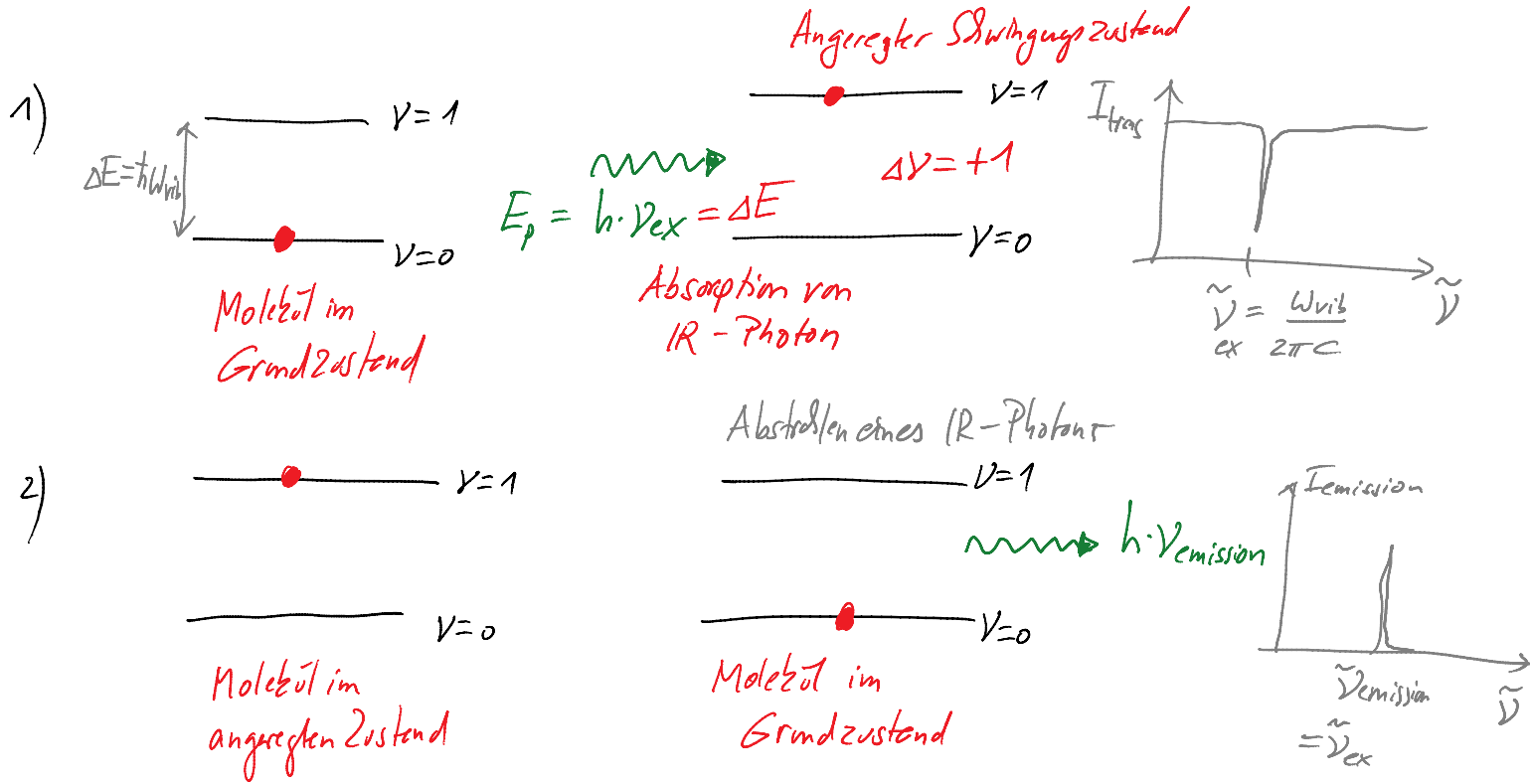
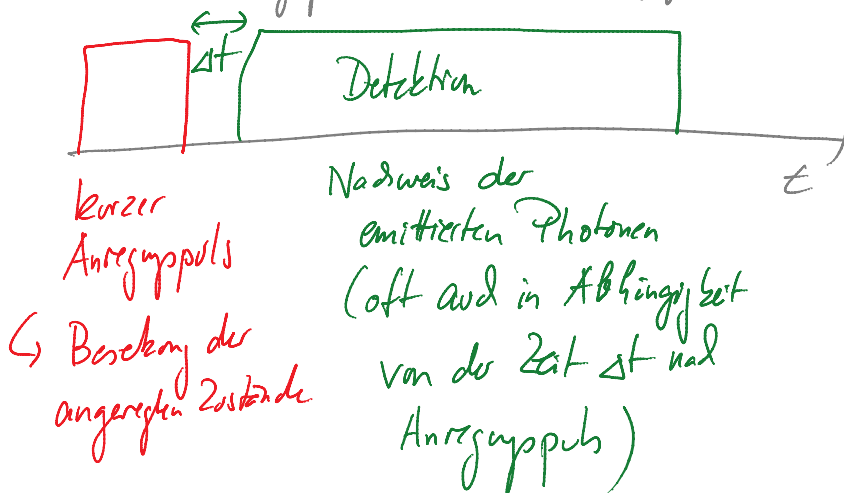


