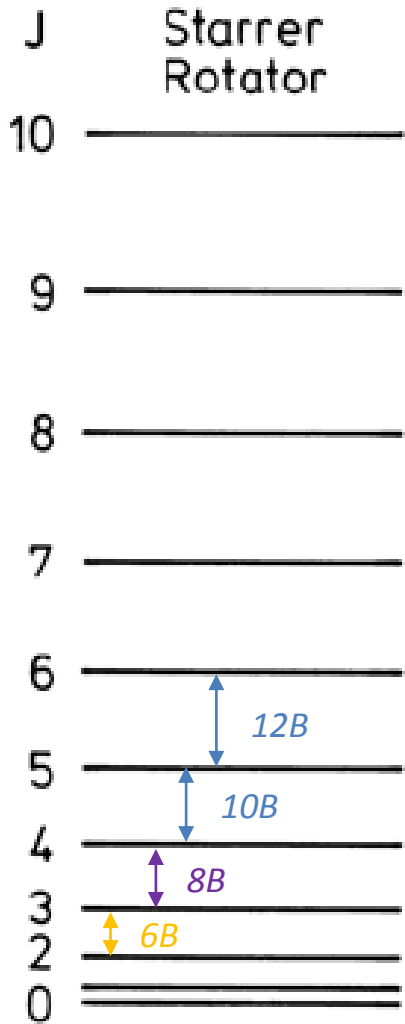


Rotationspektrum (MW) von HCl



$$E(J) = hcBJ(J + 1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

