

Pflichtmodul PC-M
**Spektroskopie und Mikroskopie
komplexer Systeme I (SMKS* I)**

Kapitel 3:

Molekülspektroskopie in der Gashase: Rotationsspektren

- 3.1 Gasphasenspektroskopie
- 3.2 Zweiatomige starre Moleküle
- 3.3 Rotations-Raman-Spektroskopie
- 3.4 Der nicht-starre Rotator
- 3.5 Einfluss des Kernspins auf die Rotation
- 3.6 Mehratomige Rotatoren
- 3.7 Rotations-Schwingungsspektren

Claus Seidel, Jan Meisner, Ralf Kühnemuth, Peter Gilch

Lehrstuhl für molekulare physikalische Chemie

HHU Düsseldorf

3.1 Einleitung: Gasphasenspektroskopie

1. Wichtige chemische Prozesse spielen sich in der Gasphase oder an Grenzflächen Gasphase zu fest oder flüssig ab.

Beispiele: Verbrennung, Atmosphärenchemie, Astrochemie

2. In der Gasphase können Eigenschaften von Molekülen „an sich“, d.h. (fast) ohne Einfluss der Umgebung bestimmt werden.

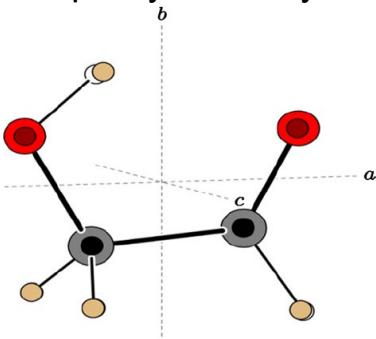
Beispiele für Eigenschaften: Dipolmomente, Bindungslängen und -winkel

Table 11

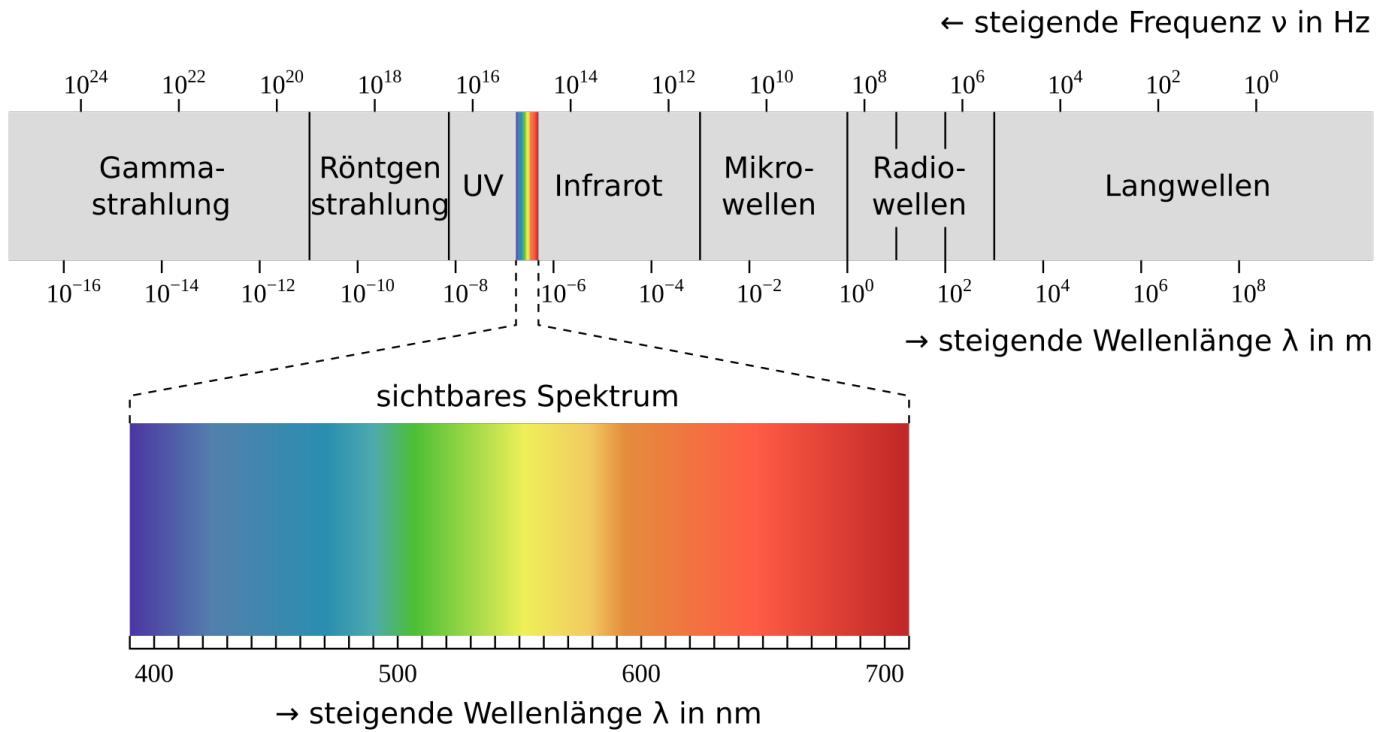
Comparison of experimentally determined structural parameters to those calculated at different levels of theory. Uncertainties are Costain errors.

