

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.

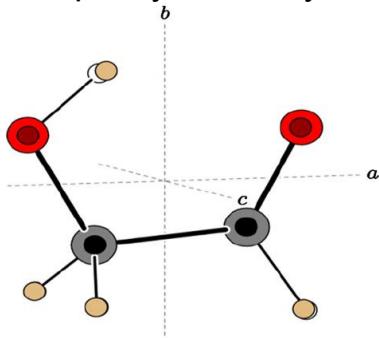
Beispiele für Eigenschaften: Dipolmomente, Bindungslängen und -winkel

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 <sub>aldehyde</sub>	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 (°) <sup>a</sup>						
C=C=O	121.90(43)	122.44(2)	121.94	121.83	122.14	122.19
C—C—H <sub>aldehyde</sub>	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: Einführung:

Was ist ein Molekül?

Anordnung von Protonen, Neutronen, Elektro-  
nen

Atomkerne

Born - Oppenheimer - Näherung:  
Kern- und Elektronenfreiheitsgraden

Freiheitsgrad (Riv; Nur  
Kerne)

Translation 3FG

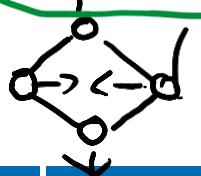


Rotation 3FG  
(2 bei lin. Mol.)



inteme FG

Schwingung (3N - 6) FG  
(3N - 5 bei lin. Mol.)



Spektroskopie:

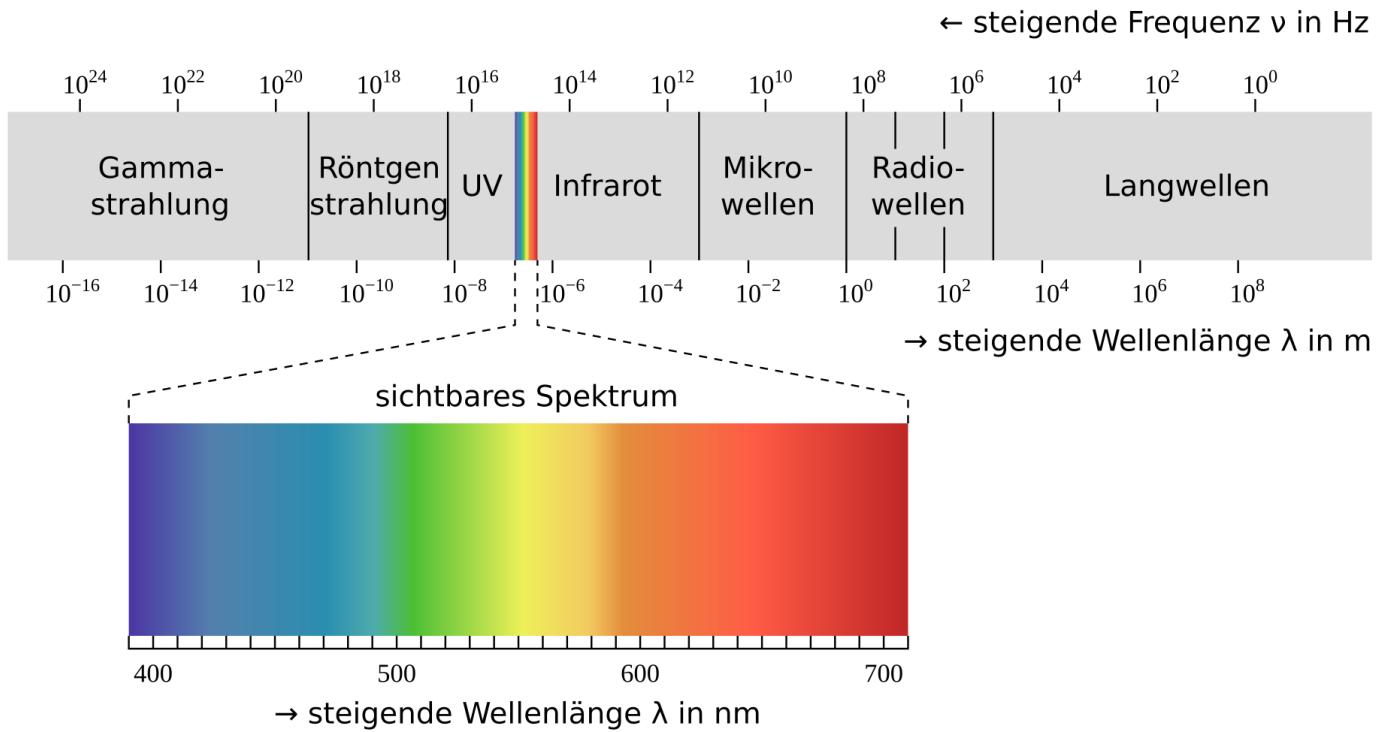
Doppler -  
Spektroskopie

Mikrowellen -  
spektroskopie

$\approx 10 \text{ cm}^{-1}$

IR - Spektroskopie  
 $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$

### 3.1 Elektromagnetisches Spektrum



# Vergleich zwischen linearer und Kreisbewegung

lineare Bewegung

Geschwindigkeit

$$v = \frac{ds}{dt} = \dot{s} \text{ in } \frac{m}{s}$$

Beschleunigung

$$a = \frac{d^2 s}{dt^2} = \ddot{s} \text{ in } \frac{m}{s^2}$$

Drehbewegung

Winkel  $\varphi | \phi$  (einheitslos)

Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi} \text{ in } \frac{1}{s}$$