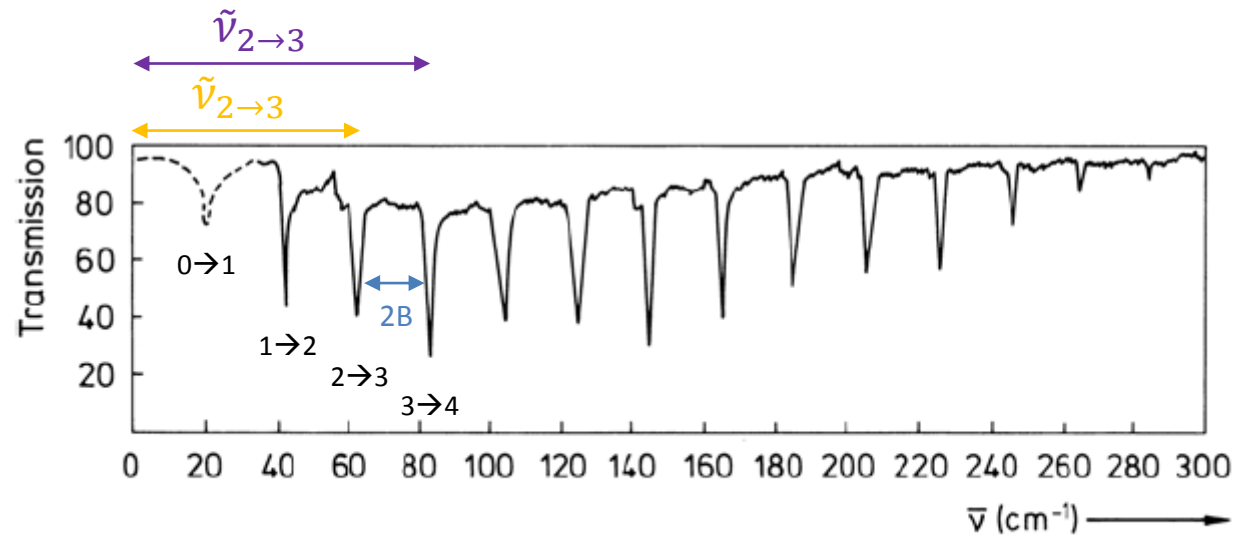
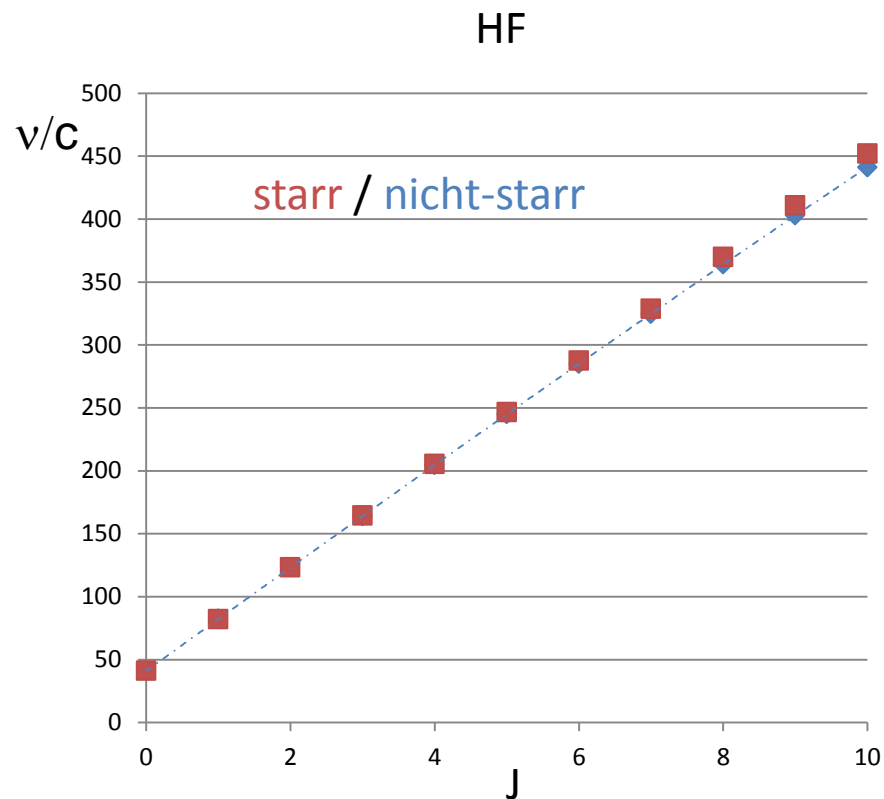
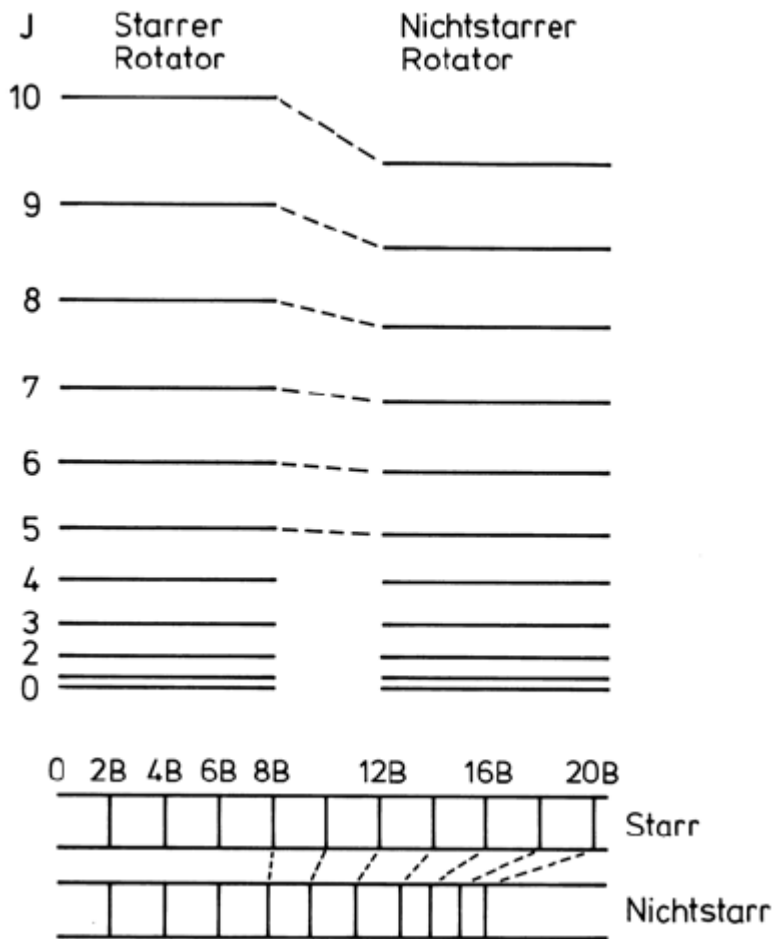


