

VL 24

VL 22

22.1. Homonukleare Moleküle

VL 23

23.1. Heteronukleare Moleküle

VL 24

24.1. Molekülschwingungen

Zum Mitnehmen

**Moleküle: Rotation und Schwingungen
quantisiert und charakteristisch für jedes Molekül**

Vibrations-Übergänge im Infrarotbereich

Rotations-Übergänge im Mikrowellenbereich
(Rotation leichter als Vibration, da weniger Energie notwendig)

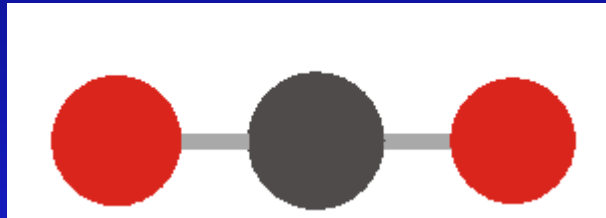
**Jedoch Drehimpulserhaltung bevorzugt gleichzeitige
Änderung von Vibrations-und Rotationsniveau**

Raman-Absorption durch induzierte Dipole

IR-Absorption durch permanente Dipole

Molekülschwingungen

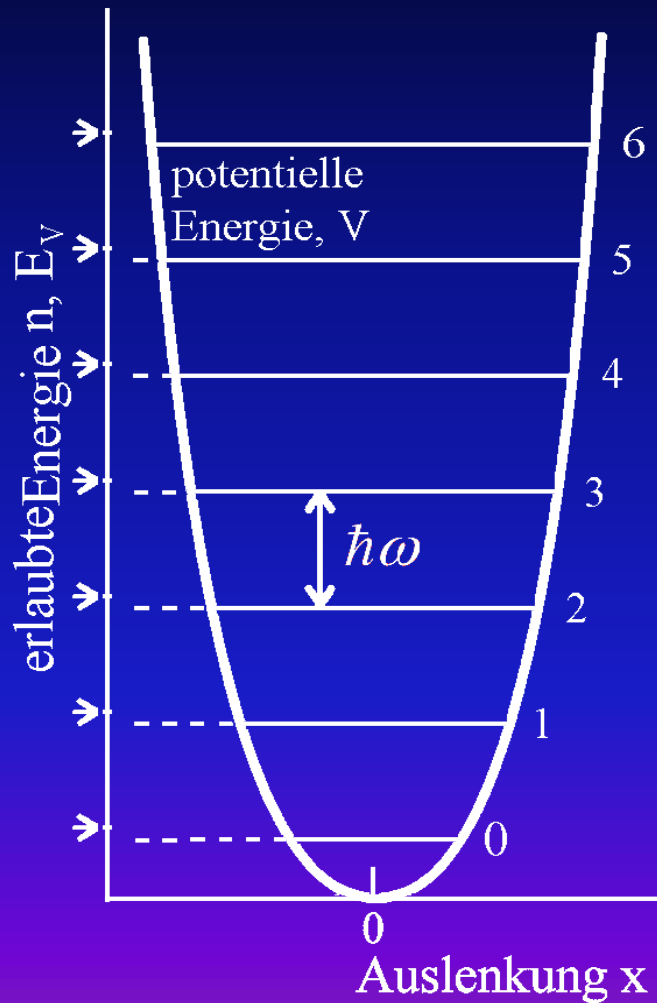
Moleküle schwingen, da die Atome nicht starr sondern elastisch, vergleichbar mit Federn in der Mechanik, miteinander verbunden sind.



Wie in der Mechanik gilt auch hier das Hookesche Gesetz:

$$F = -k \cdot x$$

Energieeigenwerte und Schwingungsterme



Man erhält äquidistante
und diskrete
Schwingungsniveaus,
jeweils im Abstand

$$\hbar\omega$$

Anharmonische Schwingungen: bei starken Anregungen nicht-lineare Kräfte

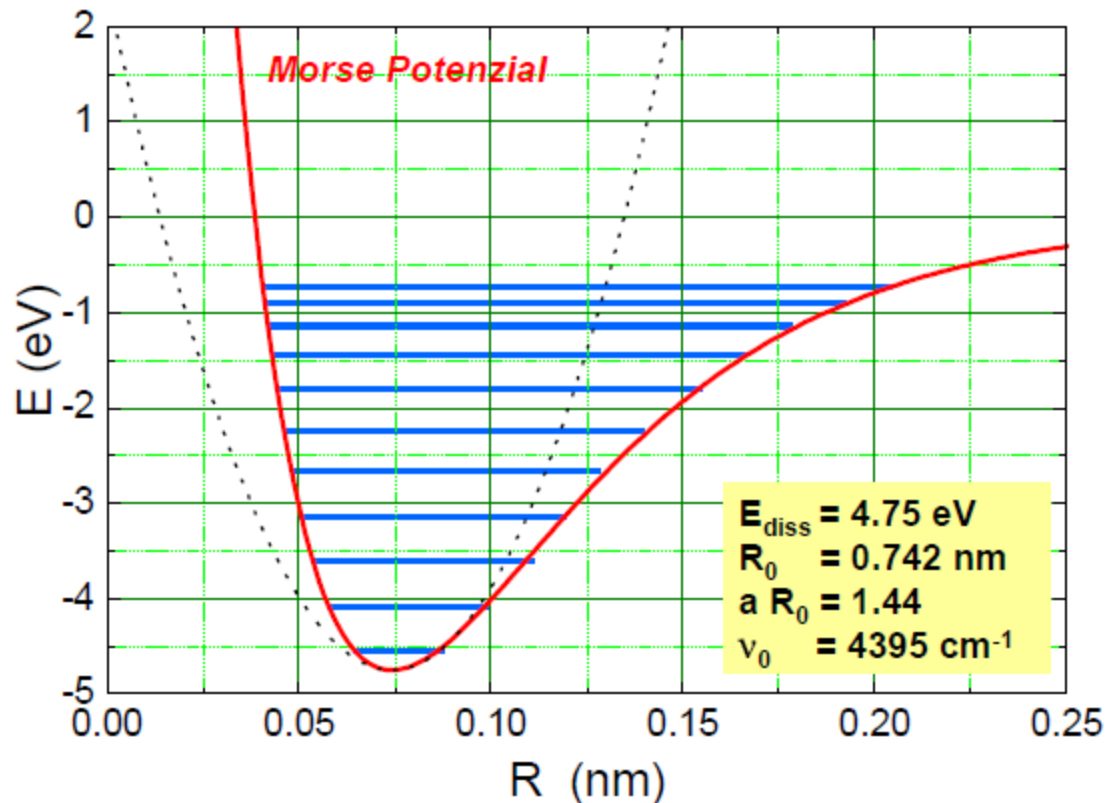
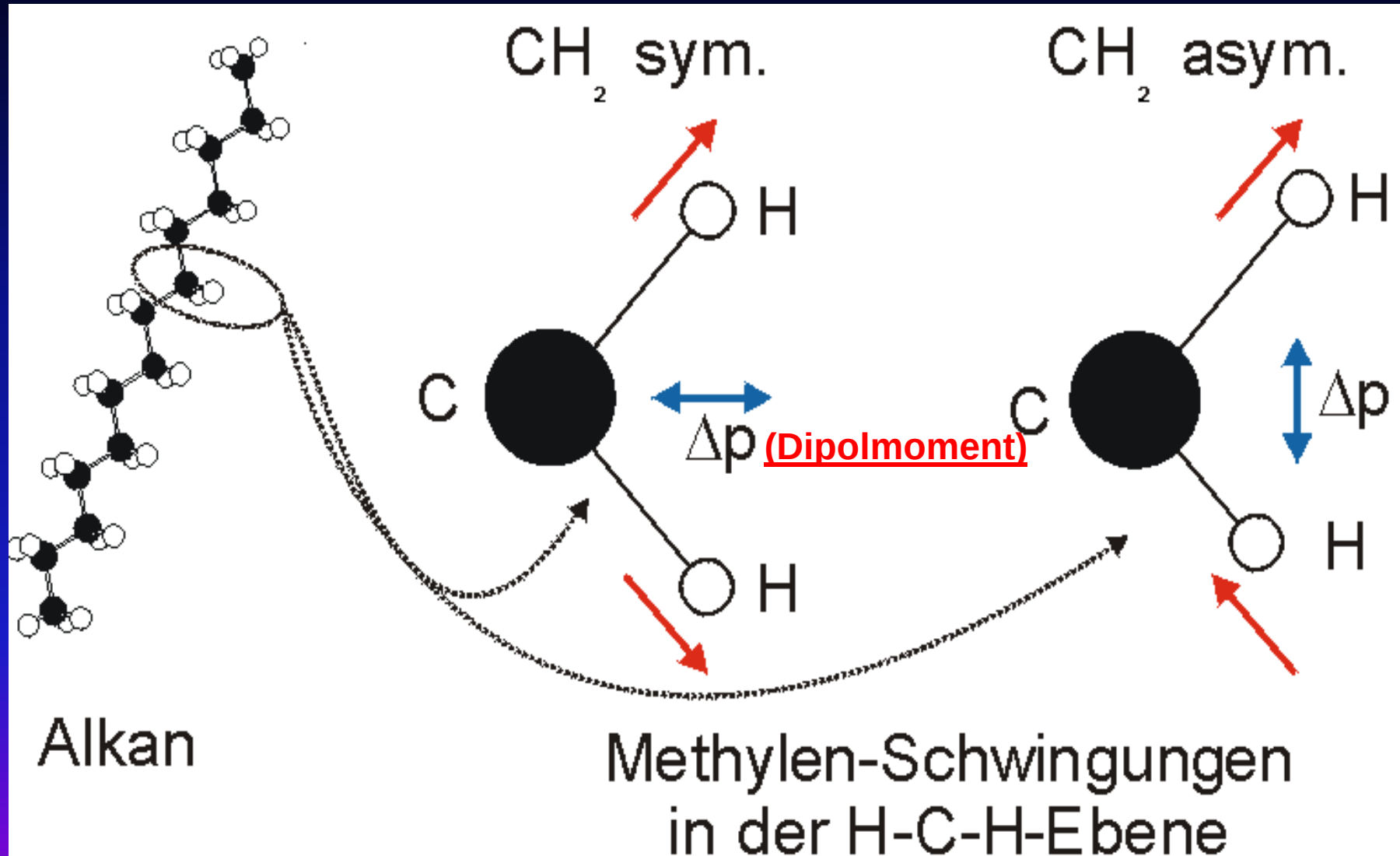
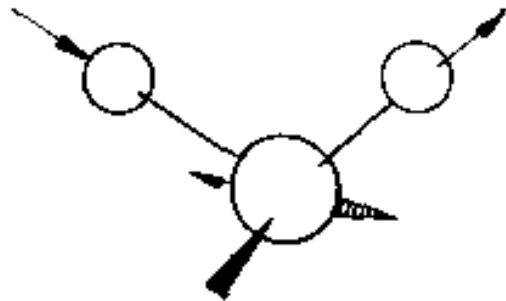


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potenzials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere ν variiert der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in Folge der Anharmonizität des Morse Potenzials. Die Dissoziationsenergie stimmt wegen der immer präsenten Nullpunktsfluktuationen nicht mit der Tiefe E_{diss} des Potenzialtopfs überein.