Bond (Å)	This work	Marstokk and Møllendal [11]	MP2/6-311++G (d,p)	M062X/6-311++G (d,p)	B3LYP/6-311++G (d,p)	B3LYP/aug-cc-pVQZ
C=O	1.2102(36)	1.2094(3)	1.2164	1.2017	1.2079	1.2048
C—O	1.3996(32)	1.4366(7)	1.4030	1.3941	1.4015	1.3983
C—C	1.5012(29)	1.4987(4)	1.5097	1.5063	1.5070	1.5034
O—H	1.0554(29)	1.0510(5)	0.9669	0.9663	0.9692	0.9678
C—H _{aldehyde}	1.1038(27)	1.1021(3)	1.1059	1.1051	1.1076	1.1053
C—H	1.1030(20)	1.0930(3)	1.0994	1.0988	1.1011	1.0988
O···H	2.0011(30)	2.0069(4)	2.1036	2.1166	2.1403	2.1312
O···O	2.6851(15)	2.6974(4)	2.6980	2.6823	2.7060	2.6977
Angle (°) ^a						
C=C=O	121.90(43)	122.44(2)	121.94	121.83	122.14	122.19
C—C—H _{aldehyde}	115.97(35)	115.16(2)	116.44	116.67	116.28	116.21
C—C—O	112.28(31)	111.28(2)	112.26	112.29	112.80	112.66
C—O—H	102.35(32)	101.34(2)	105.50	107.23	106.92	106.89
C—C—H	108.37(29)	109.13(1)	107.64	107.72	107.77	107.79
H—C—H	106.18(28)	107.34(2)	107.24	106.87	106.41	106.21
H—C—O	110.69(34)	109.39(1)	110.93	111.00	110.91	111.05
O—H···O	119.67(33)	120.33(2)	118.15	115.81	115.75	115.85
H···O=C	83.78(23)	83.41(1)	82.14	82.852	82.39	82.40