Abb. 9.1. Rotationspektrum von HCl in der Gasphase. Absorptionsspektrum. Die Minima der Transmission entsprechen Maxima der Absorption

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J + 1)$$

Der nicht-starre Rotator (2-atomig)



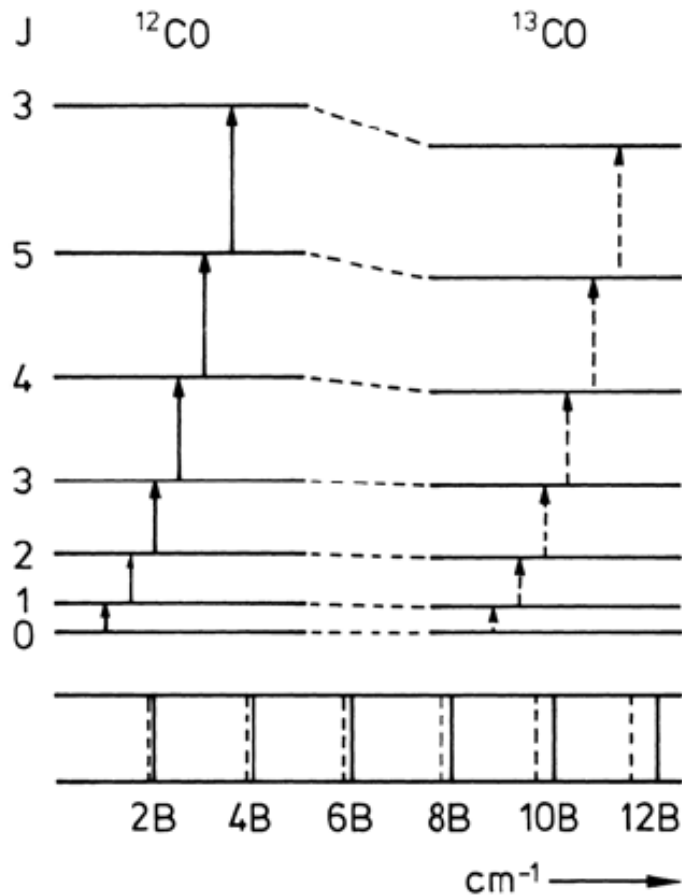
$$v/c = 41.122(J+1) - 0.000852(J+1)^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow B = 20.56 \text{ cm}^{-1}, D = 0.000213 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow v_{\text{vib}}/c = 4050 \text{ cm}^{-1}, k_{\text{vib}} = 960 \text{ Nm}^{-1}$$

(genauer: 4138.3 cm^{-1})