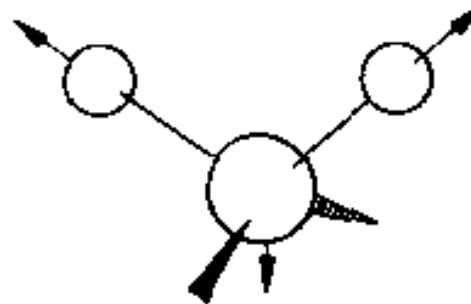
Schwingungsarten



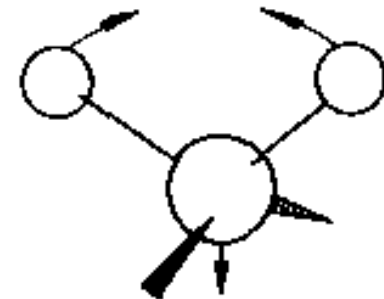
Schwingungsarten



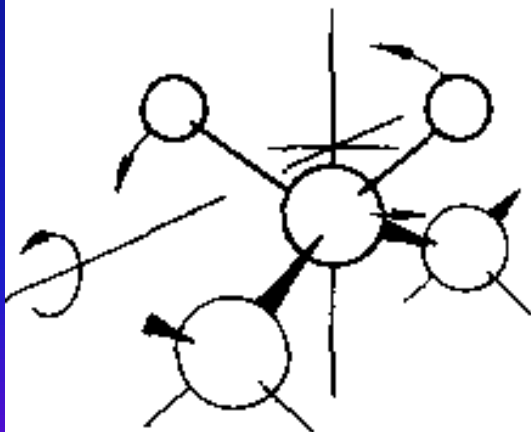
a) ν_{as} 2930 cm^{-1}



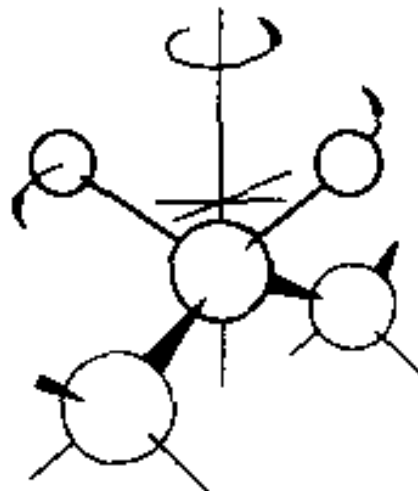
b) ν_s 2850 cm^{-1}



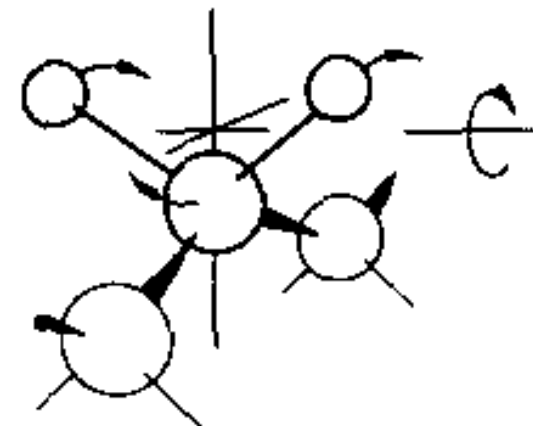
c) δ_s 1470 cm^{-1}



a) rocking: 720 cm^{-1}

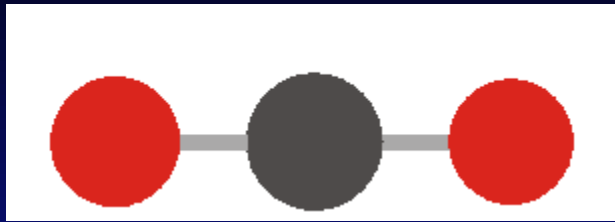


b) twisting: $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$



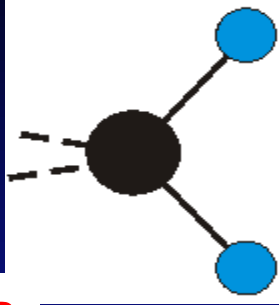
c) wagging: 1305 cm^{-1}

Übergangsdipolmoment (Transient Dipol Moment (TDM))

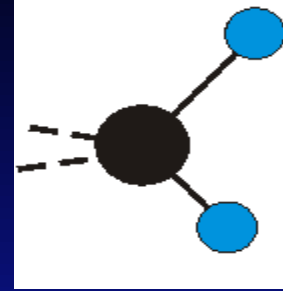


CO₂

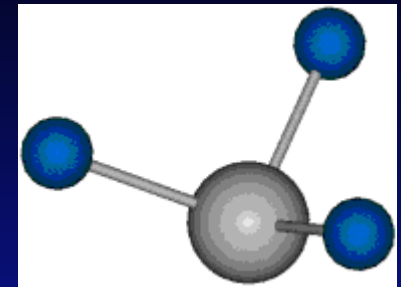
**kein statisches
Dipolmoment**



CH₂



CH₂



CH₃

Symm.