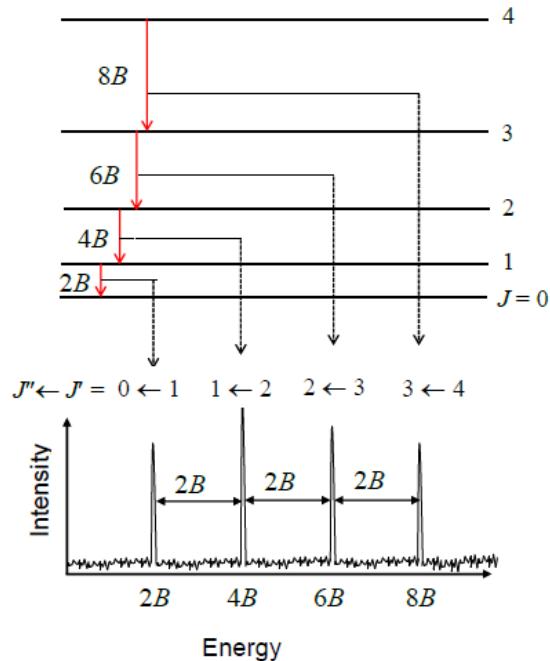
BSp: Glykolaldehyd



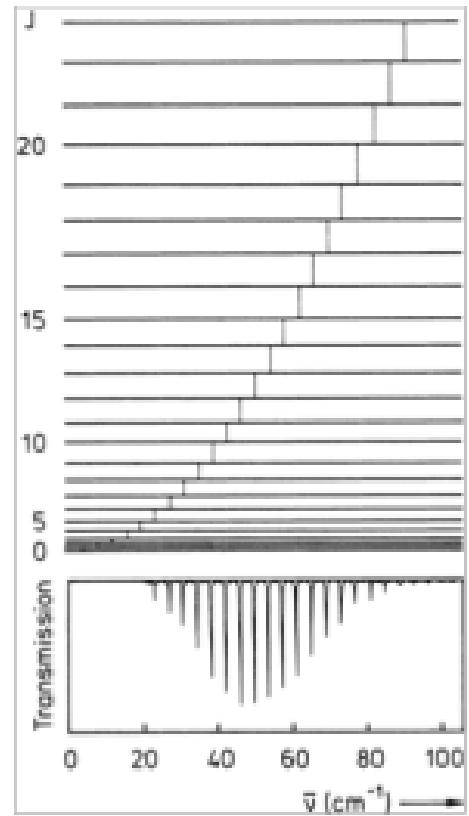
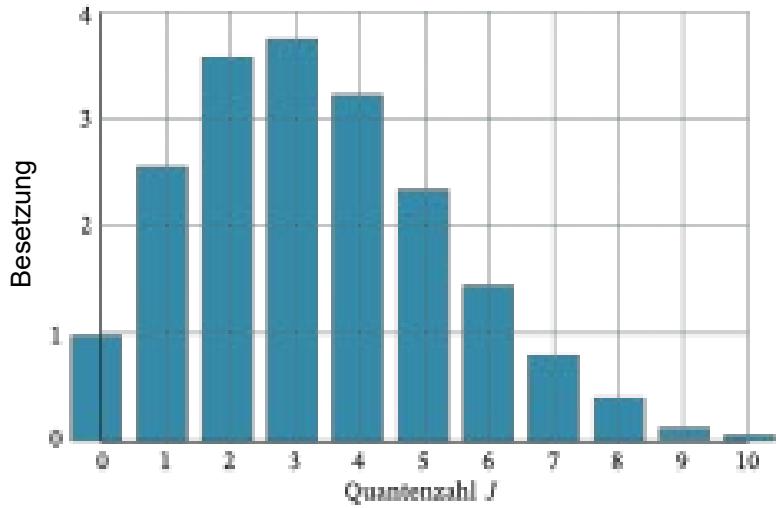
3.1 Elektromagnetisches Spektrum