Winkelbeschleunigung

$$\ddot{\omega} = \ddot{\varphi} \text{ in } \frac{1}{s^2}$$

Masse  $m$  in  $\text{kg}$

Trägheitsmoment

$$I = m \cdot r^2 \text{ in kg} \cdot \text{m}^2$$

mehrere Punktmassen:

$$I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2$$

$$\text{Impuls } \vec{p} = m \cdot \vec{v}$$

$$\text{in kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\text{Kraft: } \vec{F} = m \vec{a}$$

Drehimpuls: in  $\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}}$

$$\vec{L} = I \cdot \vec{\omega} = \vec{r} \times \vec{p}$$

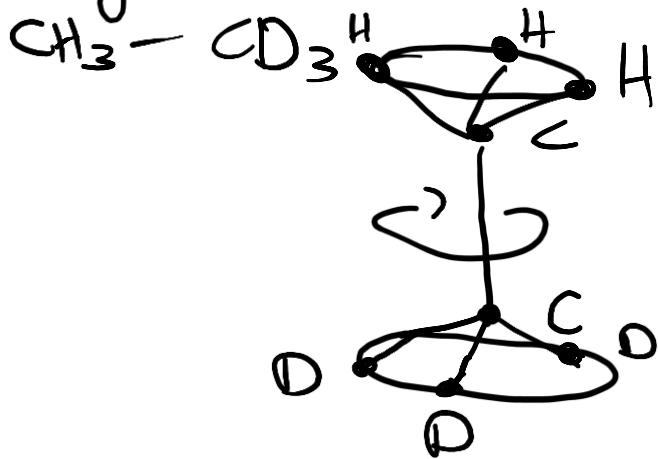
Drehmoment  $\vec{M}$

Kinetische

Energie  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$

in  $J = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$

Trägheitsmoment um eine Rotationsachse



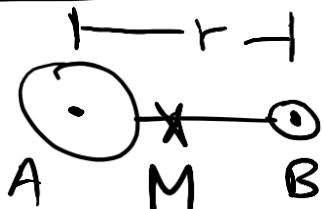
Rotationsgenergie:

$$E_{\text{Rot}} = \frac{1}{2} I \cdot \omega^2$$
$$= \frac{1}{2} I \cdot L^2$$

$$I = \sum_{i=1}^8 m_i \cdot r_i^2$$

### 3.2: Zweiatomige starre Moleküle

Starrer Rotator:



$m_A, m_B$ : Massen von Atom A und B

$$E_{\text{Rot}} = \frac{1}{2I} L^2$$

Quantenmechanik  $L^2 \rightarrow \hat{L}^2$

$\hat{L}$ : Drehimpulsoperator

mit  $\hat{L}^2 |\psi_{J,M_J}\rangle = \underbrace{\hbar^2 J(J+1)}_{\text{Rotationswellenfunktion}} |\psi_{J,M_J}\rangle$  Eigenwert (siehe QCCC)

$J$ : Hauptrotationsquantenzahl  $\rightarrow$  Energie  
 $M_J$ : Nebenrotationsquantenzahl  $\rightarrow$  Entartung

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

$$E_{\text{Rot}, J} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Die Rotationsenergie ist nicht kontinuierlich veränderbar, sondern quantisiert.

oft geschrieben:

$$\frac{E_{rot, J}}{h c} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \cdot I} J(J+1)$$

$$F_t = \frac{\hbar}{2\pi}$$

$F_c$ : Vakuum-Lichtgesch.

B: Rotationskonstante

Werte:

$$B(H^{35}(l)) \approx 10,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$B(CO) \approx 1,9 \text{ cm}^{-1}$$