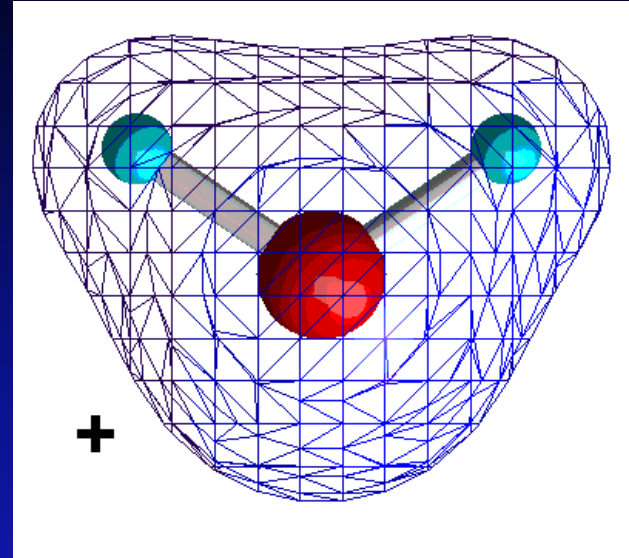
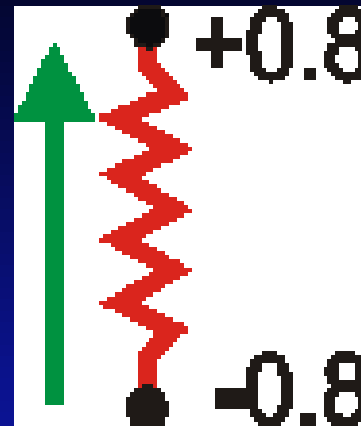
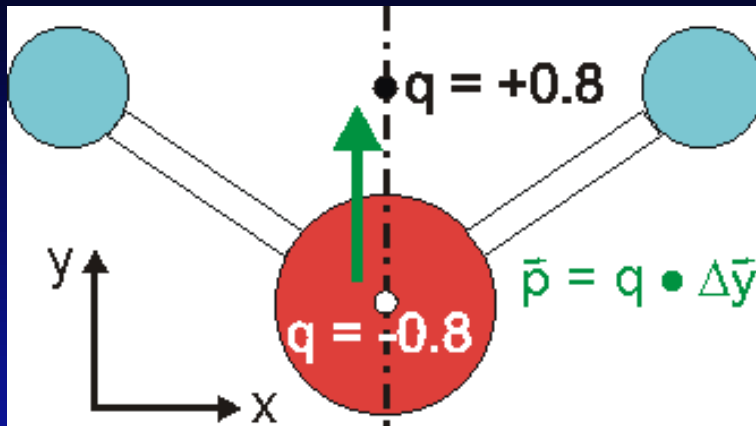
Asymm.

Symm.

Streckschwingung mit stat. Dipolmoment

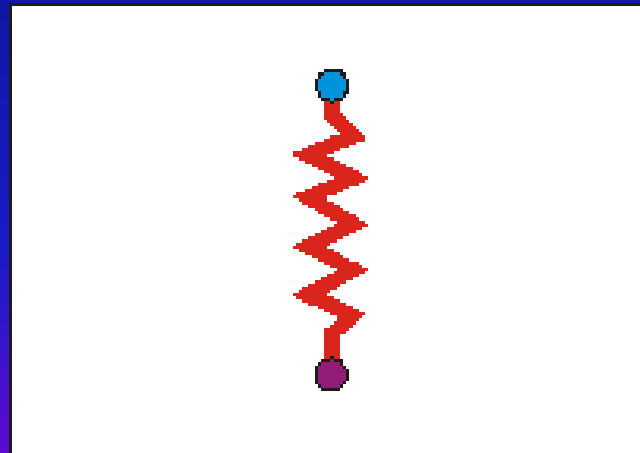
Moleküle, die einen Dipolmoment besitzen lassen sich - wie oben gezeigt - per IR-Strahlung zu Schwingungen anregen. Voraussetzung für die Möglichkeit der IR-Anregung eines Schwingungsübergangs (Anregung in einen anderen Schwingungszustand) in einem Molekül ist aber nicht unbedingt das anfängliche Vorhandensein eines Dipolmoments. Es reicht völlig, wenn sich durch die Schwingungsanregung das Dipolmoment ändert. Die Erzeugung eines Übergangsdipolmoments erzeugt einen virtuellen Zustand, die durch Raman-Strahlung in einen niedrigeren Zustand übergehen kann -> Ramanspektroskopie mit Laser EINER Wellenlänge!

IR-Absorption



Wirkt ein elektrisches (oder optisches, d.h. elektromagnetisches) Feld E auf den "feder-verbundenen Dipol" des Wassers ein, so beginnt dieses zu rotieren und in sich (in der Bindungslänge) zu schwingen. Das Molekül nimmt Rotations- und Schwingungsenergie auf, die dem anregenden elektromagnetischen Feld entstammt.

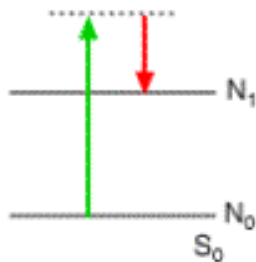
Induzierte Dipolmomente P sind die Hauptursache von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung, die durch die Polarisierbarkeit α (=Deformations-vermögen) der Moleküle entstehen ($P=\alpha E$)



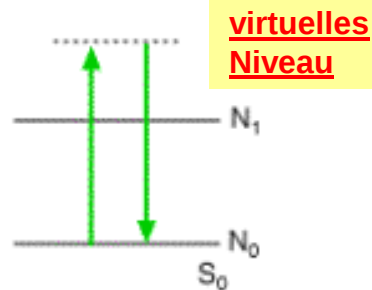
Raman-Streuung

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.

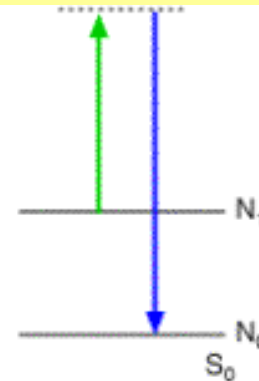
Mol. vorher
im Grundzust.