Isotopieeffekte in der MW-Rotationspektroskopie



Bestimmung von Isotopenmasse und -häufigkeit

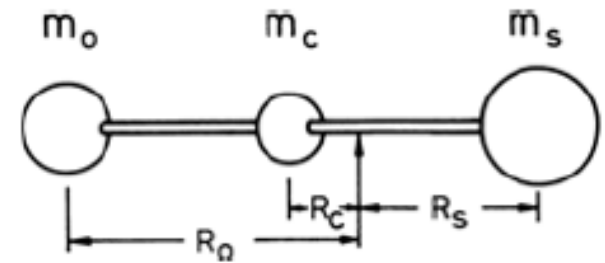
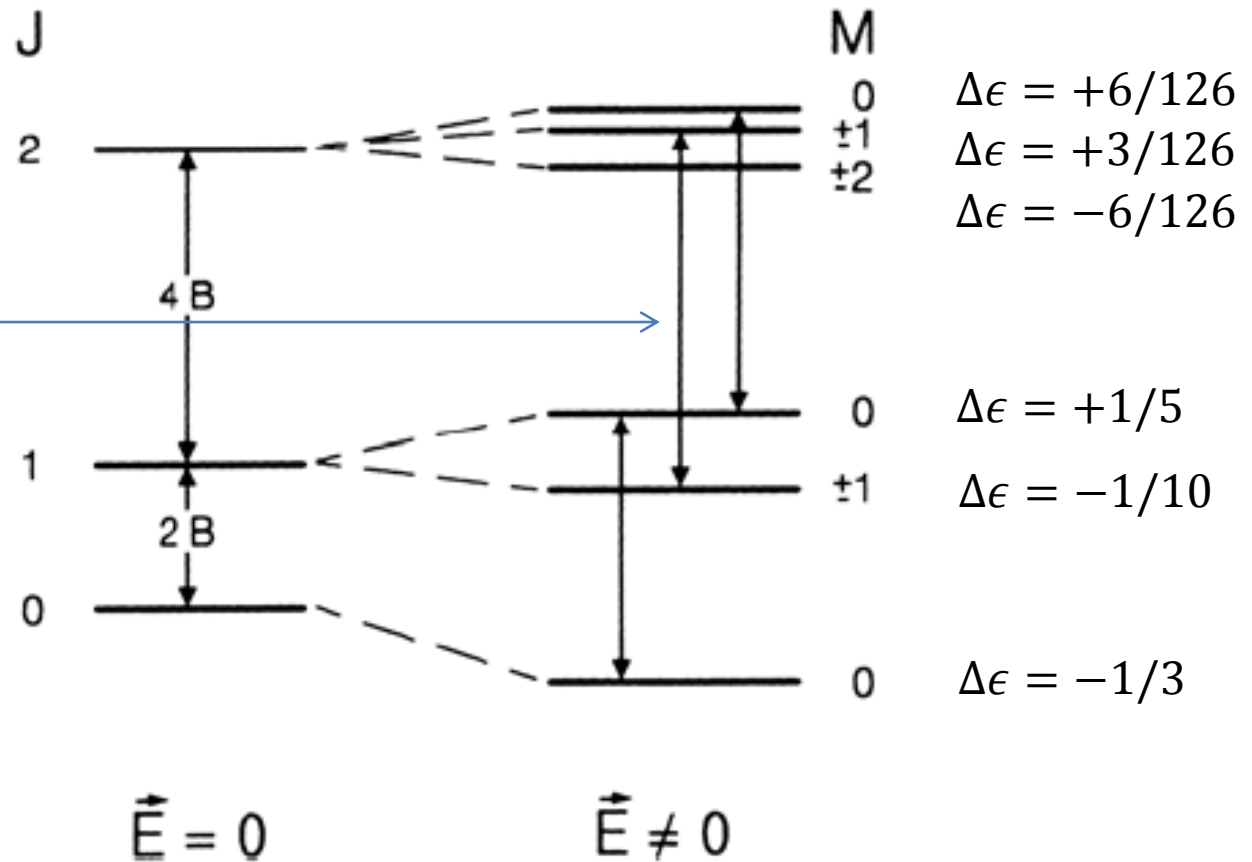


Abb. 9.7. Das Molekül Kohlenstoff-Oxysulfid, OCS, zur Definition der Bezeichnungen für die Massen und die Abstände der Atome O, C und S zum gemeinsamen Schwerpunkt