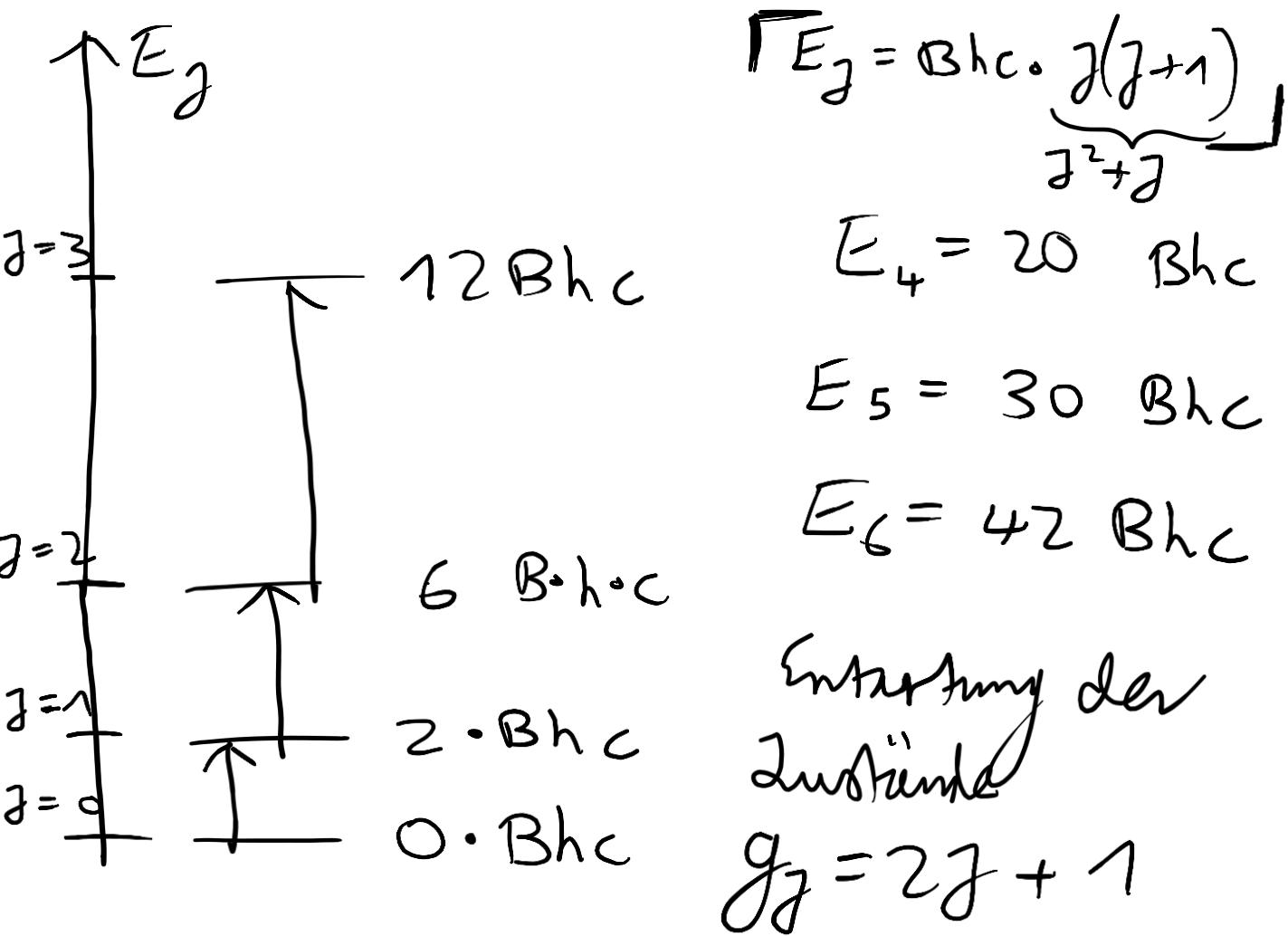
$$B(HBr) \approx 7,5 \text{ cm}^{-1}$$

Vgl.:

Thermische Energie  $T=300K$   
 $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$

## Ausgewählte Rotationskonstanten

Molekül	$R_e/\text{pm}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$
H <sub>2</sub>	74,16	60,8
Li <sub>2</sub>	267,3	0,673
N <sub>2</sub>	109,4	2,010
O <sub>2</sub>	120,7	1,446
NO	115,1	1,705
I <sub>2</sub>	266,6	0,037
ICl	232,1	0,114
HCl	127,4	10,59



Absorption / Emission eines Photons:

Drehimpulserhaltung (Photon hat einen Drehimpuls)

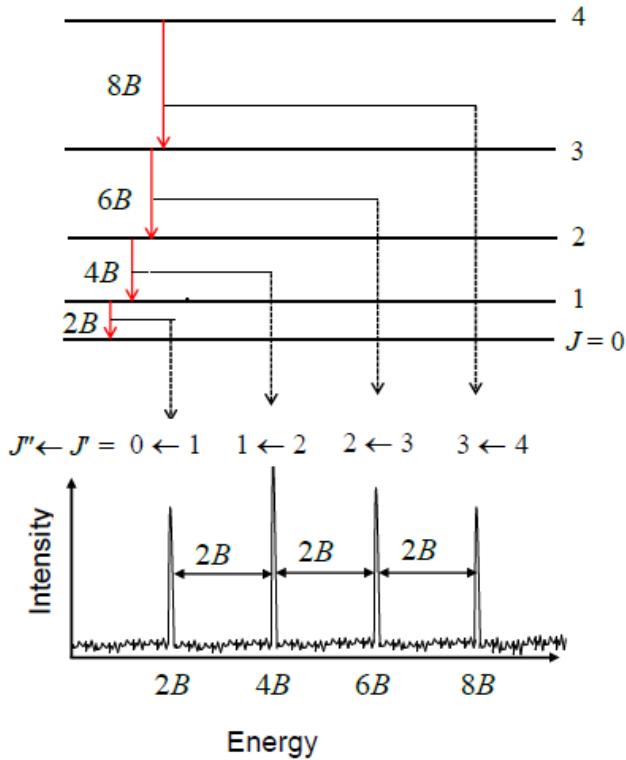
$$\Rightarrow \Delta J = \pm 1$$

$$E(J=1) - E(J=0) = 2 B h c$$

$$E(J=2) - E(J=1) = 4 B h c$$

$$E(J=3) - E(J=2) = 6 B h c \quad \text{u.s.w.}$$

## Mikrowellenspektrum: Rotation



Die Energie -  
differenzen werden  
mit zunehmendem  
 $J$  immer größer.  
Der resultierende  
Linienabstand ist  
konstant:  $2B\hbar c$

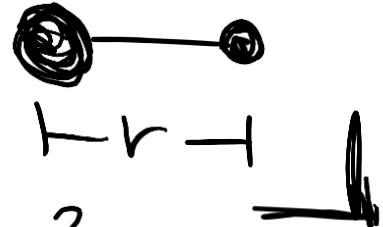
Aus dem Liniendistanzabstand:

$\Rightarrow B$

$\Rightarrow I$

$\Rightarrow r$

Erinnerung: Starrer  
Rotator



Was ist mit den Intensitäten?

Diese hängen von der abschwellenden Besetzung des Anfangszustandes ab.