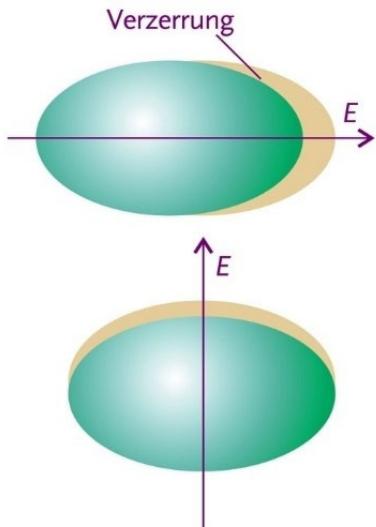
Mikrowellenspektrum: Rotation



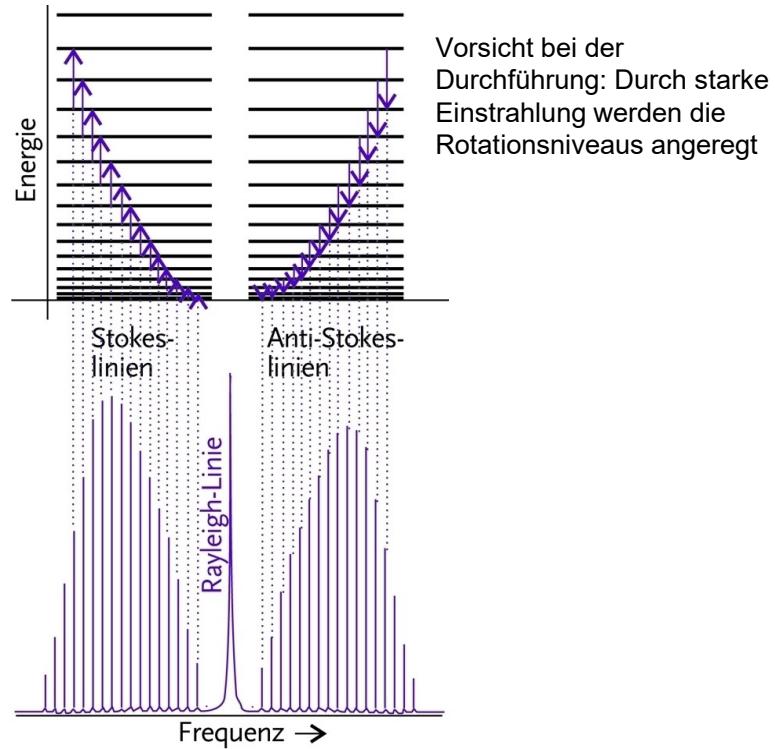
Besetzung der Rotationszustände



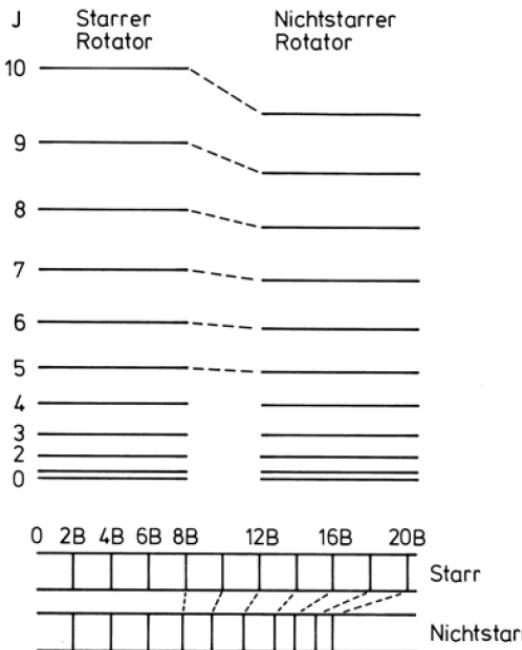
3.3 Rotations-Raman-Spektroskopie



Elektronendichte eines homoatomaren zweiatomaren Moleküle wird verzerrt (polarisiert). Die Polarisierung ist anisotrop (da es ja eine Vorzugsrichtung gibt).



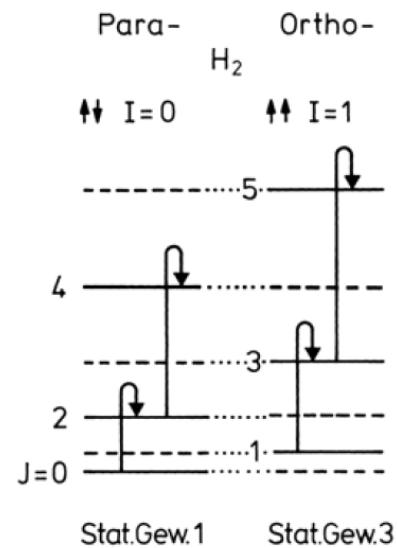
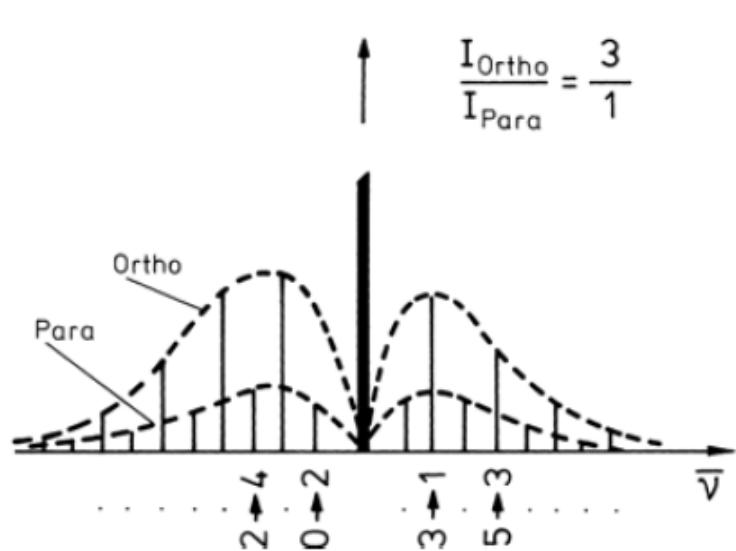
3.4 Der Nicht-Starre Rotator: Zentrifugaldehnung



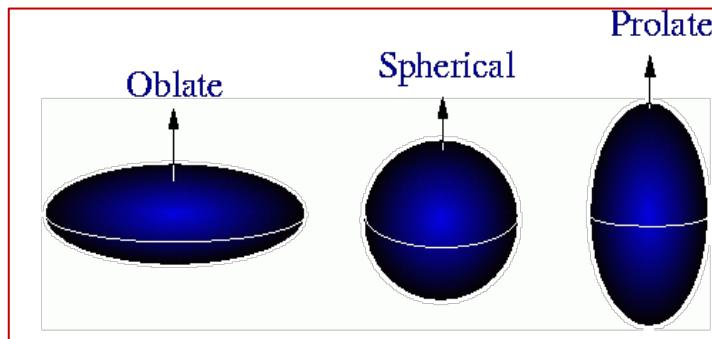
Effekt zu didaktischem
Zweck übertrieben
dargestellt