Absorption & Emission von IR Strahlung



Bemerkung: Während für Absorptions-Spektren oft kontinuierliche Einstrahlung verwendet wird, wird Emissions-Spektroskopie oft mit einer kurzen gepulsten e-m Anregung durchgeführt



Beispiele für Kraftkonstanten 2-atomiger Moleküle

Dispersie für 1/2 Kapazitätswert

HF	HCE	HRr	HT	CO	ND	ICE	$k \left[\frac{N}{m} \right]$
966	516	412	374	1902	1592	238	

Besetzungszahlen der Schwingungszustände ψ_v mit Energie E_v

$$N_v \sim e^{-E_v/kT}$$

Boltzmann-Gesetz

$k = k_B = \text{Boltzmann Konstante}$

$T = \text{Temperatur [K]}$

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

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_0/kT}}$$

$$= e^{-E_1/kT + E_0/kT} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} = e^{-\Delta E/kT}$$

$$= e^{-\frac{h\omega_{\text{vib}}}{kT}}$$

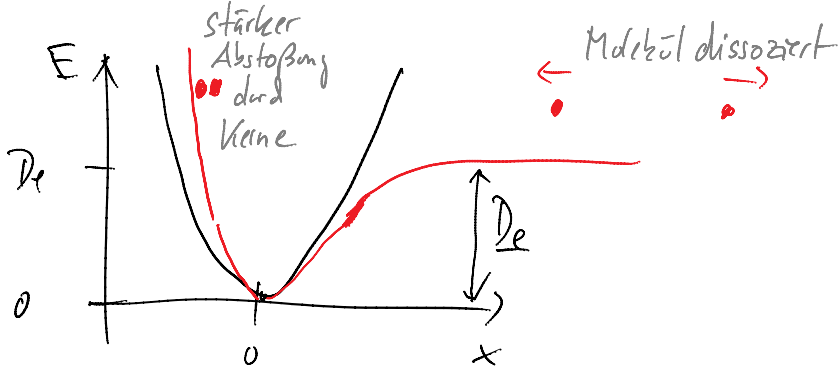
Beispiele für 2-atomige Moleküle

	HF	HCl	ICE
$\tilde{\nu}_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}]$	4138	2990	2309
$\frac{N_1}{N_0} (300\text{K})$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$	0.16

$$\rightarrow \omega_{\text{vib}} \rightarrow \frac{N_1}{N_0}$$

hauptsächlich im Grundzustand!

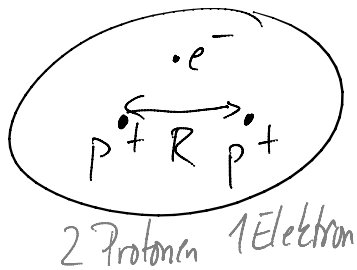
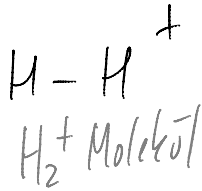
Realistischere Schwingungspotentiale (Morse-Potential)