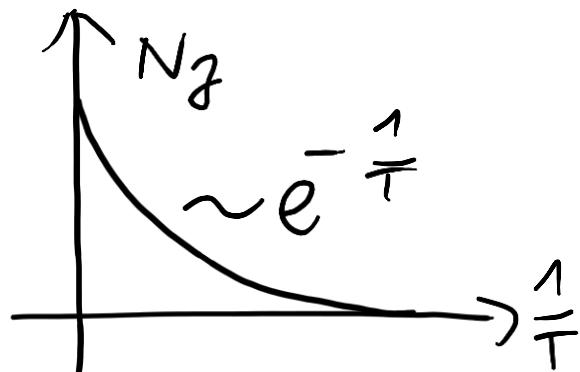
Besetzung eines Zustands:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}}$$

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

T: Temperatur

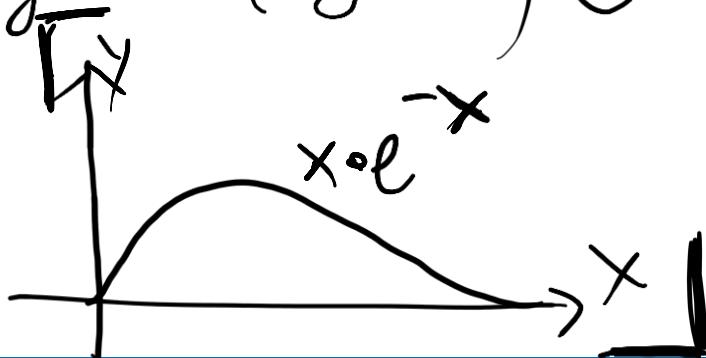
$$N_2 \sim e^{-\frac{E_2}{k_B T}}$$



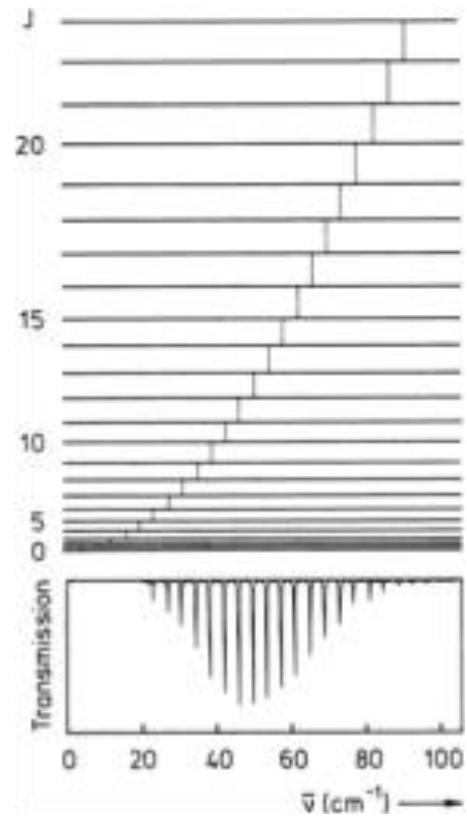
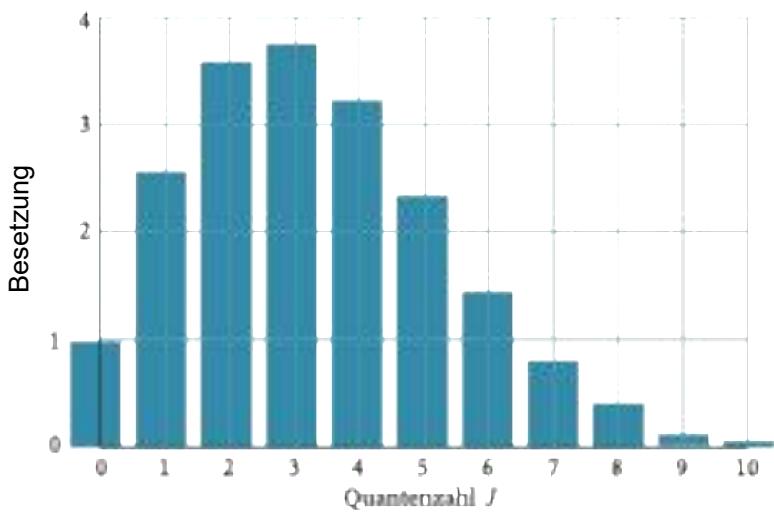
Die Entartung  $g_J = 2J + 1$  muss bei der Berechnung der Intensitäten berücksichtigt werden.

Besetzung des Energieniveaus

$$N_J \sim (2J+1) e^{-\frac{E_J}{k_B T}}$$



# Besetzung der Rotationszustände



Aus dem Maximum des Rotationspektrums  
kann man die Temperatur bestimmen:

$$N_J \sim (2J+1) e^{-\frac{E_J}{k_B T}}$$

$$= (2J+1) e^{-\frac{B_h c}{k_B T} \cdot J(J+1)}$$

$$\frac{dN_J}{dJ} = (2J+1) \cdot \left( -\frac{B_h c}{k_B T} \cdot (2J+1) \right) \cdot e^{-\frac{B_h c}{k_B T} J(J+1)}$$

$$+ 2 \cdot e^{-\frac{B_h c}{k_B T} J(J+1)}$$

$$\frac{dN_J}{dJ} = \left( (2J+1)^2 \cdot \left( -\frac{Bhc}{k_B T} + 2 \right) \cdot e^{-\frac{Bhc}{k_B T} J(J+1)} \right) = 0$$

$\neq 0$

$$\Rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{Bch}} - \frac{1}{2}$$

Weiterhin hängt die Intensität des  
Übergangs  $J \leftarrow J+1$

vom Übergangsdipolmoment

$$\langle \Psi_J | \hat{\mu} | \Psi_{J+1} \rangle \text{ ab.}$$

Stark polare Moleküle liefern stärkere  
Rotationsübergänge als unpolare

Molekül ohne permanentes Dipolmoment,  
d.h.  $\mu_0 = 0$ , haben im Mikrowellen-  
spektrum kein Signal, z.B.  
homatomare Moleküle.