Dipol durch
Polarisation

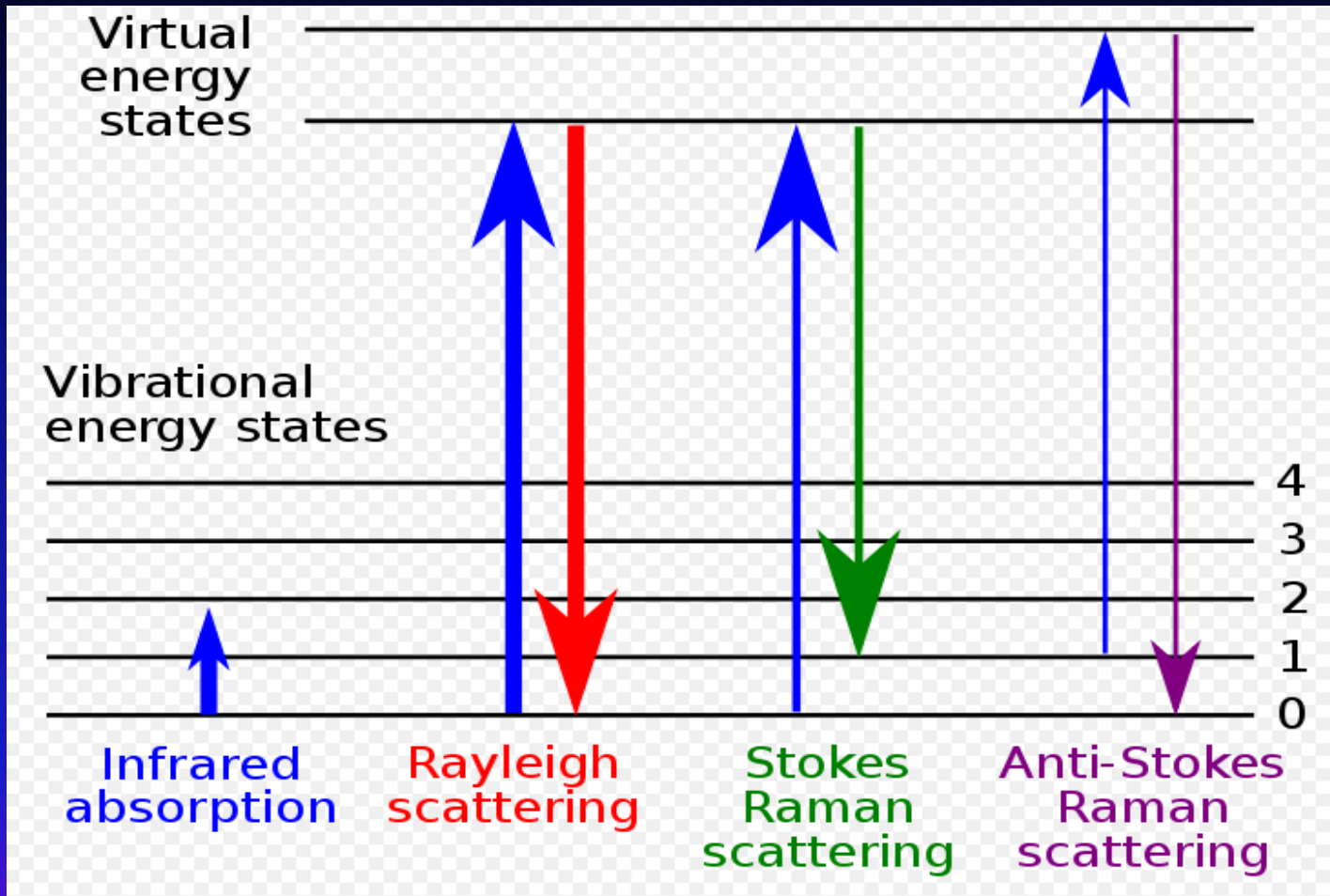


Mol. vorher
nicht im GZ



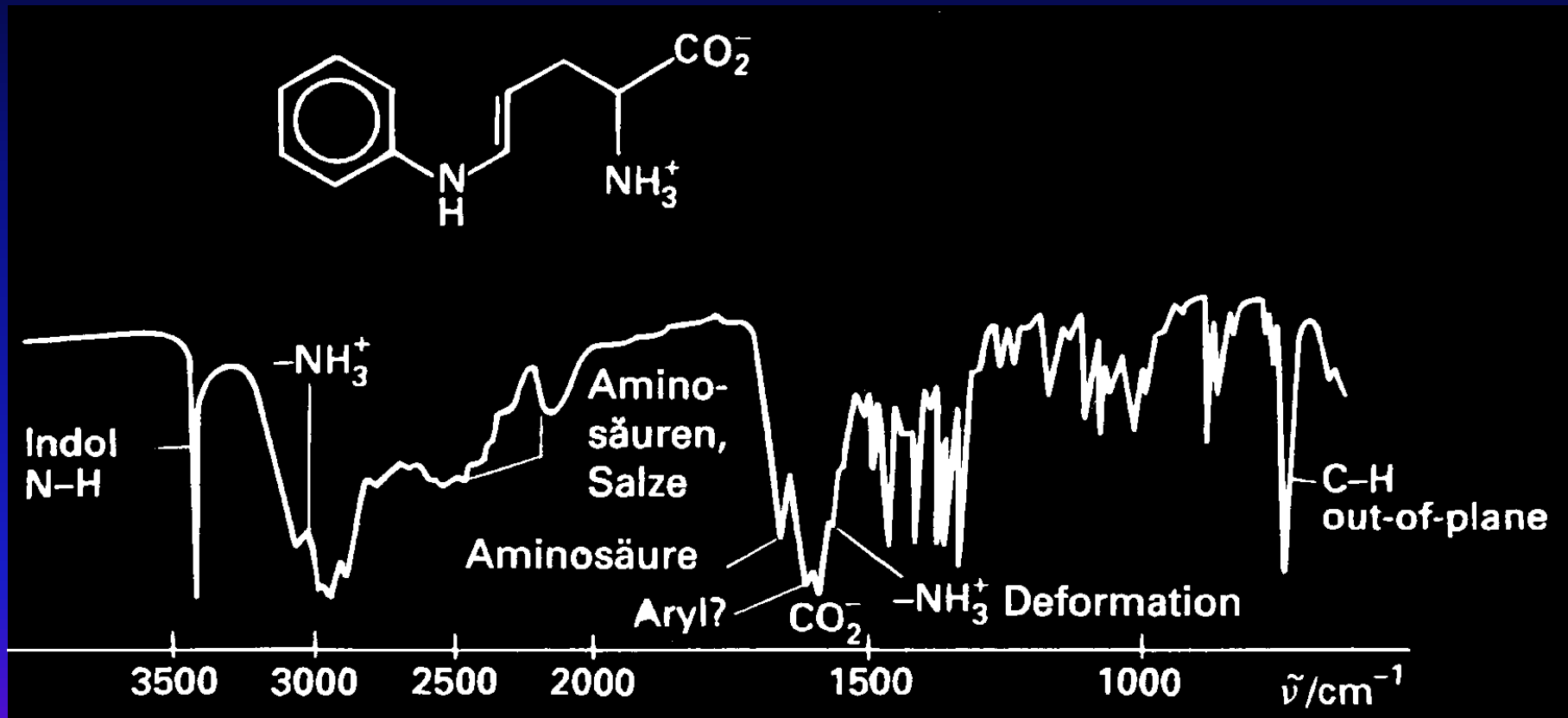
Raman Spektroskopie
sehr hilfreich bei
Identifizierung von
Kohlenwasserstoff-
Verbindungen ->
Umweltverschmutzung
feststellen durch Laser
auf Schornstein zu
richten!

IR und Raman Spektroskopie



Energieniveaus bei Raman Streuung. Die Liniendicke ist proportional zur Intensität.

Beispiel IR Spektrum



Spezielle Auswahlregeln

Mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhält man außerdem spezielle Auswahlregeln für die Schwingungsübergänge. Diese lauten:

Für den harmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1$$

Das bedeutet, dass nur Schwingungsübergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind.

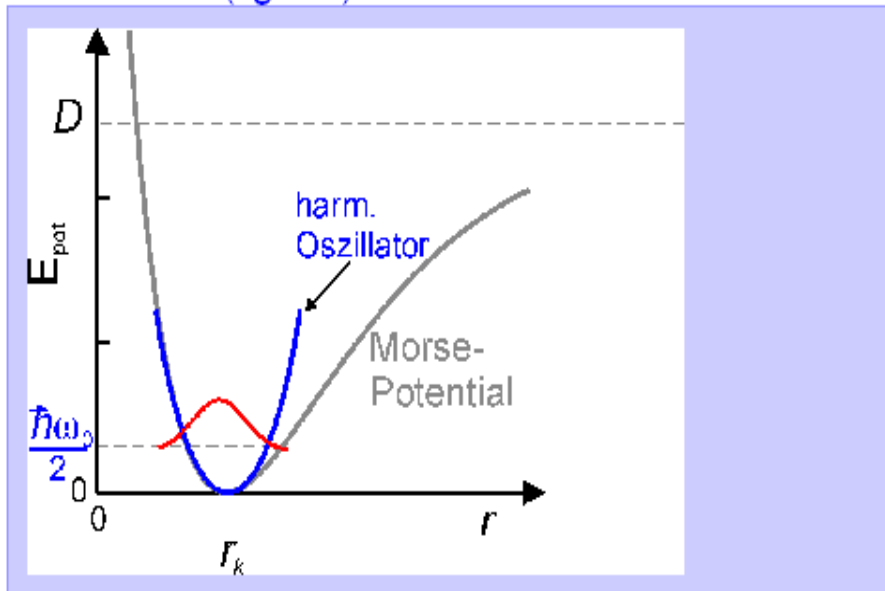
Für den anharmonischen Oszillator:

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