Bestimmung der Atomabstände im Molekül

Stark-Effekt

$$\Delta\Delta\epsilon = \left(+\frac{1}{10} + \frac{3}{126} \right)$$



(gezeigt sind nur Übergänge für $M_J=0$)

Rotation im symmetrischen Kreisel

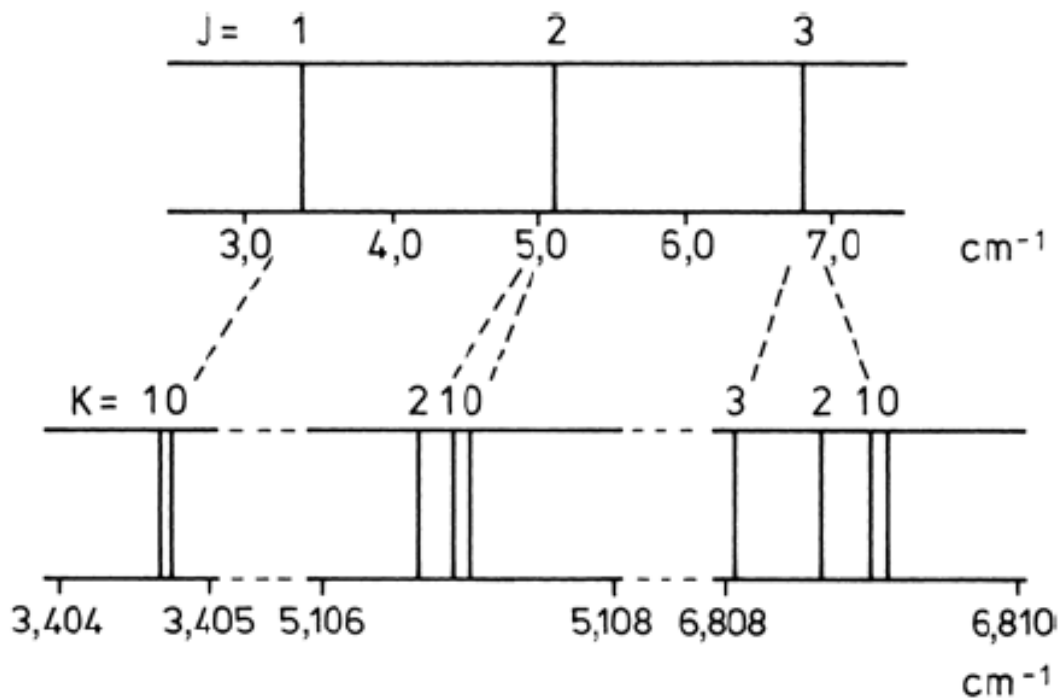


Abb. 9.10. Ausschnitt aus dem Rotationsspektrum des symmetrischen Kreisel-Moleküls CH_3F , schematisch. Die durch die Quantenzahl J gekennzeichneten Zustände (*oben*) spalten weiter auf nach der Quantenzahl K (*unten*). Nach Banwell