### 3.3 Rotations-Raman-Spektroskopie:

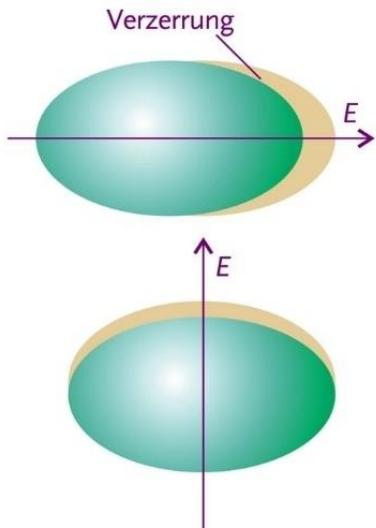
Molekül kann durch ein äußeres elektrisches Feld  $E$  polarisiert werden:

$$\mu_{\text{ind}} = E(t) \cdot \alpha$$

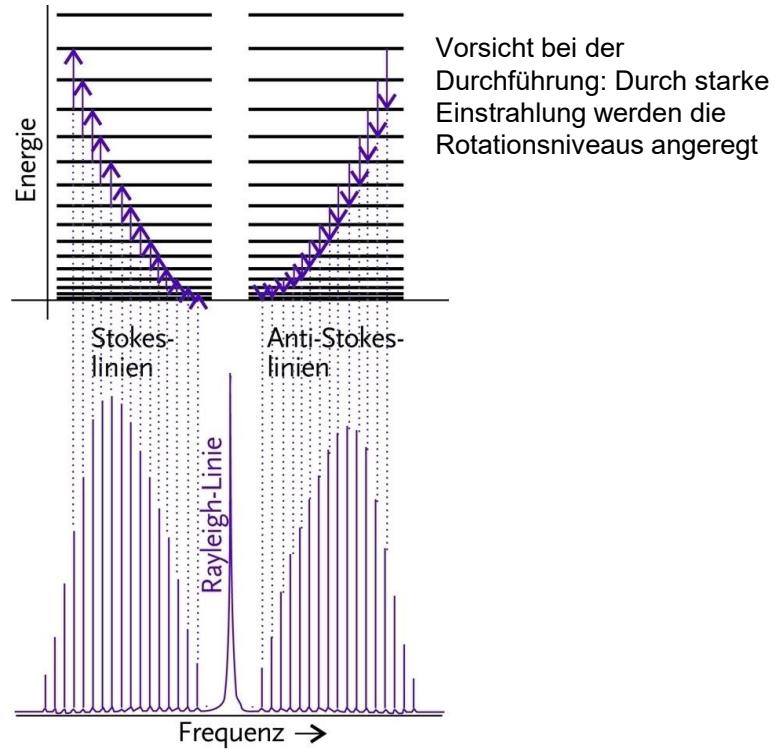
$\alpha$ : Polarisierbarkeit

Damit ist eine Absorption/Emission über einen Streuprozess möglich

### 3.3 Rotations-Raman-Spektroskopie



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



Hier gelten die Auswahlregeln  $\Delta J = \pm 2$

Damit sind die Energiedifferenzen

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(J+2) - E(J) \\ &= B h c \left( (J+2)(J+3) - J \cdot (J+1) \right) \\ &= B h c \left( J^2 + 5J + 6 - J^2 - J \right) \\ &= B h c (4J + 6)\end{aligned}$$

Linien bei 6 B

10 B

14 B

$J \rightarrow J + 2$  : Stokes - Linien

$J \rightarrow J - 2$  : Anti - Stokes - Linien

### 3.4. Der Nicht-Stare Rotator:

Bei hoher Drehgeschwindigkeit  $\omega$   
dehnt sich die Bindung



$\Rightarrow$  Zentrifugaldehnung

$r$  wird größer

$I = m r^2$  größer

Das wird empirisch mit einer Zerstreuungsdrehungskonstanten  $D$  beschrieben, die diese Änderungen ausdrückt:

$$\frac{E_J}{h_c} = B_J \cdot (J+1) - D \cdot J^2 (J+1)^2$$

$$D = \frac{4 \cdot B^3}{\omega_0^2}$$

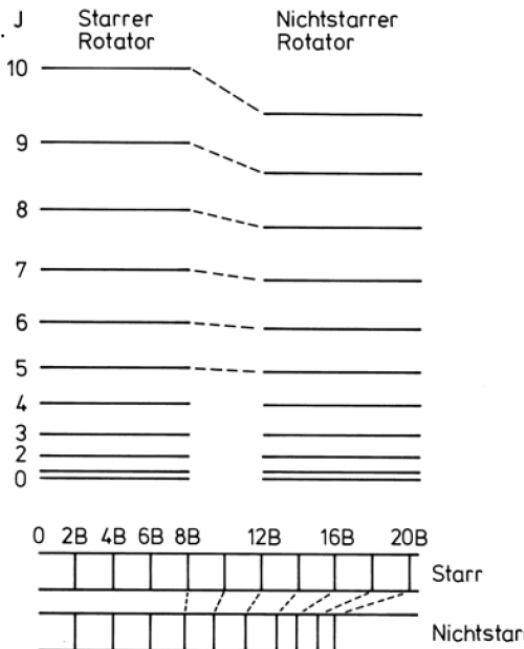
$\omega_0$ : Wellenzahl des harmonischen Oszillators

$$\text{Meist ist } D \sim 10^{-3} \cdot B$$

Der Dehnungseffekt ist insbesondere bei hohen Werten von  $\gamma$  bemerkbar.

