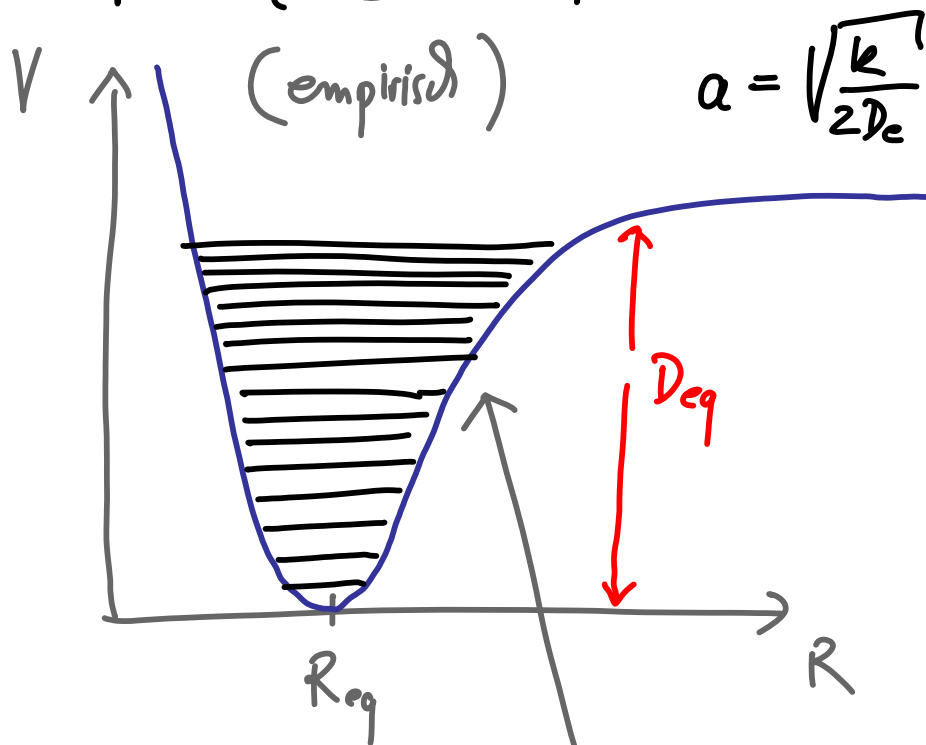


Anharmonischer Oszillator (Morse Potential)

