

VL 23

VL 21

21.1. Homonukleare Moleküle

VL 22

22.1. Heteronukleare Moleküle

VL 23

23.1. Molekülschwingungen

23.2 Molekülrotationen

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:

$$F = -k \cdot x$$

Schwingungstypen

In organischen Substanzen treten bei Absorption von Strahlung aus dem infraroten Bereich mechanische Schwingungen auf.

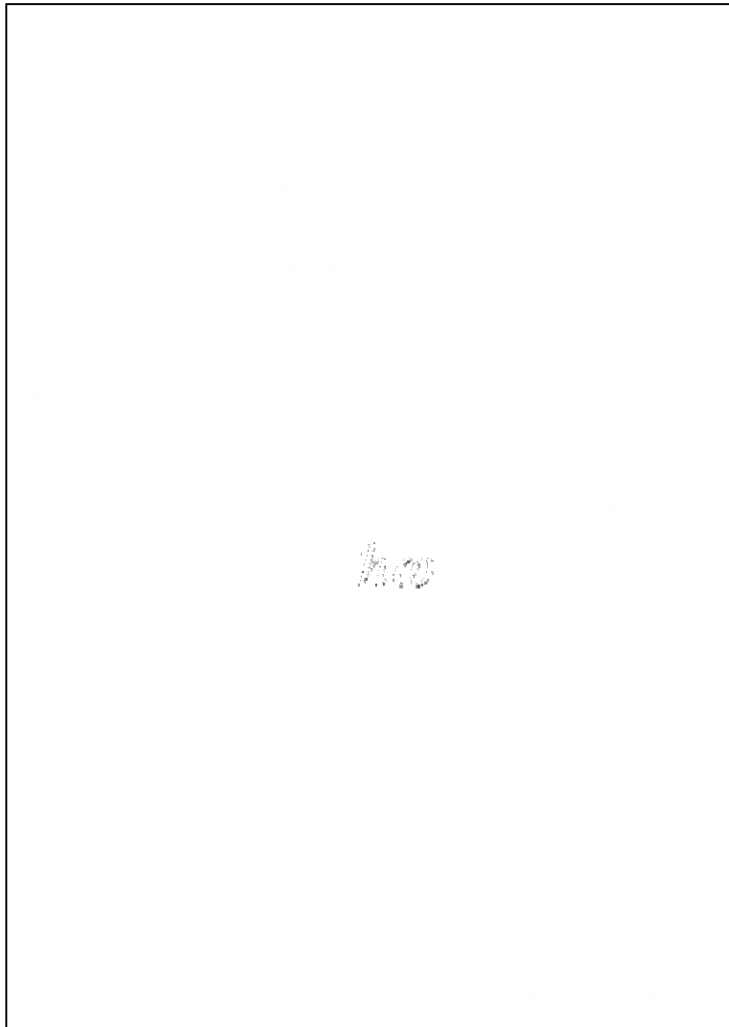
Es können zwei verschiedene Arten von Schwingungen unterschieden werden:

1) Valenzschwingungen (Streckschwingungen): Schwingungen in Richtung der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung

2) Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen): Schwingungen unter der Deformation des Bindewinkels

Da Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen besonders charakteristisch sind, eignet sich die IR-Spektroskopie zur Bestimmung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls. Weiters besitzt das komplette Molekül ein charakteristisches Spektrum welches zur Identifizierung der Substanz verwendet werden kann (fingerprint).

Energieeigenwerte und Schwingungsterme



Man erhält äquidistante
und diskrete
Schwingungsniveaus,
jeweils im Abstand

$$\hbar\omega$$

Einheiten

Die Einheiten Elektronenvolt (eV), Frequenz (f), Wellenlänge (l) und Wellenzahl (wz) sind als Energieeinheiten äquivalent und lassen sich ineinander umrechnen.

Ein Elektronenvolt ist die kinetische Energie, die ein einfach geladenes Teilchen aufnimmt, wenn es mit 1 Volt elektrischer Spannung beschleunigt wird. Die Wegstrecke der Beschleunigung und die Masse des Teilchens sind dabei nicht relevant, da sich diese Größen nicht auf die Energieaufnahme auswirken.

Die Frequenz des Lichts ist über die PLANCKsche Formel $E = hf$ (h...PLANCKsches Wirkungsquantum) direkt mit der Energie der Strahlung verknüpft und wird deshalb in der Spektroskopie oft als synonyme Energiebezeichnung genutzt.

Die Wellenlänge des Lichts ist über die Lichtgeschwindigkeit c mit der Frequenz durch $l = c / f$ verknüpft.

Die Wellenzahl wz ist per Definition der Kehrwert der Wellenlänge: $wz = 1 / l$.

Die Wellenzahl ist direkt proportional der Energie der Strahlung $E = h * c * wz$

Die Einheiten lassen sich wie folgt ineinander umrechnen:

λ [μm]	$= 10000 / wz$ [cm^{-1}]
f [Hz]	$= 3 * 10^{10} * wz$ [cm^{-1}]
E [eV]	$= 1 / 8065,5 * wz$ [cm^{-1}]

Beispiel: IR Spektroskopie:

400...4000 cm^{-1}

25...2,5 μm

12...120 THz

50...500 meV

Anharmonische Schwingungen: bei starken Anregungen nicht-lineare Kräfte

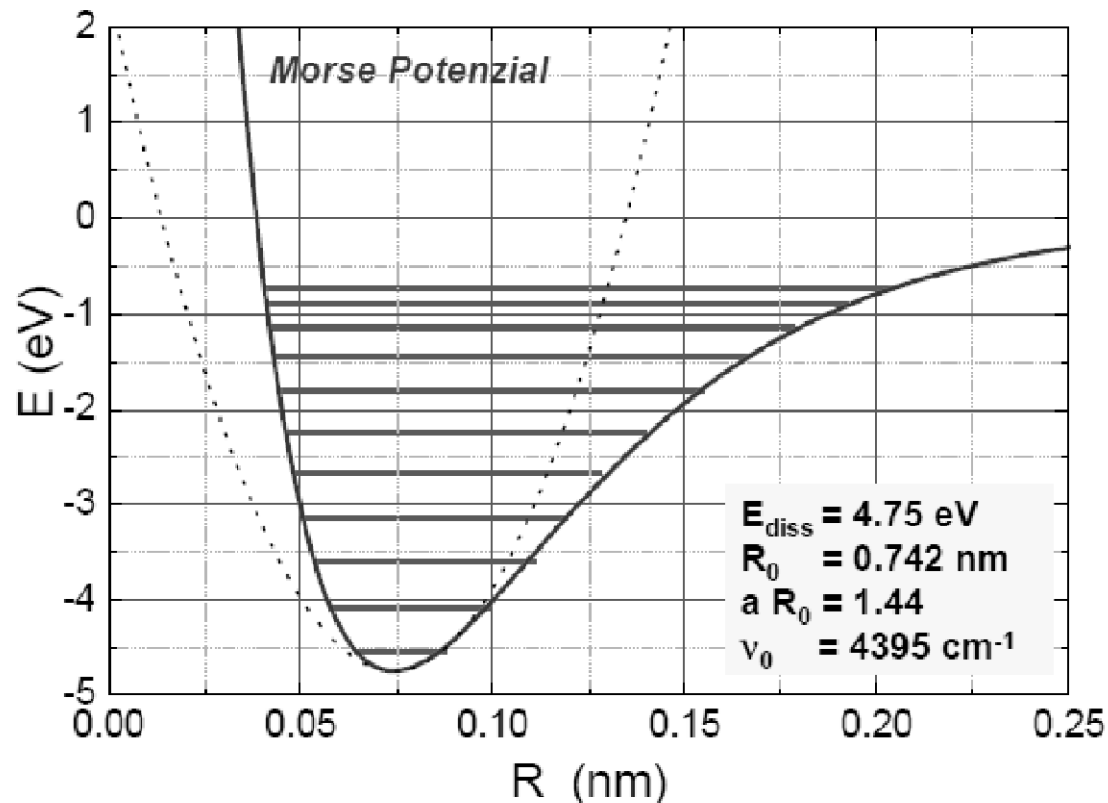
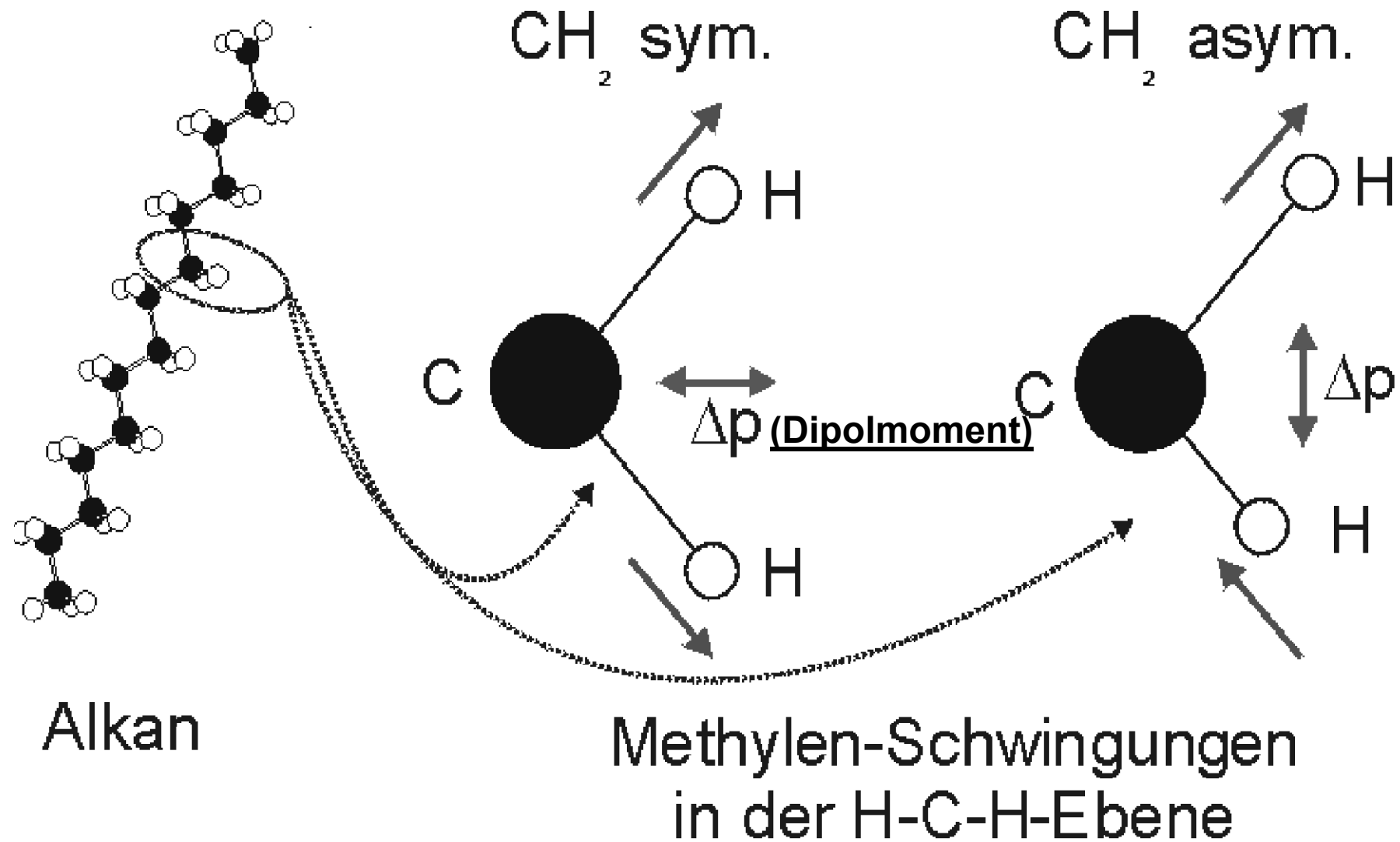
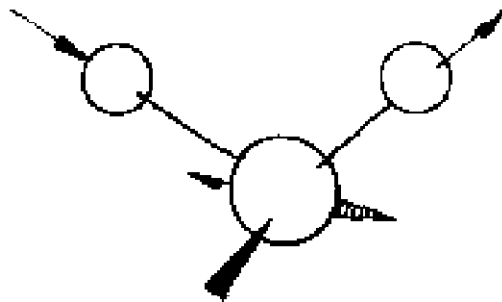


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potenzials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere v variiert der Abstand 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.