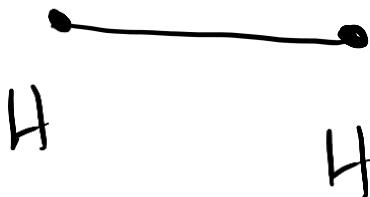
Abweichung von starren Rotator  $\sim \gamma^4$

## 3.4 Der Nicht-Starre Rotator: Zentrifugaldehnung



Effekt zu didaktischem  
Zweck übertrieben  
dargestellt

### 3.5: Einfluss des Kernspins auf die Rotation:

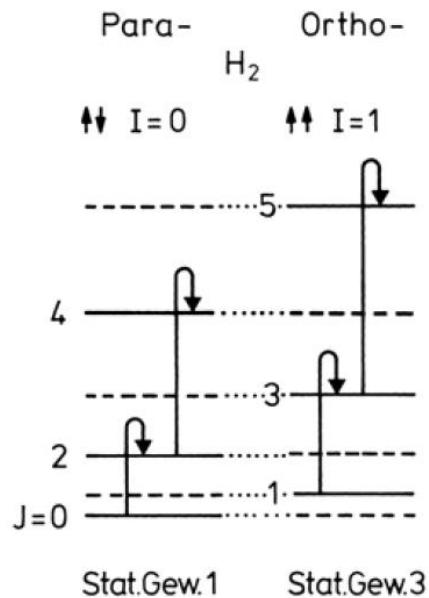
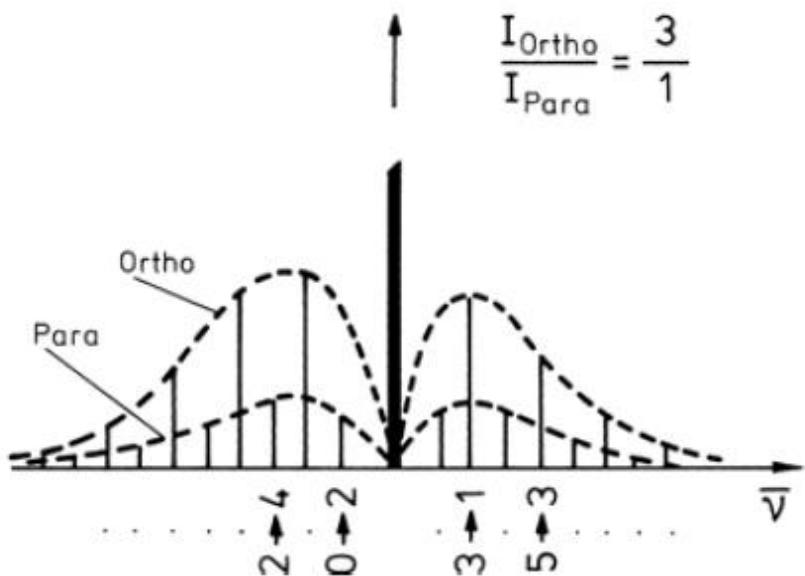


$^1H$ : Protonen haben einen Spin  $S = \frac{1}{2}$   
=> Fermionen

Wellenfunktion  $\Psi_{H_2}$  muss antisymmetr. bezügl. Vertauschung von zwei Fermionen sein.

## 3.5 Kernspin und Rotation eines Homo-Dimers

### Rotationsspektrum von H<sub>2</sub> mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1



$$\Psi_{H_2} = \underbrace{\Psi_{el}}_{\text{meist symmetrisch}} \cdot \underbrace{\Psi_{vib}}_{\text{symmetrisch}} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{Kernspin}$$

meist symmetrisch

$\Psi_{rot} \cdot \Psi_{Kernspin}$  muss antisymmetrisch sein

$J$	$\Psi_{rot}$	$\Psi_{Kernspin}$
0	symmetrisch	antisymmetr.
1	antisymmetrisch	symmetrisch
2	symmetrisch	antisym.

Kernspins sind entweder im

Singlett- $M$ -Zustand  $\Psi$

para- $H_2$ :  $J = 0, 2, 4, \dots$

Kernspin,  $S = 0$

ortho- $H_2$ :  $J = 1, 3, 5, \dots$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$
$$\Rightarrow g = 1$$

Triplet- $M$ -Zustand:

$$\Psi_{S=1} = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$= |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$= \hat{\frac{1}{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

3 Möglichkeiten

$$\Rightarrow g = 3$$

### 3.6.: Mehratomige Rotatoren:

Übersicht:

- 1.) lineare Rotatoren:  $D_\infty h$ ,  $C_\infty v$
- 2.) sphärischen Kreisel:  
drei äquivalente Drehachsen  
 $T_d$ ,  $O_h$  z.B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$

### 3.) Symmetrische Kreisel:

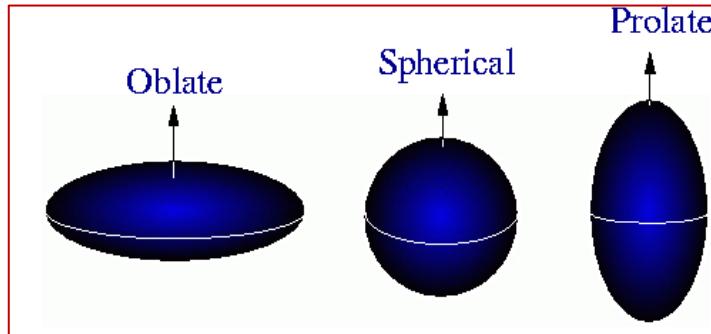
Es existiert eine ausgezeichnete, mindestens dreizählig Drehachse.