$$V = D_e \cdot [1 - \exp(a(R_{eq} - R))]^2$$



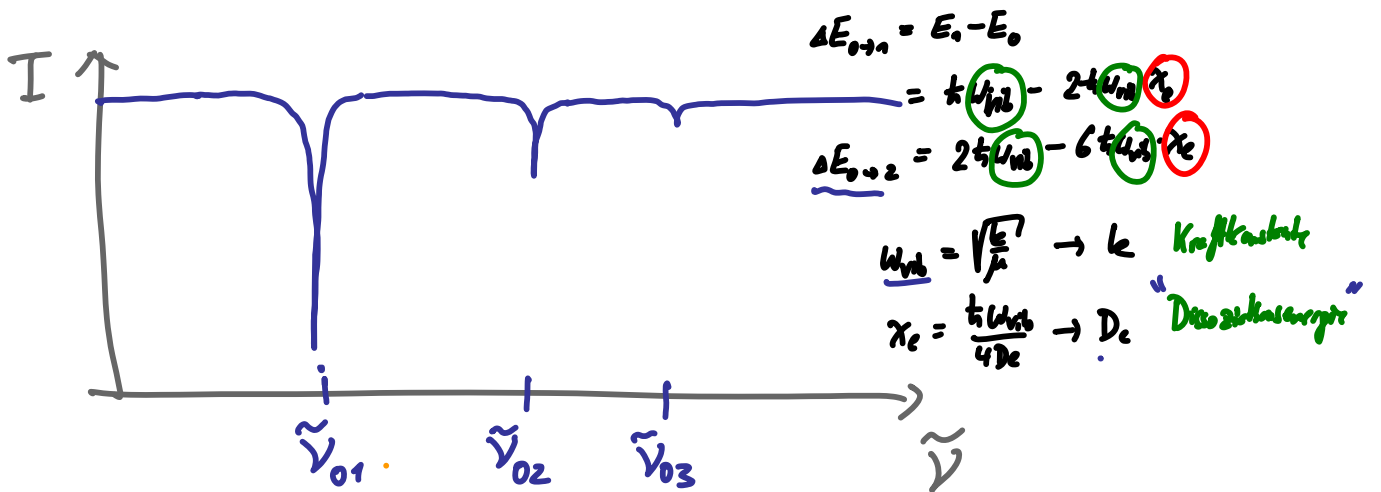
E-Niveaus nicht mehr
äquidistant

$$E_\nu = \hbar \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_{vib} - \hbar \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_{vib} \cdot x_e$$

$$x_e : \text{Anharmonizitätskonstante} = \frac{\hbar \omega_{vib}}{4D_e} \ll 1$$

$$\text{Dissoziationsenergie } E_{dis} = D_e - \frac{\hbar \omega_{vib}}{2}$$

Auswahlregeln für Absorption $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3$
 da anperm. Oszill.
 sind wech. Intensität



$\rightarrow k$ (Bindungskonstante)
 $\rightarrow E_{dis}$ (Dissoziationsenergie)

Beispiele

| Molekül | $\tilde{\nu}_{vib}$ [cm^{-1}] | χ_e | k [$\frac{\text{N}}{\text{m}}$] | D_e [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$] |
|----------------|--|----------|-------------------------------------|--|
| HF | 4138.5 | 0.0218 | 966 | 135 |
| HBr | 2649.7 | 0.0171 | 412 | 87 |
| HI | 2309.5 | 0.0172 | 319 | 71 |
| CO | 2169.7 | 6.0061 | 1902 | 257 |
| NO | 1904.0 | 0.0073 | 1595 | 150 |
| N ₂ | 2330.7 | | 2260 | 227 |

Auswahlregeln für IR - Vibrationspektroskopie:

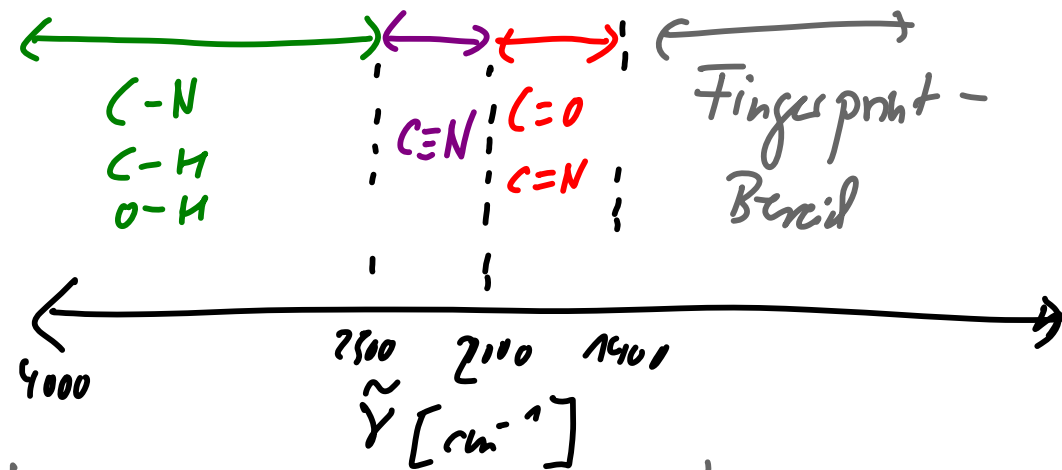
1) $\nu_{\text{ex}} = \Delta E/h$, $\Delta E = E_i - E_f$ ($i, f \in 1, 2, \dots$)

2) $n_i \neq 0$, Besetzung nach Boltzmann-Gesetz

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-(E_i - E_0)/kT}$$

3) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \neq 0$ Änderung des elektr. Dipols des Moleküls bei Schwingung.

Für mehratomige Moleküle gibt es $3N - 6$ Normalschwingungen
 (für lineare Moleküle $3N - 5$)



Schwingungen von spez. Teilgruppen des Moleküls