Haken & Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie

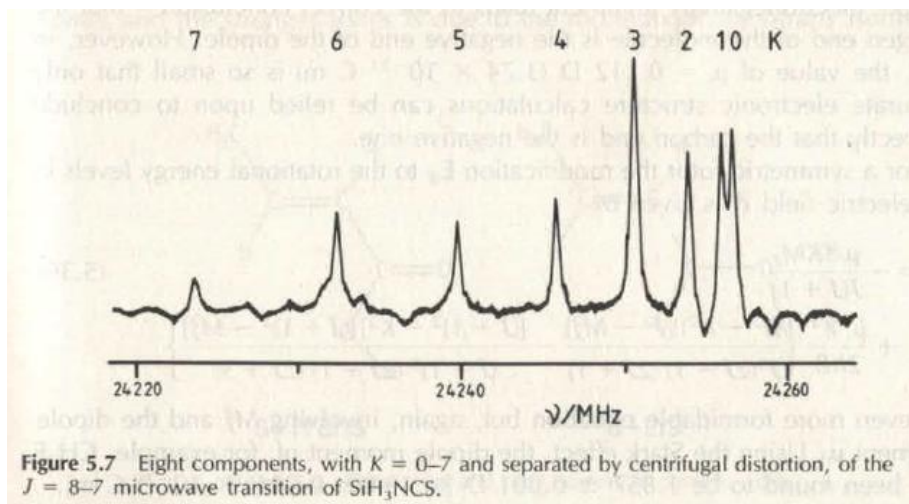
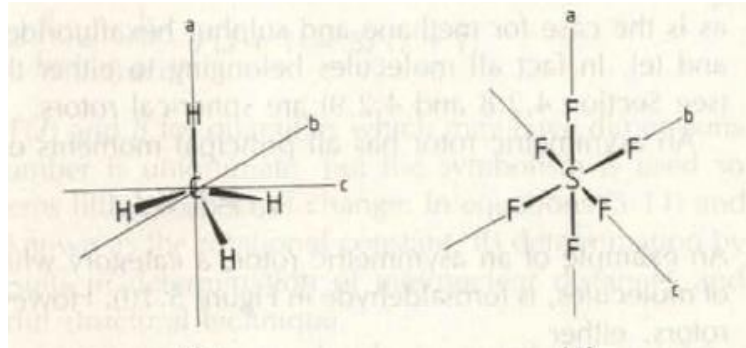


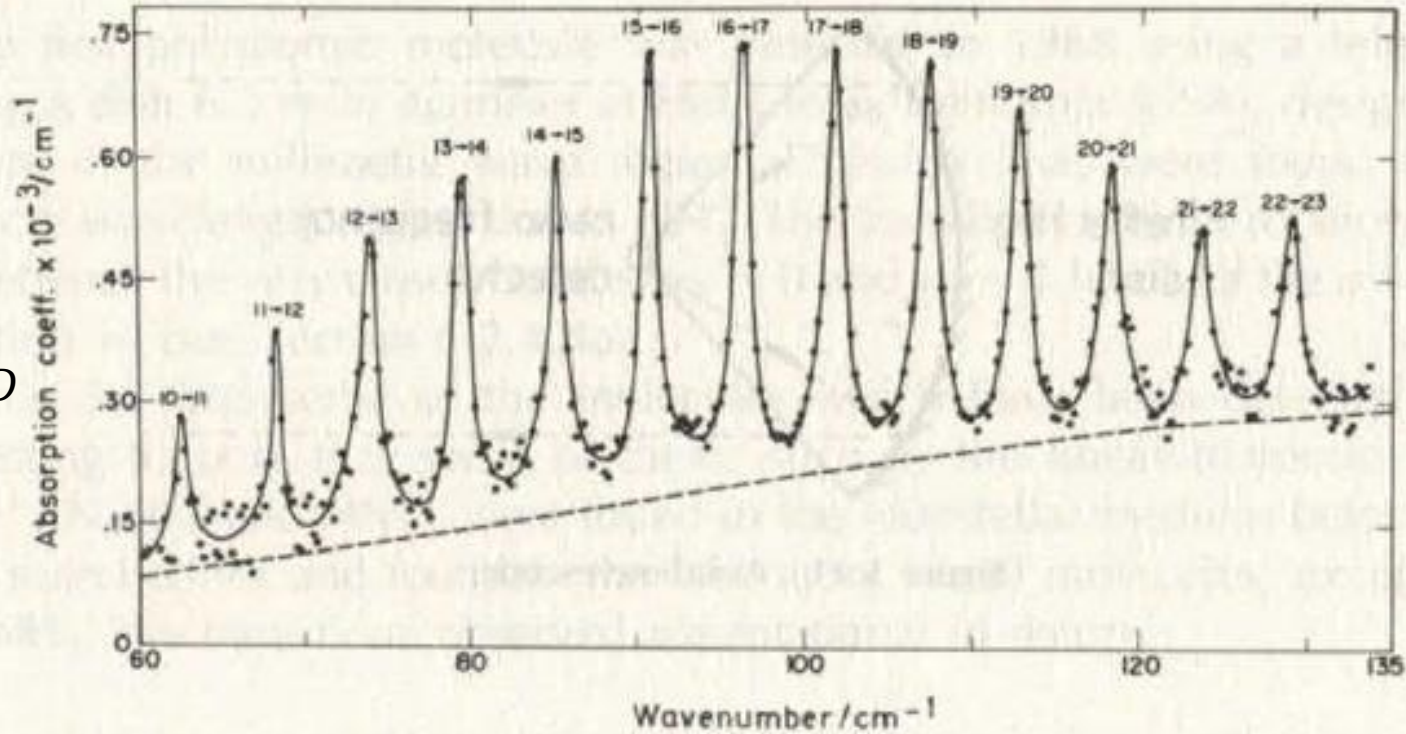
Figure 5.7 Eight components, with $K = 0-7$ and separated by centrifugal distortion, of the $J = 8-7$ microwave transition of SiH_3NCS .

