge

Bei einer guten Näherung sind die vibronischen Rotationsübergänge:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elek.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot}}$$

Bild HCl - aus Fein-Layern Ritts

$$E_{rot} = hcB \cdot j(j+1)$$

Erstlingszelle:

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\Delta E = hcB [j'(j'+1) - j(j+1)]$$

$$\text{mit } \Delta j = \pm 1$$

$$\Downarrow \Delta E = hcB \cdot 2(j+1) \quad (j=0,1,2)$$

→

Energie wachst quadratisch
Abstand immer $2Bhc$

$$\frac{N_B}{N_A} = (2j+1) e^{-\Delta E/kT}$$

Rotations-Vibrationsübergänge

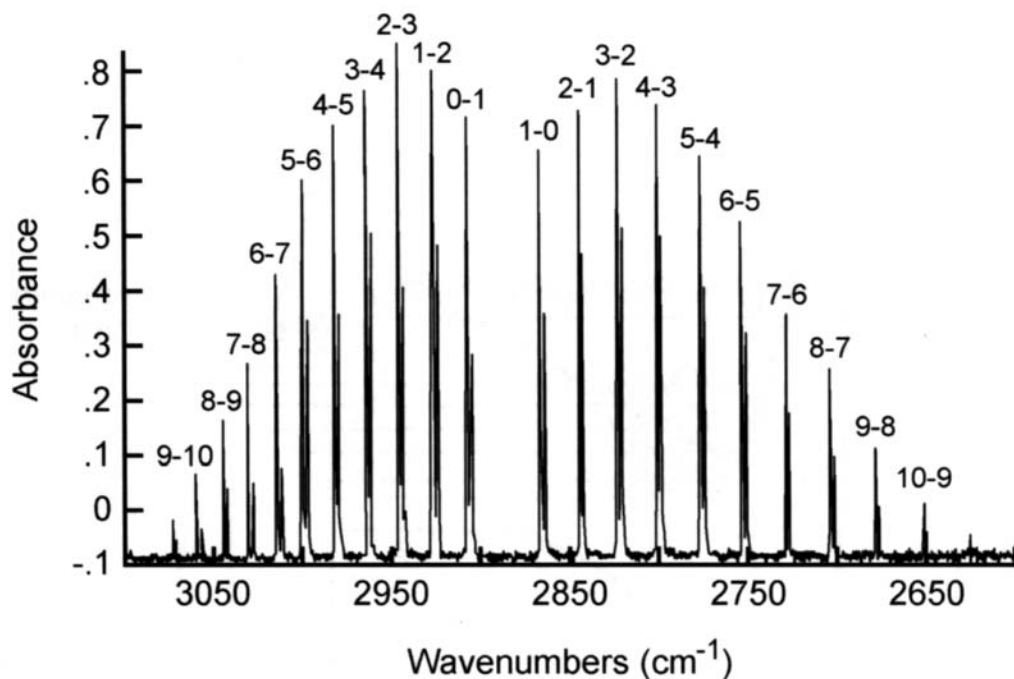
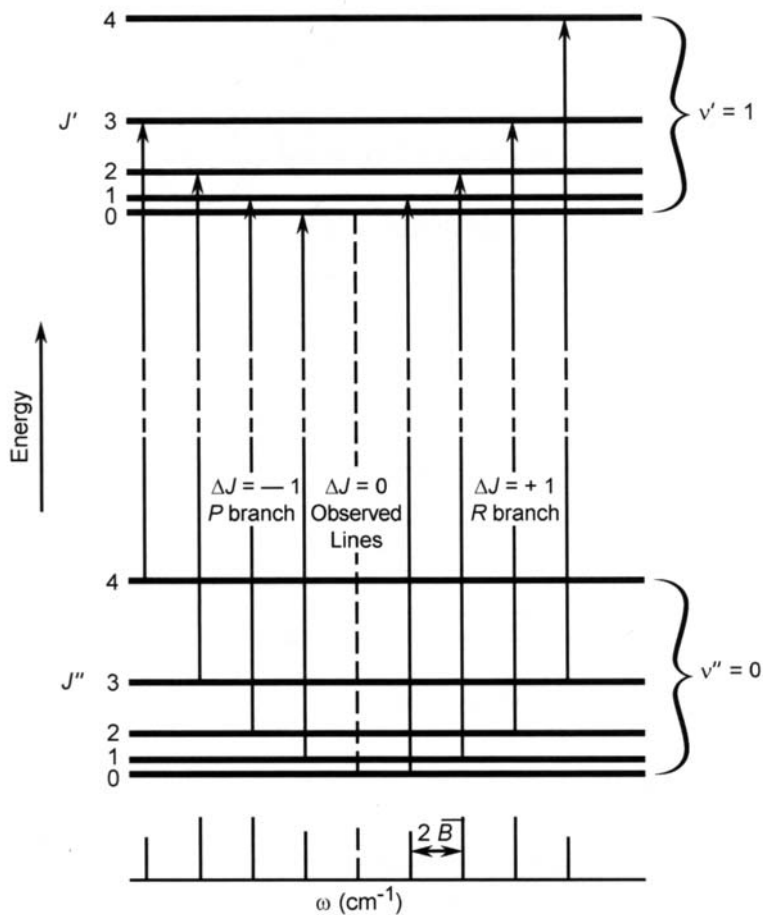


FIGURE 3.4 Vibration-rotation spectrum of 0.18 Torr HCl at room temperature using a path length of 19.2 m. Resolution is 0.25 cm^{-1} . The rotational transitions are shown as (initial J , final J) (from B. J. Finlayson-Pitts and S. N. Johnson, unpublished data).