Man unterscheidet Oblat („Smartie“)  
und prolat („Zigarette“)

Zwei Drehachsen haben gleiches  
Trägheitsmoment.

$D_{\text{h}}, D_{\text{nd}}, C_{\text{nr}}, C_{\text{nh}}, C_n$  ;  $n \geq 3$

## 3.6 Mehratomiger Starrer Rotator



4.) Asymmetrischer Kreisel:

Es gibt drei unterschiedliche Trägheitsachsen.

Beisp. hat das Molekül noch Symmetrie,  
z.B.  $C_{2v}$ ,  $C_s$ , aber keine drei-  
oder mehrzählige Drehachse.

Im Allgemeinen ist das Trägheitsmoment ein Tensor 2. Stufe (als Matrix darstellbar):

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$$

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^{Home} m_i \cdot (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_i m_i x_i \cdot y_i$$

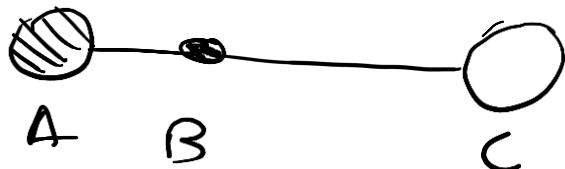
$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_i m_i x_i z_i$$

$$I_{yz} = I_{zy} = - \sum_i m_i \cdot y_i \cdot z_i$$

Was sind jetzt die Richtungen  $x, y, z$ ?

Symmetrie erlaubt es uns ggf., diese Lagen der Achsen (ohne Rechnung) festzulegen.

### 3.-6. 1: Lineare Kreisel:



$\leftarrow r_1 \rightarrow$

$\leftarrow r_2 \rightarrow$

Der Energieausdruck ist wie beim  
Zweiatomaren Rotor  $E_J = B_{ch} J(J+1)$   
mit  $(2J+1)$ -facher Entartung

Der Ausdruck für das Trägheitsmoment  $I$

ist jedoch etwas anders

Spezialfall

$$A - B - A$$

$$tr_1$$

$$tr_2$$

$$I = 2 \cdot m_A \cdot r^2$$

$$A - B - C$$

$$tr_1 -$$

$$tr_2 -$$

$$I = m_A r_1^2 + m_C r_2^2 - \frac{(m_A r_1 - m_C r_2)^2}{m_A + m_B + m_C}$$

## 3.6.2.: Sphärische Kreisel: $(\text{CH}_4, \text{SF}_6)$

Alle drei Trägheitsmomente  
sind gleich groß:  $I_a = I_b = I_c = I$

Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_c}$$

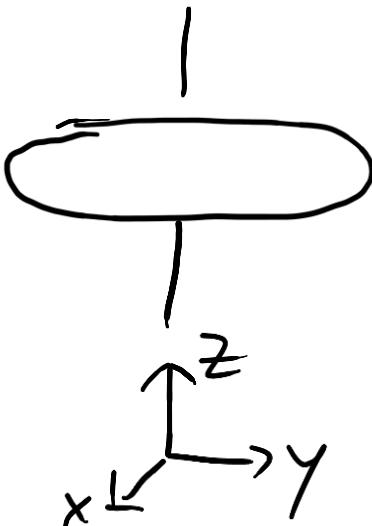
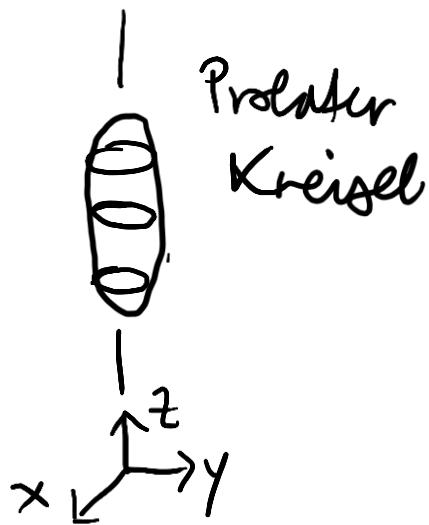
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \Rightarrow E_J = \beta h c \cdot J(J+1)$$

Aufgrund der Symmetrie kein  
Microwellenspektrum (da  $\mu_0 = 0$ )  
und kein Rotations-Raman-Spektrum  
(da  $\chi$  isotrop).

### 3.6.3. Symmetrische Kreisel:

Nur immer eine ausgewiesene Hauptachsachse



$$I_a = I_b = I_{\perp}$$

$$I_c = I_{\parallel}$$

(in z-Richtung)

$$\hat{H}_{\text{RF}} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_c} \quad I_a = I_b = I_{\perp}$$

$$= \frac{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_{\parallel}} \quad I_c = I_{\parallel}$$

$$\sqrt{\hat{L}^2} = \sqrt{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2}$$

$$= \frac{\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2}{2I_{\perp}} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_{\parallel}} = \frac{\hat{L}^2}{2I_{\perp}} + \hat{L}_z^2 \left[ \frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right]$$

$\hat{L}_z$  und  $\hat{L}^2$  kommutieren, ( $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$ )

d.h. es gibt gemeinsame Lösungsfunktionen  
Wir kennen bereits

$$\hat{L}^2 |\psi_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\psi_j\rangle$$

$$j=0, 1, 2, \dots$$

aus der QM:

$$\hat{L}_z |\psi_{j,k}\rangle = \hbar k |\psi_{j,k}\rangle$$

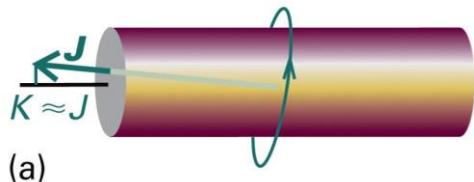
$$\Rightarrow E_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \hbar^2 \left( \frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \cdot K^2$$

K: zweite Quantenzahl; drückt die Orientierung der Rotation bzgl. der Hauptdrehachse aus.