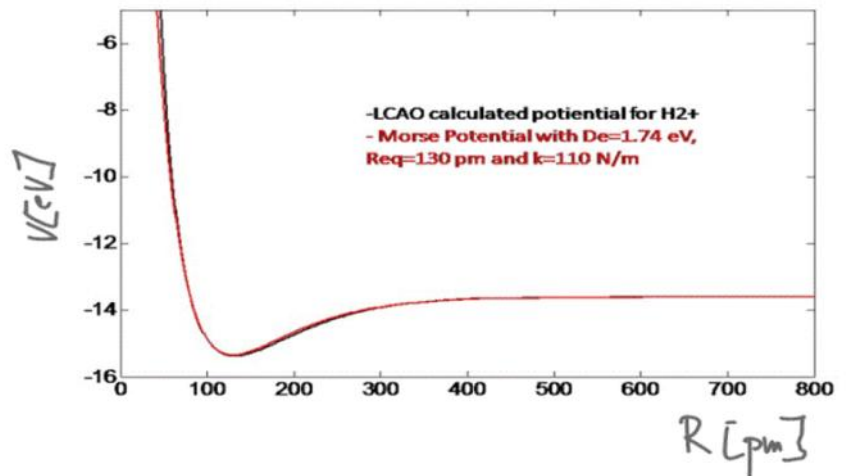
empirisch: Morse-Potential $V(R) = D_e [1 - \exp(a \cdot (R_0 - R))]^2$

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

QM-Ansatz



Finde Eigenfunktionen ψ_n und
Eigenenergien E_n als Funktion von R
→ $V(R)$



Für Morse-Potential gilt:

$$\textcircled{1} E_v = \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_{\text{vib}} - \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot \omega_{\text{vib}} \cdot \chi_e$$

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

mit Anharmonizitätskonstante
 $\chi_e = \frac{\hbar \omega_{\text{vib}}}{4D_e} \ll 1$

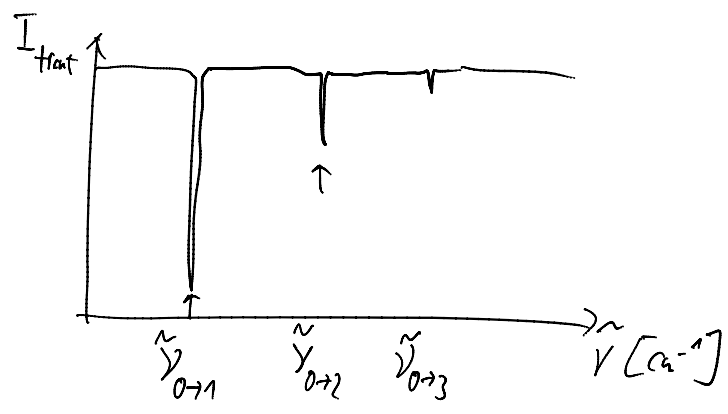
mit abnehmender Intensität

- (2) Δv erlaubte Übergänge = $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ mit abnehmender Intensität
 kann aus Spektrum bestimmt werden
- (3) Dissoziationsenergie $E_{\text{diss}} = D_e - \frac{1}{2} h \omega_{\text{vib}}$
- (4) E-Abstände nehmen mit steigendem v ab, konvergieren gegen D_e

Beispiele für 2-atomige Moleküle

	HF	HBr	HI	KO	NO
x_e	0.0218	0.0171	0.0172	0.0061	0.0073
$D_e \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$	135	87	71	257	150

Bestimmung von k, D_e aus IR-Absorptions-Spektrum



$$\begin{aligned}
 E_0 &= h \left(\frac{1}{2} \right) \omega_{\text{vib}} - h \left(\frac{1}{4} \right) \omega_{\text{vib}} \cdot x_e \\
 E_1 &= h \left(\frac{3}{2} \right) \omega_{\text{vib}} - h \left(\frac{9}{4} \right) \omega_{\text{vib}} \cdot x_e \\
 E_2 &= h \left(\frac{5}{2} \right) \omega_{\text{vib}} - h \left(\frac{25}{4} \right) \omega_{\text{vib}} \cdot x_e
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{0 \rightarrow 1} &= h \omega_{\text{vib}} - 2 h \omega_{\text{vib}} \cdot x_e \\
 \Delta E_{0 \rightarrow 2} &= 2 h \omega_{\text{vib}} - 6 h \omega_{\text{vib}} \cdot x_e
 \end{aligned}$$

$$c \cdot \lambda \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \frac{\Delta E_{0 \rightarrow 1}}{h \cdot c} = \frac{h \cdot 4\nu_{12}}{h \cdot c} - \frac{2h \cdot W_{12} \cdot x_e}{h \cdot c} = \frac{W_{12}}{2\pi c} - \frac{W_{12} \cdot x_e}{\pi c}$$