Hier sind auch Übergänge in entferntere Niveaus, sogenannte Oberschwingungen, erlaubt, allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs mit zunehmender Entfernung der Niveaus ab.

Zusammenfassung Schwingungen

Atome können um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Nähere Morse-Potential $\leftrightarrow$ durch harmonischen Oszillator an (vgl. $\leftrightarrow$).



Der quantenmechanische Oszillator $\leftrightarrow$ bestimmt die Schwingungsniveaus:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

Die Dissoziationsenergie muss um die Nullpunktsenergie korrigiert werden:

$$D_e = D - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Für Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ gilt

$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Beispiele sind

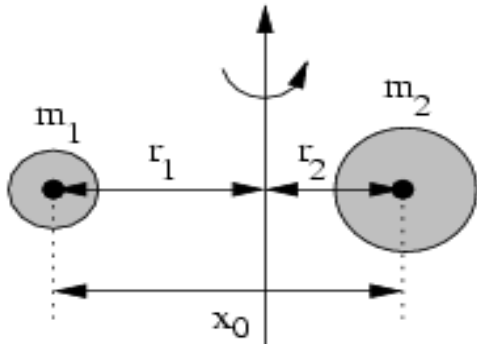
	$\hbar\omega_0$ (eV)
H ₂	0,543
O ₂	0,194
CO	0,268

Für **Vibrationsspektren** gilt:

- ▶ Übergänge liegen im Infraroten.
- ▶ **Auswahlregel** für elektrische Übergänge: $\Delta n = \pm 1$
- ▶ Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein **Dipolmoment** vorhanden ist
- ▶ Also keine reinen Vibrationsspektren bei **homonuklearen Molekülen**.
denn dann symmetrische Ladungsverteilung

Molekulare Rotation

Energie eines **klassischen starren Rotators** mit Rotationsfrequenz ω , Trägheitsmoment J und Drehimpuls $L = J\omega$



$$E_R = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{L^2}{2J} = \frac{L^2}{2\mu x_0^2}$$

dabei $J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu x_0^2$

mit $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ wie früher

Erinnere bei Atomen: Gesamtmasse im nahezu punktförmigen Kern konzentriert

Freier Rotator in der Quantenmechanik: direkte Übernahme der Resultate zum Ein-Elektron-System (4.3.2) für $\vec{L}^2$ und ψ_{lm}

$$\vec{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$$

Eigenwerte des Drehimpulses; $l = 1, 2, \dots$

$$\psi_{lm} = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Eigenfunktionen der Rotation

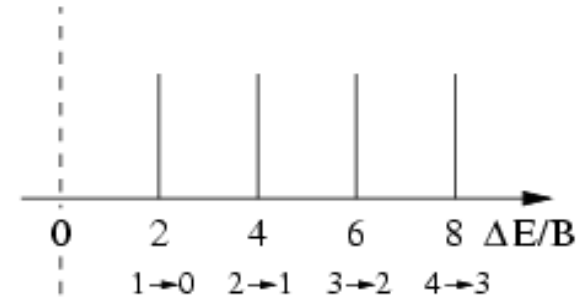
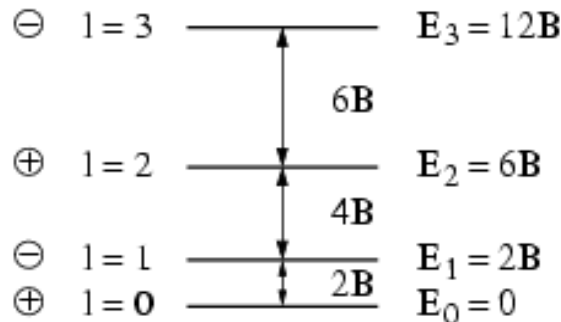
$\Rightarrow$

$$E_R = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} l(l+1)$$

Eigenwerte der Rotationsenergie
(aus $E_R = L^2 / (2\mu r_0^2)$)

Molekulare Rotation

Illustration des Termschemas der Rotation (Abkürzung $B = \hbar^2/2\mu x_0^2$)

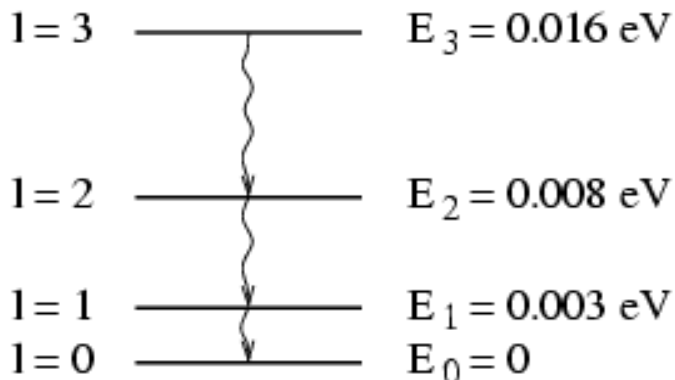


Termenergien $\sim$ quadratisch mit l zunehmend

Termdifferenzen (Übergangsenergien) linear mit l zunehmend

1. Beispiel: HCl-Molekül

Permanentes Dipolmoment (s. 4.4.2) $\Rightarrow$ alle Rotationszustände sind realisiert



$$B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

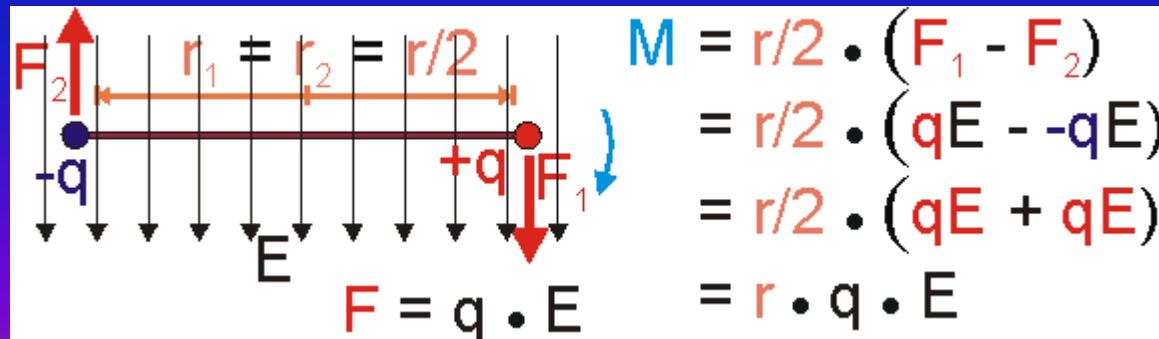
Übergänge mit *Auswahlregel* $\Delta l = \pm 1$ zwischen benachbarten Zuständen (wie im H-Atom); Emission oder Absorption *elektrischer Dipolstrahlung*, dabei Änderung der Parität der Wellenfunktion (wie im H-Atom und bei der Vibration)

Rotations-Schwingungspektroskopie

Wenn ein Molekül einen Schwingungsübergang durchführt, ist dies normalerweise auch mit einem Rotationsübergang verbunden.