3.5 Kernspin und Rotation eines Homo-Dimers

Rotationsspektrum von H₂ mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1



3.6 Mehratomiger Starrer Rotator



Mehratomiger Starrer Rotator

1. Zweiatomige Moleküle



$$I = \mu R^2 \text{ mit } \mu = \frac{m_A m_B}{m_1}$$

2. Dreiatomige lineare Kreisel

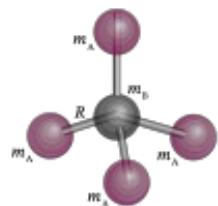


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m_1}$$

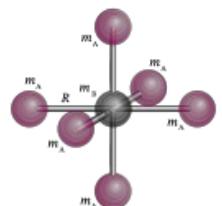


$$I = 2m_A R^2$$

4. Sphärische Kreisel

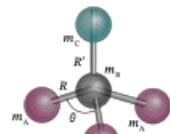


$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



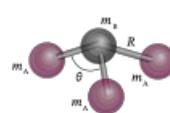
$$I = 4m_A R^2$$

3. Symmetrische Kreisel



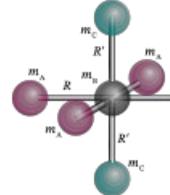
$$I_{\parallel} = 2m_A(1 - \cos \theta)R^2$$

$$I_{\perp} = m_A(1 - \cos \theta)R^2 + \frac{m_A}{m}(m_B + m_C)(1 + 2 \cos \theta)R^2 + \frac{m_C}{m} \left\{ (3m_A + m_B)R' + 6m_A R \left[\frac{1}{3}(1 + 2 \cos \theta) \right]^{1/2} \right\}^2$$



$$I_{\parallel} = 2m_A(1 - \cos \theta)R^2$$

$$I_{\perp} = m_A(1 - \cos \theta)R^2 + \frac{m_A m_B}{m}(1 + 2 \cos \theta)R^2$$

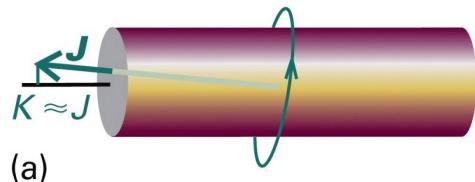


$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

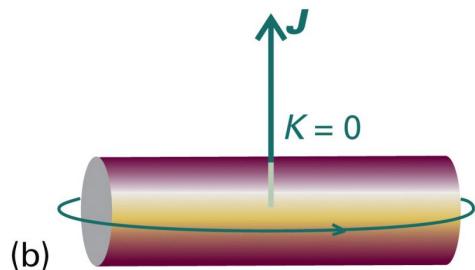
$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

Symmetrischer Rotator

Deutung der Quantenzahl K :

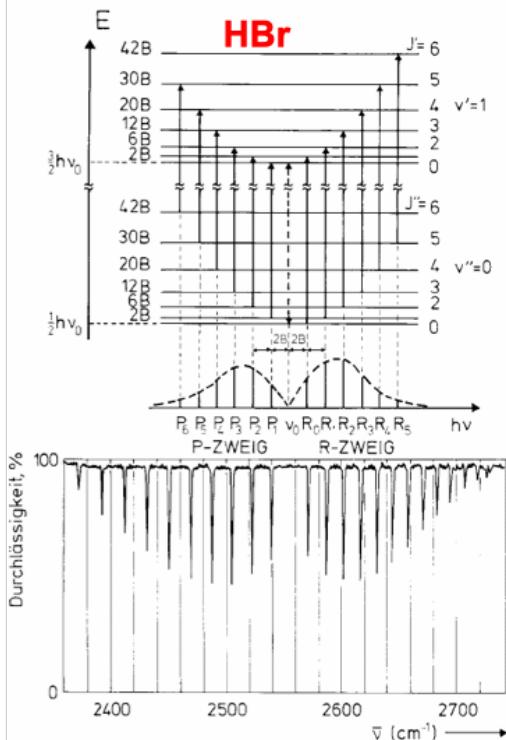


(a)



(b)

3.7 Rotations-Schwingungsspektroskopie



Auswahlregeln für
Lichtabsorption:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\Delta J = -1: \quad \text{P-Zweig}$$

Die Linien divergieren mit
zunehmendem J

$$\Delta J = 1: \quad \text{R-Zweig}$$

Die Linien konvergieren mit
zunehmendem J

$$\Delta J = 0: \quad \text{Q-Zweig}$$

! Verboten in meisten Fällen