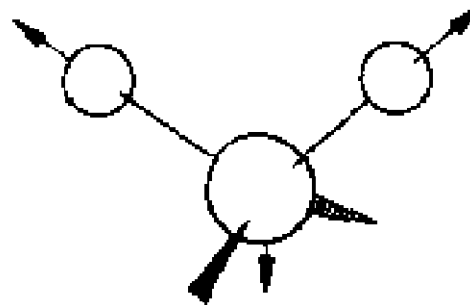
Schwingungsarten



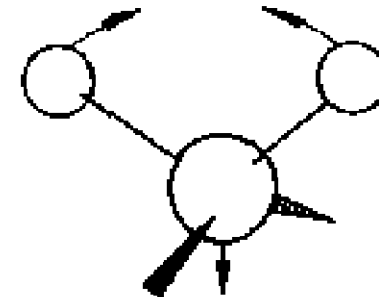
Schwingungsarten



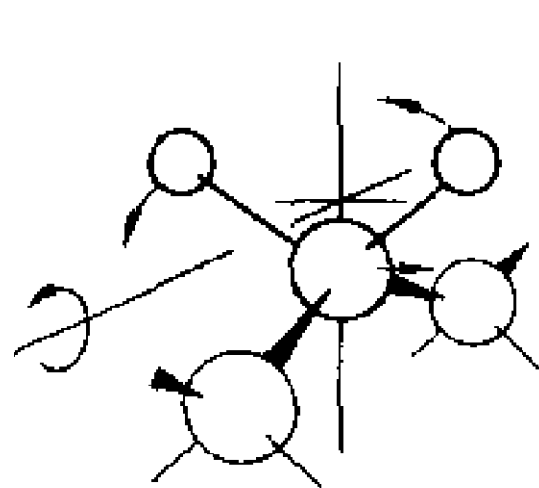
a) ν_{as} 2930 cm^{-1}



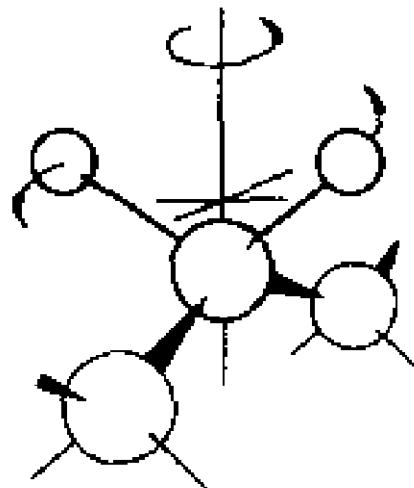
b) ν_s 2850 cm^{-1}



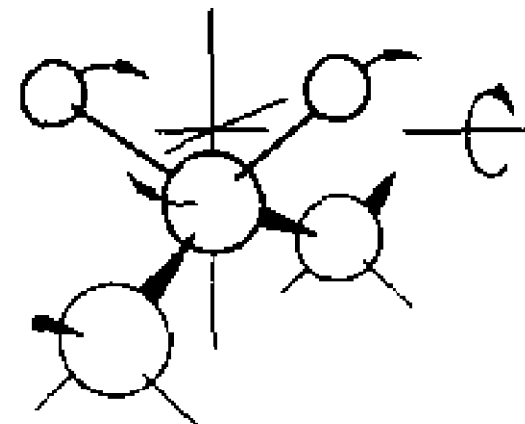
c) δ_s 1470 cm^{-1}



a) rocking: 720 cm^{-1}

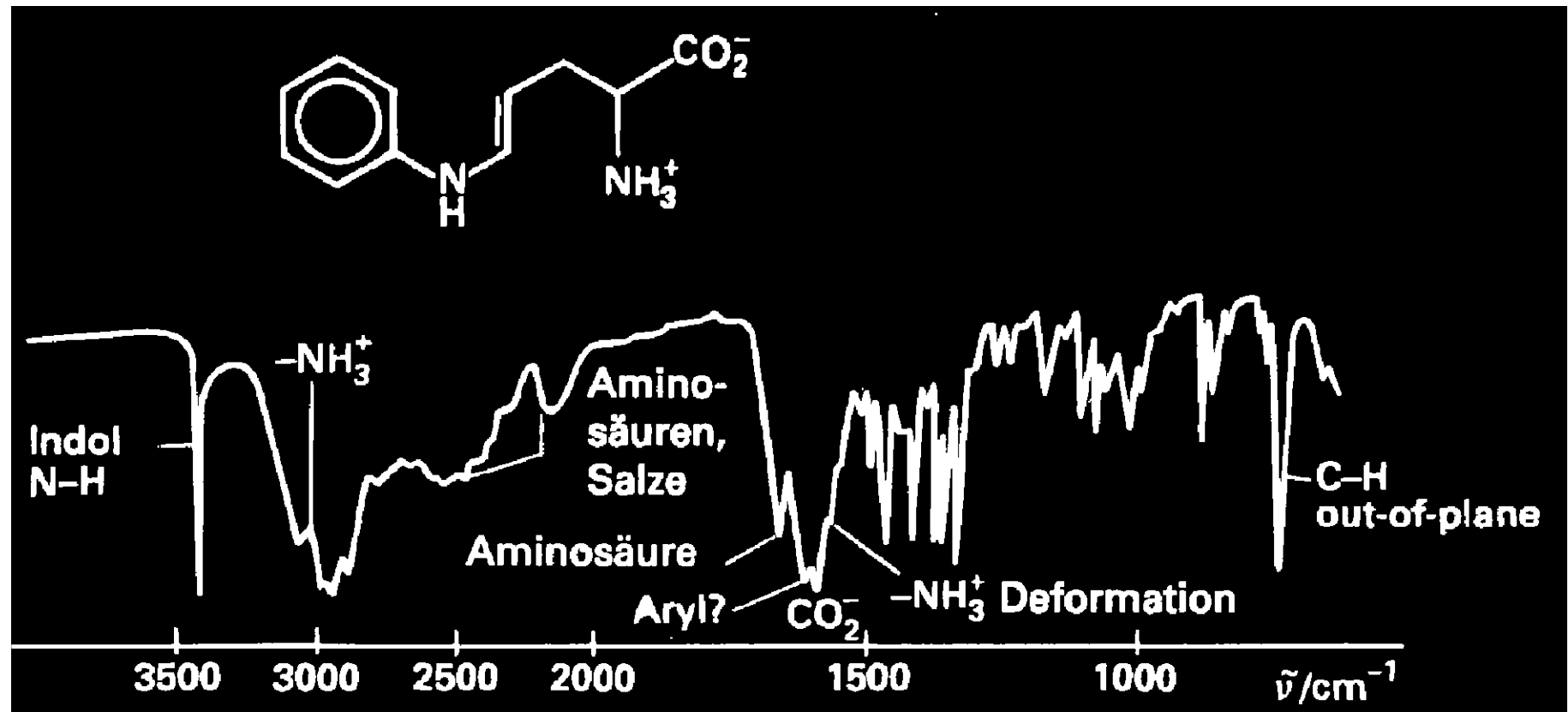


b) twisting: $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$



c) wagging: 1305 cm^{-1}

Beispiel IR Spektrum



IR- vs Raman-Absorption

Ein oszillierender Dipol entsteht, wenn sich bei der Schwingung die Ladungsschwerpunkte relativ zueinander bewegen.

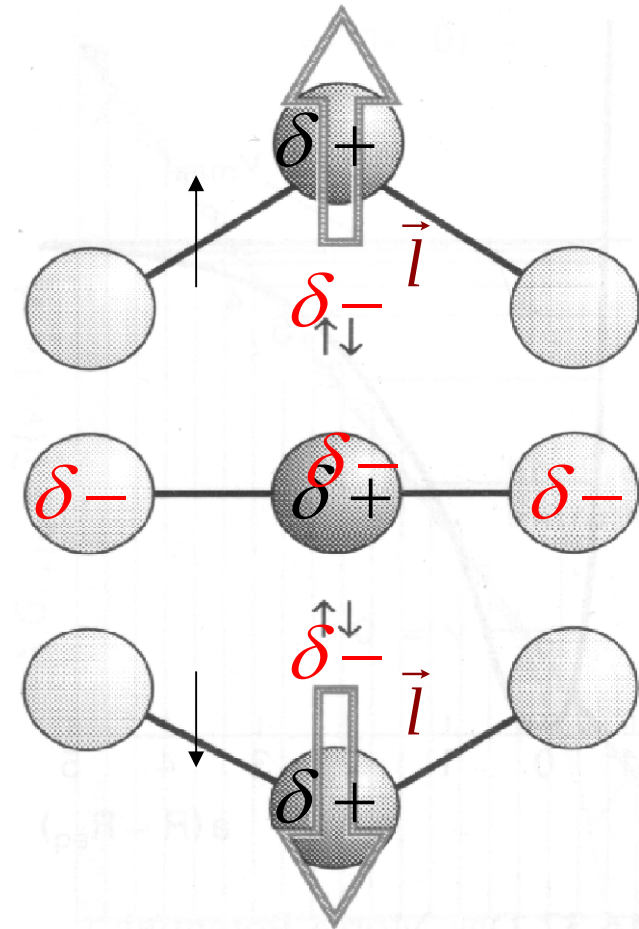
Oszillierender
Dipol!

Dipolmoment

Kein Dipolmoment

Dipolmoment

IR Absorption nur wenn Frequenz des Lichts übereinstimmt mit Energie um Dipol anzuregen. Moleküle mit Dipol sind IR-aktiv. Wenn polarisierbar, dann Raman-aktiv



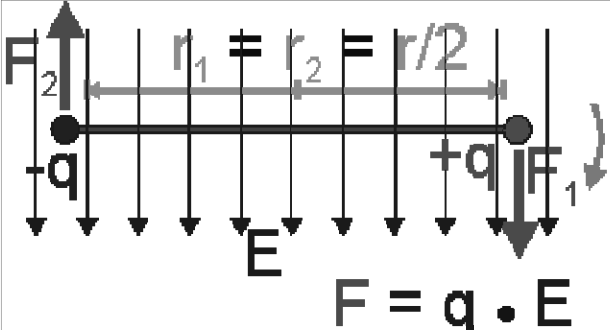
$$\vec{p} = q \cdot \vec{l}$$

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 $M = r \times p = r q E$.