Grund: Durch die Anregung eines höheren Schwingungszustandes verändern sich die Bindungslängen im Molekül und damit sein Trägheitsmoment, welches wiederum Einfluss auf die Rotation des Moleküls nimmt (Drehimpulserhaltung $\rightarrow J_1 \omega_1 = J_2 \omega_2 \rightarrow E_2/E_1 = J_2 \omega_2^2 / J_1 \omega_1^2 = \omega_2 / \omega_1$)

Schwingungsübergang bedeutet Änderung des Dipols d.h. Änderung des Drehmoments $M = r \times p = r q E$.

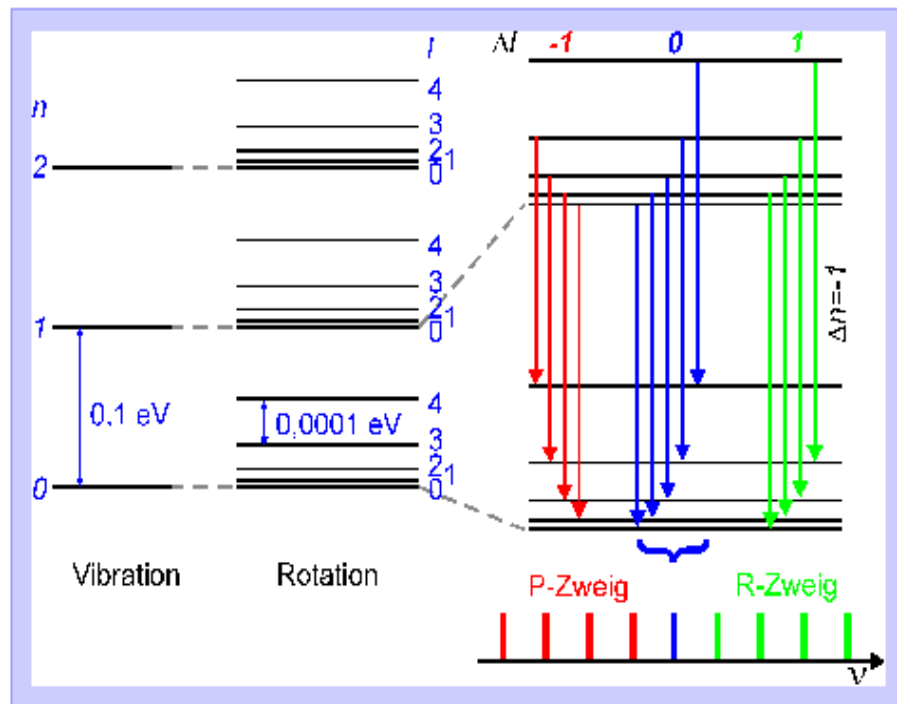


Rotation- und Vibrationsspektren

Rotations- und Vibrations-Spektren treten gemeinsam auf:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Sie sind aber wegen $E_n/E_{rot} \approx 1000$ spektral getrennt.



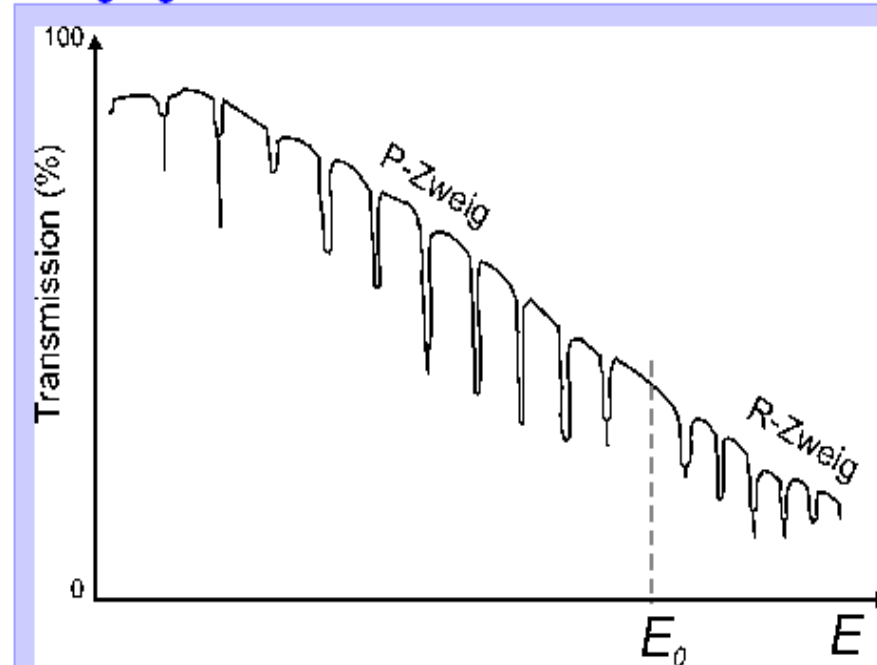
Zu jedem Vibrationsübergang gehört eine **Rotationsbande**

$$E = \hbar\omega_0 + 2Bc(l+1)$$

mit

- ▶ R-Zweig für $\Delta l = +1$
- ▶ P-Zweig für $\Delta l = -1$

Transmissionsspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCl.



Zum Mitnehmen

**Moleküle: Rotation und Schwingungen
quantisiert und charakteristisch für jedes Molekül**

Vibrations-Übergänge im Infrarotbereich

Rotations-Übergänge im Mikrowellenbereich

**Jedoch Drehimpulserhaltung bevorzugt gleichzeitige
Änderung von Vibrations-und Rotationsniveau**

Raman-Absorption durch induzierte Dipole

IR-Absorption durch permanente Dipole