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = \frac{W_{12}}{\pi c} - \frac{3 \cdot W_{12} \cdot x_e}{\pi c}$$

Auflösen nach W_{12} }
$$3 \cdot \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = \frac{3W_{12}}{2\pi c} - \frac{2W_{12}}{2\pi c} = \frac{W_{12}}{2\pi c}$$

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}} = W_{12} = 2\pi c \left(3\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} \right)$$

Bestimmung von Kraftkonstanten

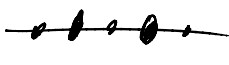
aus Spektrum abgelesen


genauso durch Auflösen nach x_e

$$\frac{h \cdot W_{12}}{4De} = x_e = \frac{2\nu_{0 \rightarrow 1} - \nu_{0 \rightarrow 2}}{(6\nu_{0 \rightarrow 1} - 2\nu_{0 \rightarrow 2})} = \frac{2\nu_{0 \rightarrow 1} - \nu_{0 \rightarrow 2}}{2(3\nu_{0 \rightarrow 1} - \nu_{0 \rightarrow 2})}$$

Bestimmung der Dissoziationsenergie E_{diss}

Erweiterung auf mehratomige Moleküle (N Atome)

lineare Moleküle:  $3N-5$ Schwingungs-Moden

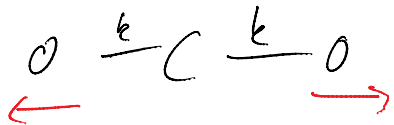
nichtlineare Moleküle  $3N-6$ Schwingungs-Moden



Maximale Anzahl der Freiheitsgrade ist $3N$ (x, y, z Bewegung jedes Atoms)
 3 Freiheitsgrade für Translation (alle in x, alle in y, alle in z-Richtung)
 3 Freiheitsgrade für Rotation (alle um x, alle um y, alle um z-Richtung)
 bleiben: $3N-6$ für Schwingung

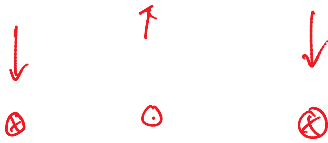
Beispiele für $N=3$

lineares Molekül O-C-O $3N-5$ Schwingungs-Moden = 4



sym. Streckschwingung

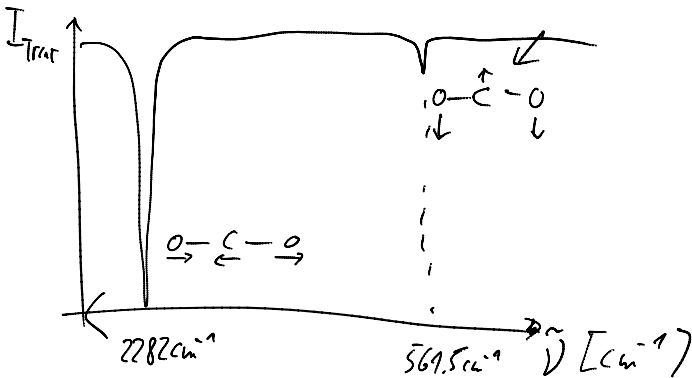
{ ist nicht IR-aktiv, da sich das elektr. Dipolmoment bei Schwingung nicht ändert! }



2 Biegeschwingung



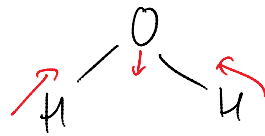
asym. Streckschwingung



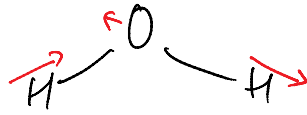
Nichtlineares Molekül H_2O



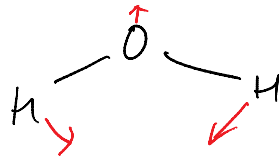
symmetrische Streckschwingung



Symmetrische Streckschwingung



asymmetrische Streckschwingung



Biegeschwingung