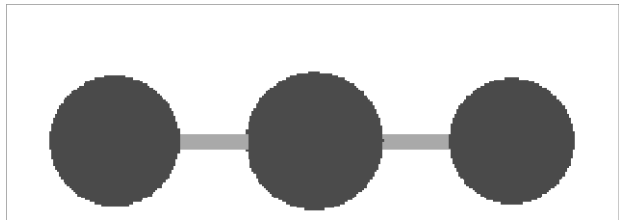


The diagram shows a horizontal rod representing a dipole with two charges, $-q$ on the left and $+q$ on the right. A uniform electric field E is represented by vertical arrows pointing downwards. The distance from the center of the rod to each charge is $r_1 = r_2 = r/2$. The force on the negative charge is F_2 (upward arrow) and on the positive charge is F_1 (downward arrow). A curved arrow indicates a clockwise torque M around the center.

$$\begin{aligned} M &= r/2 \cdot (F_1 - F_2) \\ &= r/2 \cdot (qE - -qE) \\ &= r/2 \cdot (qE + qE) \\ &= r \cdot q \cdot E \end{aligned}$$

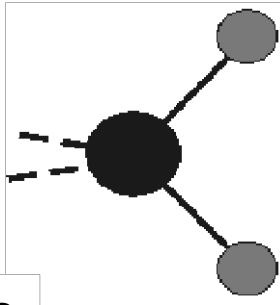
$F = q \cdot E$

Übergangsdipolmoment (Transient Dipol Moment (TDM))



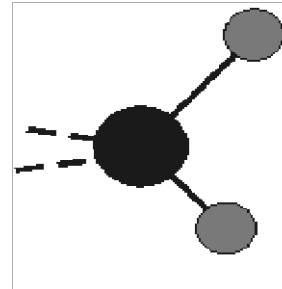
CO₂

kein statisches
Dipolmoment



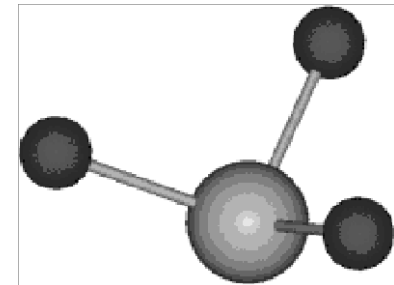
CH₂

Symm.



CH₂

Asymm.



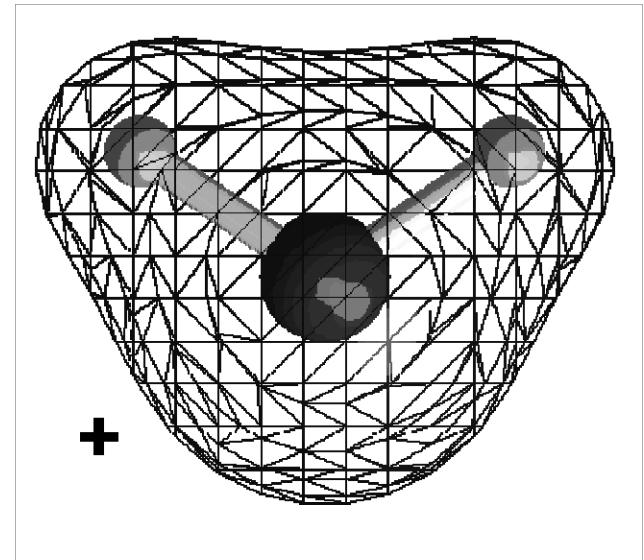
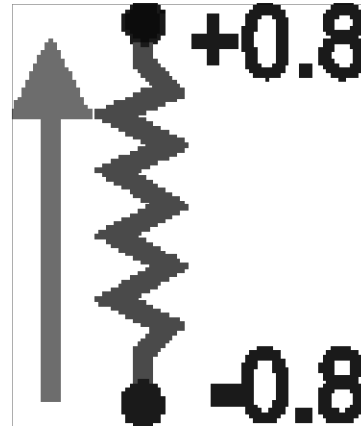
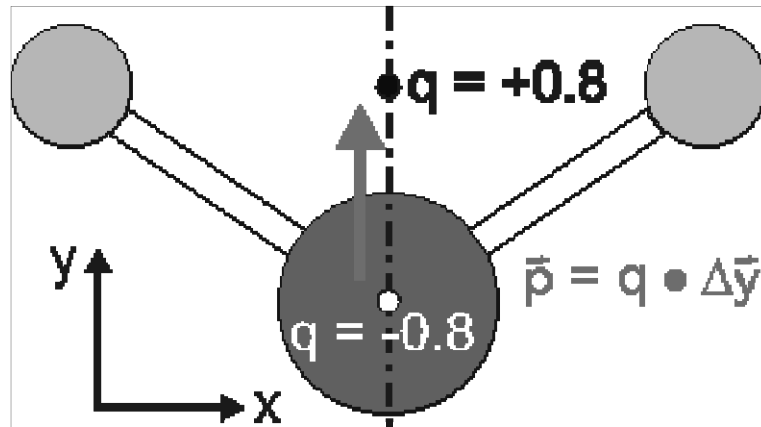
CH₃

Symm.

Streckschwingung mit stat. Dipolmoment

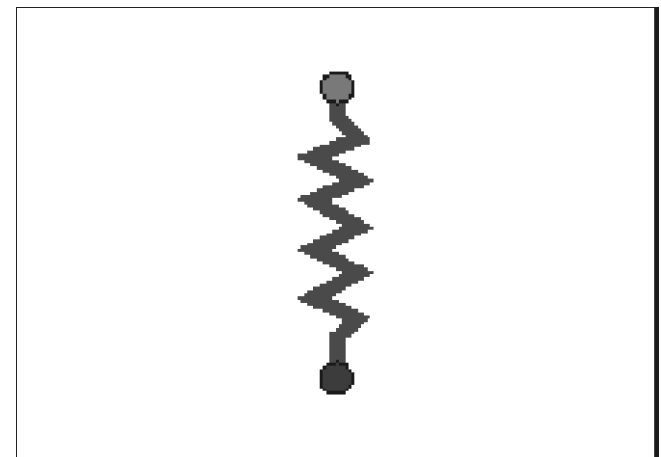
Moleküle, die einen Dipolmoment besitzen lassen sich - wie oben gezeigt - per IR-Strahlung zu Schwingungen anregen. Voraussetzung für die Möglichkeit der IR-Anregung eines Schwingungsübergangs (Anregung in einen anderen Schwingungszustand) in einem Molekül ist aber nicht unbedingt das anfängliche Vorhandensein 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