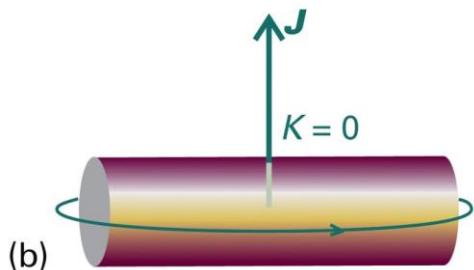
$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

# Symmetrischer Rotator

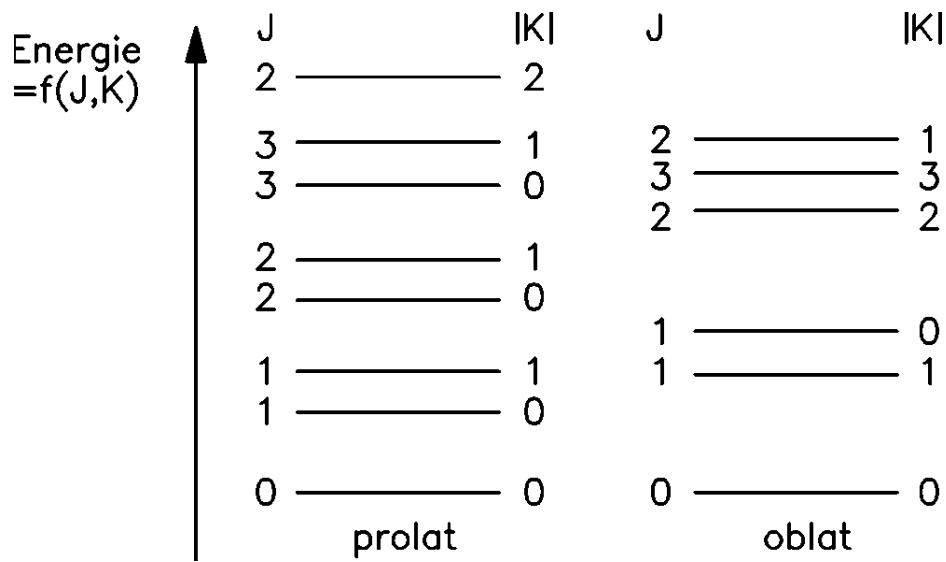
Deutung der Quantenzahl  $K$ :



(a)



(b)



# Mehratomiger Starrer Rotator

## 1. Zweiatomige Moleküle



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

## 2. Dreiatomige lineare Kreisel

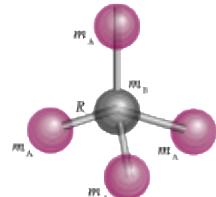


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m_1}$$

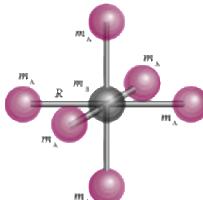


$$I = 2m_A R^2$$

## 4. Sphärische Kreisel

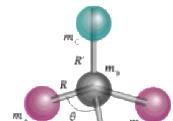


$$I = \frac{8}{3} m_A R^3$$



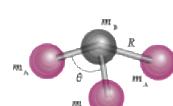
$$I = 4m_A R^2$$

## 3. Symmetrische Kreisel



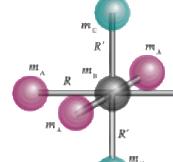
$$I_{\parallel} = 2m_A(1 - \cos \theta)R^2$$

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



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

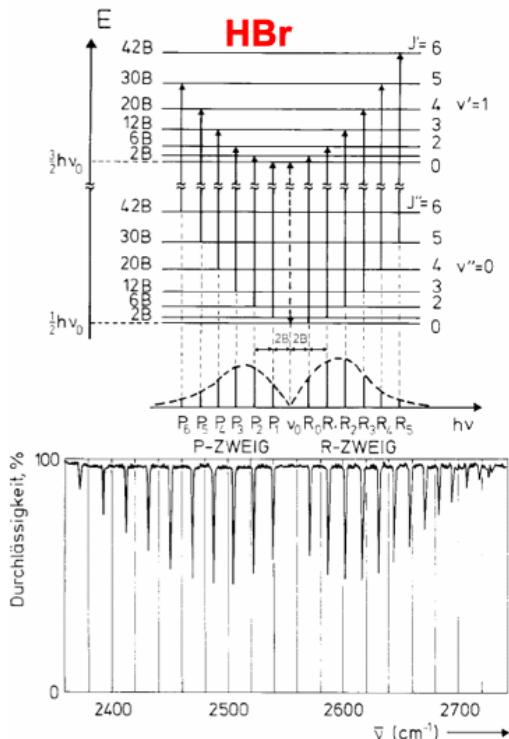
$$I_{\perp} = m_A(1 - \cos \theta)R^2 + \frac{m_A m_B}{m_1}(1 + 2 \cos \theta)R^2$$



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

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

## 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