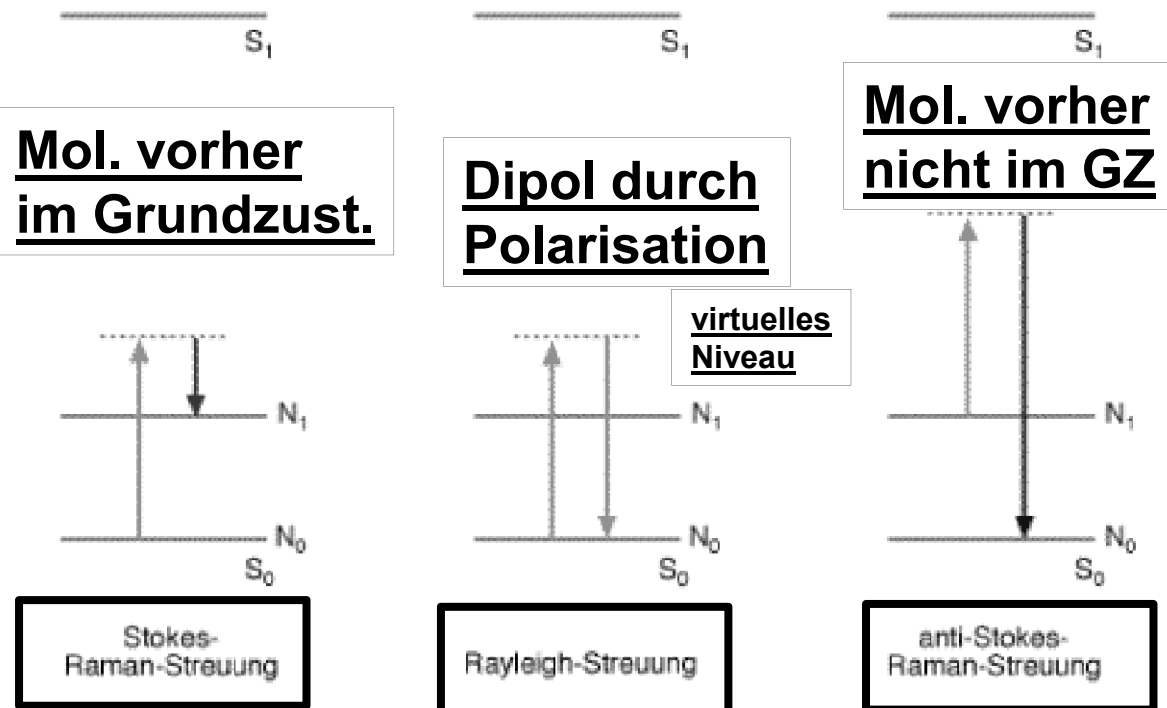
Wirkt ein elektrisches (oder optisches, d.h. elektromagnetisches) Feld E auf den "feder-verbundenen Dipol" des Wassers ein, so beginnt dieses zu rotieren und in sich (in der Bindungslänge) zu schwingen. Das Molekül nimmt Rotations- und Schwingungsenergie auf, die dem anregenden elektromagnetischen Feld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

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



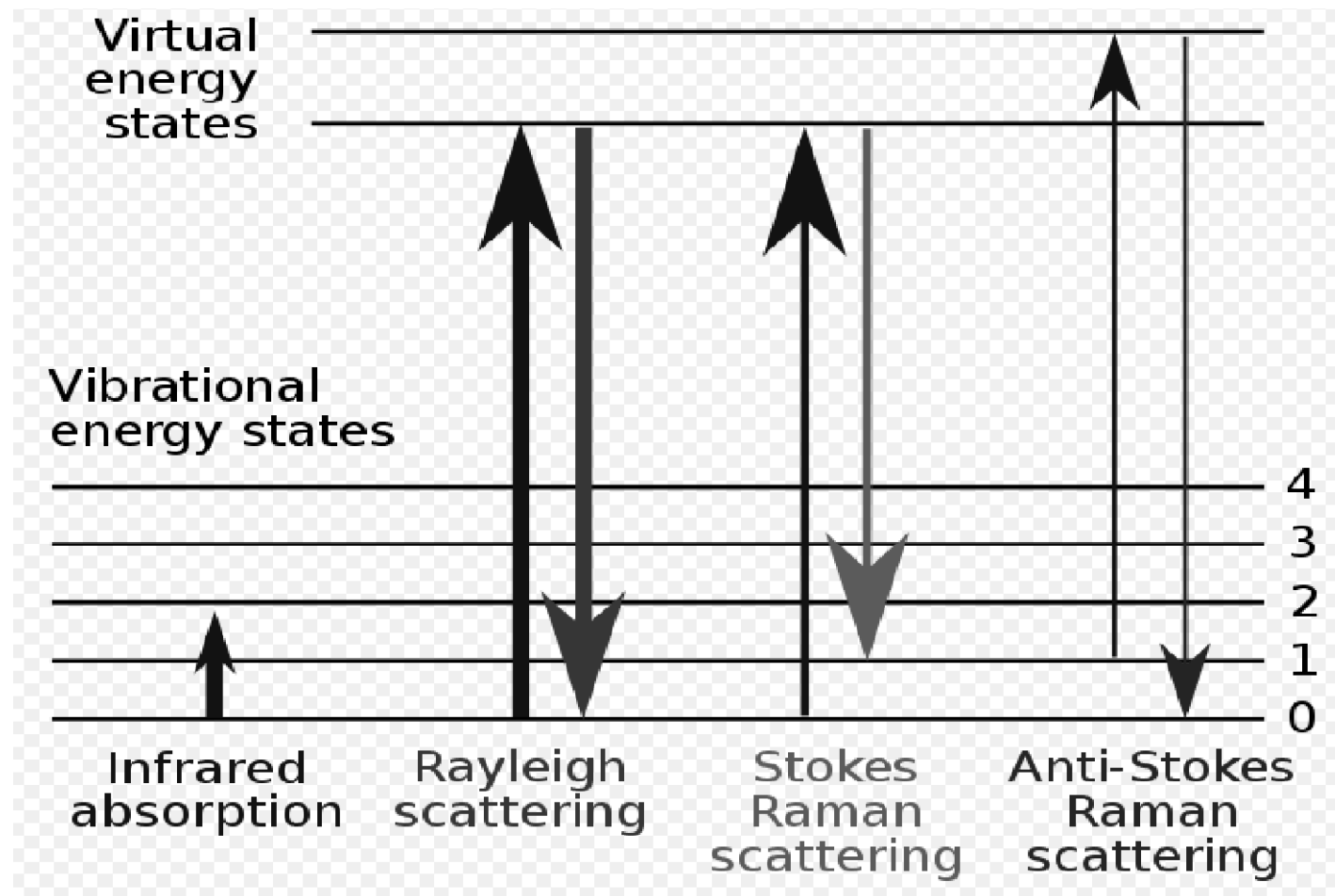
Raman-Streuung

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.



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.

Raman spectroscopy (Wiki)

Raman spectroscopy is a spectroscopic technique used to study vibrational, rotational, and other low-frequency modes in a system. It relies on inelastic scattering, or Raman scattering, of monochromatic light, usually from a laser in the visible, near infrared, or near ultraviolet range. The laser light interacts with phonons or other excitations in the system, resulting in the energy of the laser photons being shifted up or down. The shift in energy gives information about the phonon modes in the system. Infrared spectroscopy yields similar, but complementary, information.

Typically, a sample is illuminated with a laser beam. Light from the illuminated spot is collected with a lens and sent through a monochromator. Wavelengths close to the laser line, due to elastic Rayleigh scattering, are filtered out while the rest of the collected light is dispersed onto a detector. The main difficulty of Raman spectroscopy is separating the weak inelastically scattered light from the intense Rayleigh scattered laser light

Applications (Wiki)

Raman spectroscopy is commonly used in chemistry, since vibrational information is specific to the chemical bonds and symmetry of molecules. Therefore, it provides a fingerprint by which the molecule can be identified. The fingerprint region of organic molecules is in the (wavenumber) range 500–2000 cm^{-1} .

Raman gas analyzers have many practical applications. For instance, they are used in medicine for real-time monitoring of anaesthetic and respiratory gas mixtures during surgery.

The spontaneous Raman signal gives information on the population of a given phonon mode in the ratio between the Stokes (downshifted) intensity and anti-Stokes (upshifted) intensity. It is used to characterize materials, measure temperature, and find the crystallographic orientation of a sample. In addition, Raman spectroscopy can be used to observe other low frequency excitations of the solid, such as plasmons, magnons, and superconducting gap excitations.

The polarization of the Raman scattered light with respect to the crystal and the polarization of the laser light can be used to find the orientation of the crystal, if the crystal structure is known.

History (Wiki)

Although the inelastic scattering of light was predicted by Adolf Smekal in 1923, it is not until 1928 that it was observed in practice. The Raman effect was named after one of its discoverers, the Indian scientist Sir C. V. Raman, who observed the effect by means of sunlight (1928, together with K. S. Krishnan). Raman won the Nobel Prize in Physics in 1930 for this discovery accomplished using sunlight, a narrow band photographic filter to create monochromatic light and a "crossed" filter to block this monochromatic light. He found that light of changed frequency passed through the "crossed" filter.

Systematic studying the theory of the Raman effect was done by the Czechoslovak physicist George Placzek between 1930 and 1934. The mercury arc became the principal light source, first with photographic detection and then with spectrophotometric detection. At the present time, lasers are used as light sources.

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.

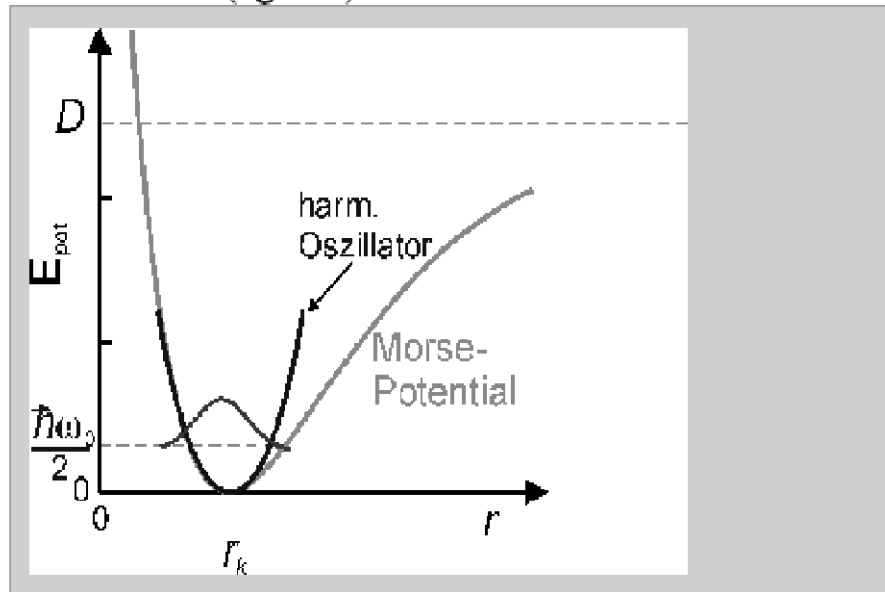
Für den anharmonischen Oszillator:

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

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 durch harmonischen Oszillator an (vgl. ).



Der quantenmechanische Oszillator  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

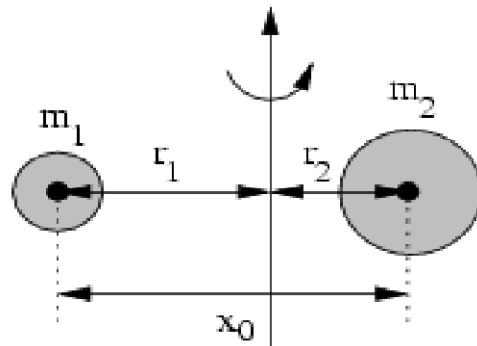
Für Vibrationsspektren gilt:

- 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; $l = 1, 2, \dots$

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

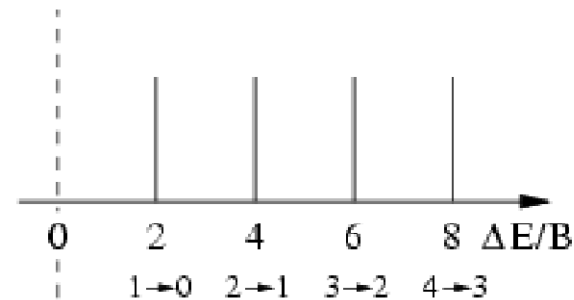
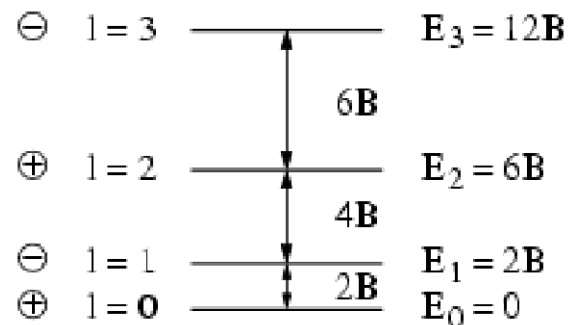
Eigenfunktionen der Rotation

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

Eigenwerte der Rotationsenergie
(aus $E_R = L^2 / (2\mu x_0^2)$)

Molekulare Rotation

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

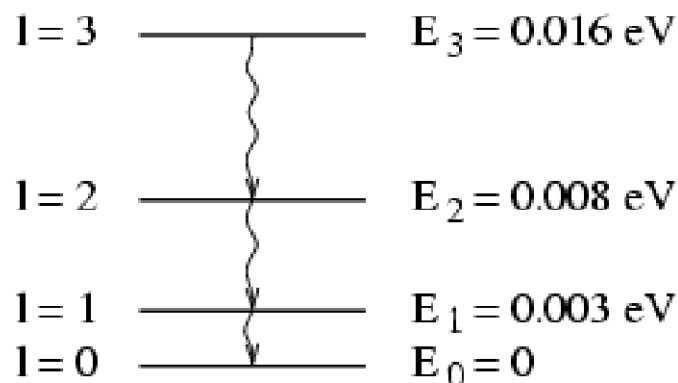


Termenergien $\sim$ quadratisch mit l zunehmend

Termdifferenzen (Übergangsenergien) linear mit l zunehmend

1. Beispiel: HCl-Molekül

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



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

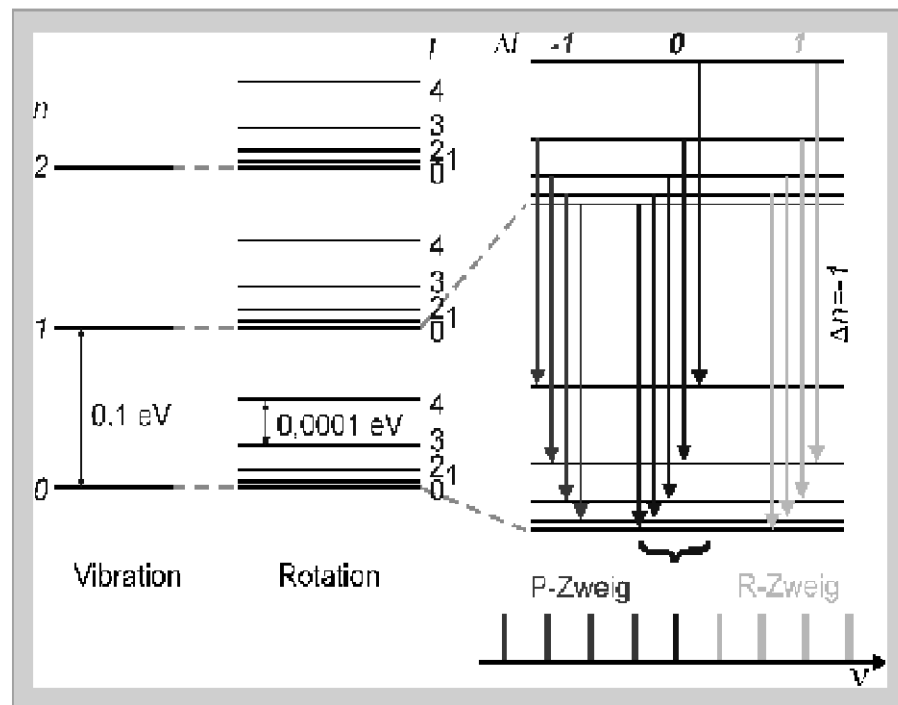
Übergänge mit Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ zwischen benachbarten Zuständen (wie im H-Atom); Emission oder Absorption elektrischer Dipolstrahlung, dabei Änderung der Parität der Wellenfunktion (wie im H-Atom und bei der Vibration)

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.



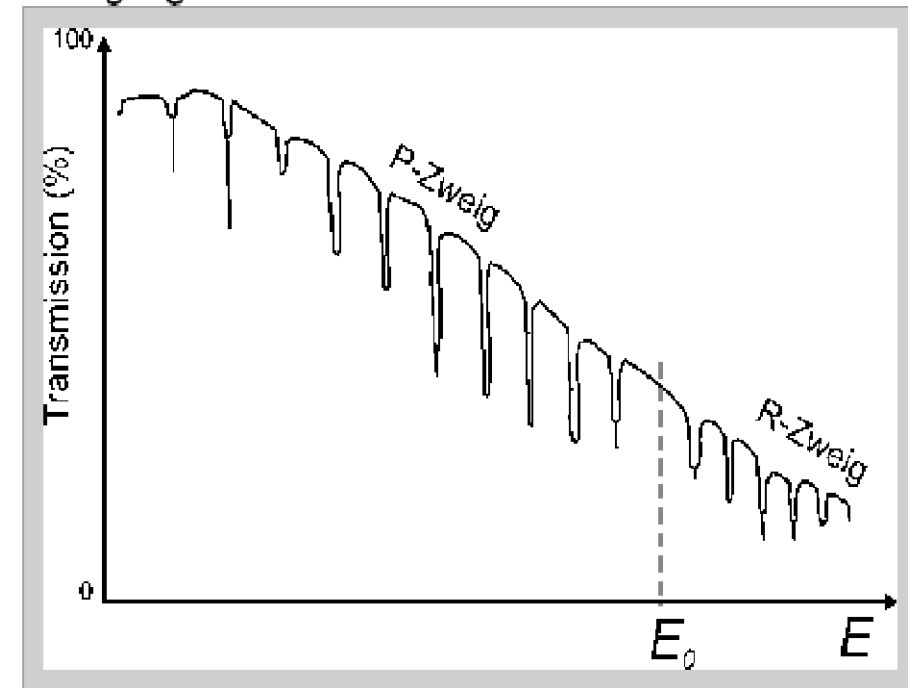
Zu jedem Vibrationsübergang gehört eine Rotationsbande

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

mit

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

Transmissionsspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCL.



Elektronische Übergänge

Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Molekülorbits.

- ▶ Atomabstand ändert sich
- ▶ Trägheitsmoment ändert sich
- ▶ Vibrationsenergie $\hbar\omega_0$ ändert sich

Energie Niveaus insgesamt:

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

Für die Übergänge gilt:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_n + \Delta E_{rot}$$

mit:

$$\Delta E_n = (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 - (n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1$$

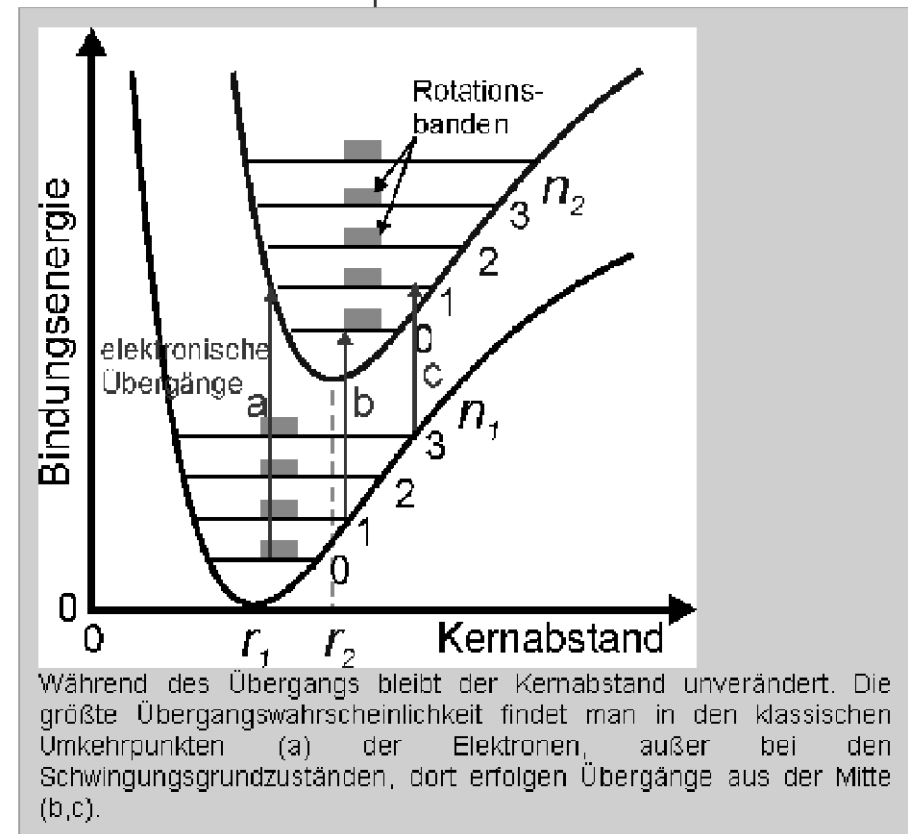
$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_2}l_2(l_2+1) - \frac{\hbar^2}{2I_1}l_1(l_1+1)$$

Jeder Übergang ist Folge von Banden bestimmt durch $n_a \rightarrow n_b$ und allen $l_a \rightarrow l_b$.

Auswahlregeln:

- ▶ $\Delta l = 0, \pm 1$
- ▶ $\Delta s = 0$
- ▶ Δv nach Franck-Condon-Prinzip

Übergang zwischen elektronischen Zuständen nach Franck-Condon-Prinzip

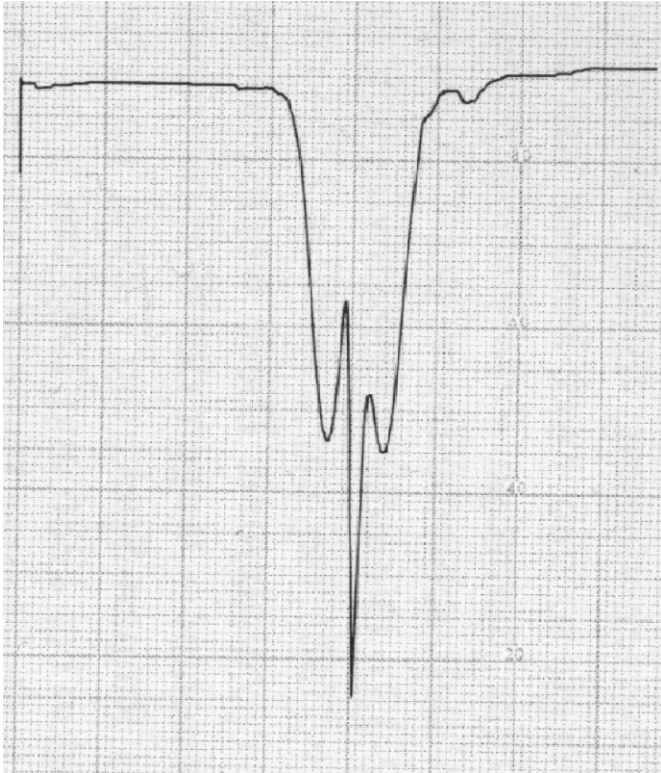


Spektren

**Scharf hervortretende Linien treten nur bei Spektroskopie in der Gasphase auf.
In kondensierten Phasen sind die Linien teilweise bis stark verschwommen.**

Grund: Kondensierte Phasen behindern die Rotation des Moleküls

Spektren von Benzol

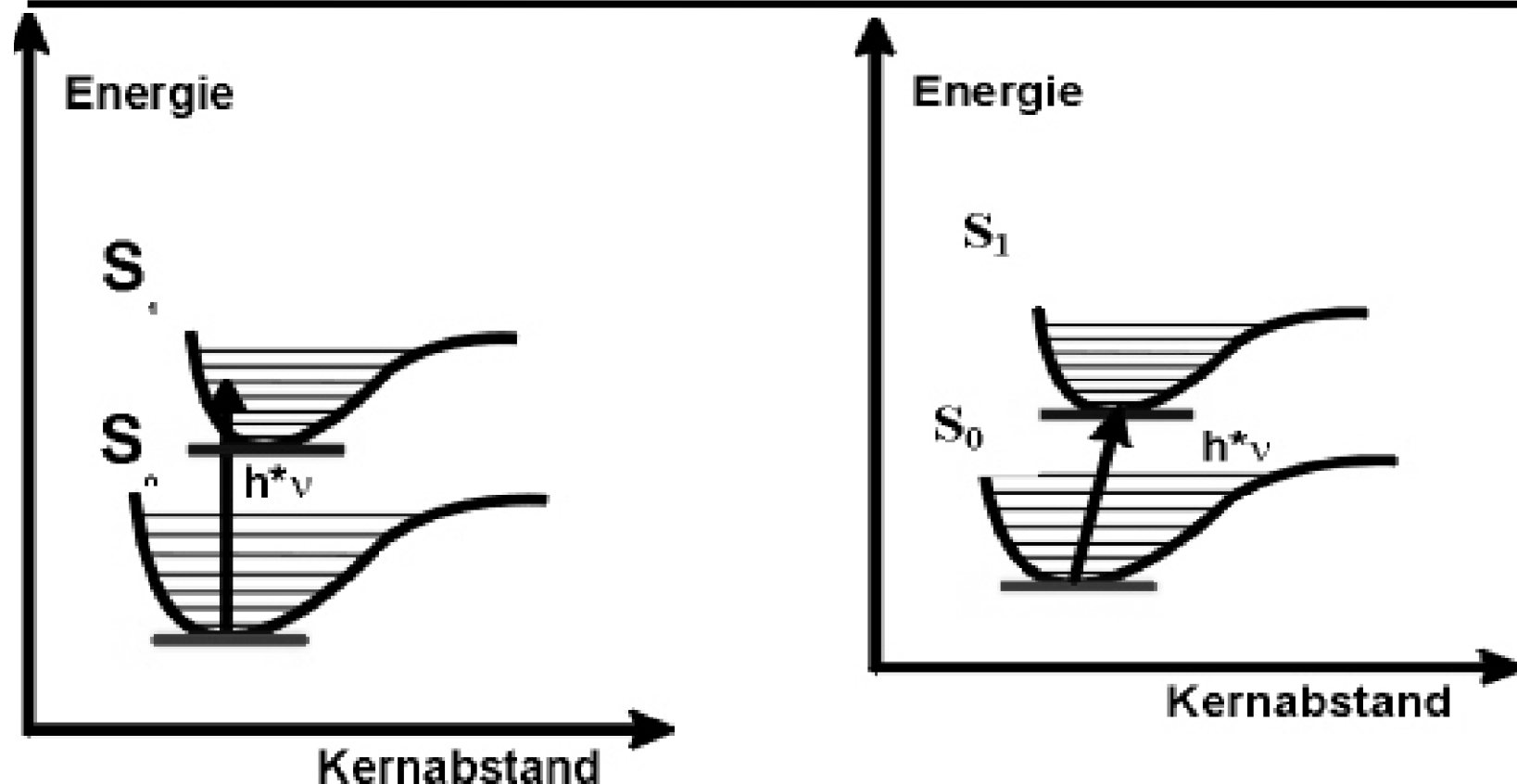


Im gasförmigen Zustand



Im flüssigen Zustand

Franck-Condon-Prinzip



Nach dem Frank-Condon-Prinzip ändert sich der Kernabstand während der Anregung nicht ("träge" Kernmasse). Daher muß diese Anregung zwangsläufig zu einem höheren Energiezustand des ersten angeregten Zustands führen. Der direkte Übergang in das niedrigste Niveau (Abbildung rechts) ist verboten.

Elektronische Übergänge

Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Molekülorbits.

- ▶ Atomabstand ändert sich
- ▶ Trägheitsmoment ändert sich
- ▶ Vibrationsenergie $\hbar\omega_0$ ändert sich

Energie Niveaus insgesamt:

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

Für die Übergänge gilt:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_n + \Delta E_{rot}$$

mit:

$$\Delta E_n = (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 - (n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1$$

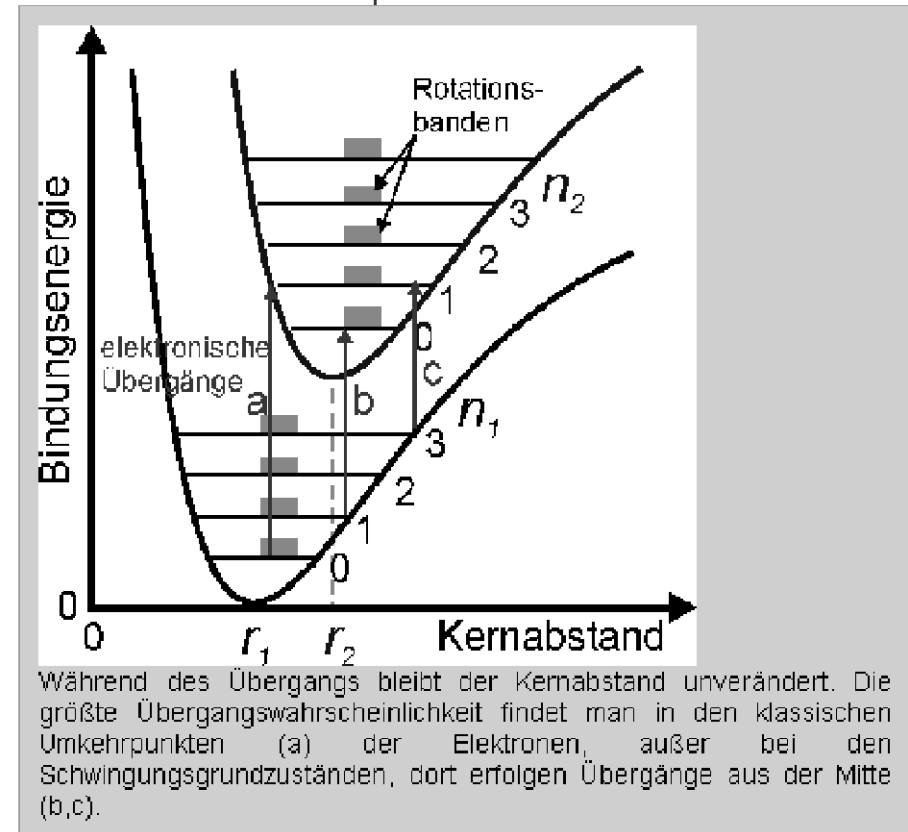
$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_2}l_2(l_2+1) - \frac{\hbar^2}{2I_1}l_1(l_1+1)$$

Jeder Übergang ist Folge von Banden bestimmt durch $n_a \rightarrow n_b$ und allen $l_a \rightarrow l_b$.

Auswahlregeln:

- ▶ $\Delta l = 0, \pm 1$
- ▶ $\Delta s = 0$
- ▶ Δv nach Franck-Condon-Prinzip

Übergang zwischen elektronischen Zuständen nach Franck-Condon-Prinzip



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