JM Hollas, Modern Spectroscopy

Rotationspektren von Molekülen der Symmetrieklassen T_d , O_h



JM Hollas, Modern Spectroscopy



$\mu \sim 8 \cdot 10^{-6} D$

Figure 5.10 Part of the far-infrared spectrum of silane, (Reproduced from Rosenberg A., and Ozier, I., Can. J. Phys., 52, 575, 1974).

Energierterme und Auswahlregeln in der MW-Rotationsspektroskopie

2-atomig,
starr

$$E(J) = hcBJ(J + 1)$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J + 1)$$

2-atomig,
nicht-starr

$$E(J) = hcBJ(J + 1) - hcDJ^2(J + 1)^2$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3$$

Symm. Kreisel,
starr

$$E(J) = hcBJ(J + 1) + hc(A - B)K^2$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J + 1)$$

$$\Delta K = 0$$

Symm. Kreisel,
nicht-starr

$$E(J) = hcBJ(J + 1) + hc(A - B)K^2$$

$$- hcD_J J^2(J + 1)^2 - hcD_{JK} J(J + 1)K - hcD_K K^4$$

Bindungsabstände und –winkel aus der MW-Spektroskopie

Tabelle 2.3: Beispiele für Moleküldaten aus der Mikrowellenspektroskopie

Molekül	Typ	Bindungslänge (nm)	Bindungswinkel (Grad)
NaCl	zweiatomig	0,236 06 ±0,000 01	—
COS	linear	$\left\{ \begin{array}{l} 0,116 4 \pm 0,000 1 \text{ (CO)} \\ 0,155 9 \pm 0,000 1 \text{ (CS)} \end{array} \right.$	—
HCN	linear	$\left\{ \begin{array}{l} 0,106 317 \pm 0,000 005 \text{ (CH)} \\ 0,115 535 \pm 0,000 006 \text{ (CN)} \end{array} \right.$	—
NH ₃	symm. Kreisel	0,100 8 ±0,000 4	107,3 ±0,2
CH ₃ Cl	symm. Kreisel	$\left\{ \begin{array}{l} 0,109 59 \pm 0,000 05 \text{ (CH)} \\ 0,178 12 \pm 0,000 05 \text{ (CCl)} \end{array} \right.$	108,0 ±0,2 (HCH)
H ₂ O	asymm. Kreisel	0,095 84 ±0,000 05	104,5 ±0,3
O ₃	asymm. Kreisel	0,127 8 ±0,000 2	116,8 ±0,5

Bindungsabstände und –winkel von Pyridin

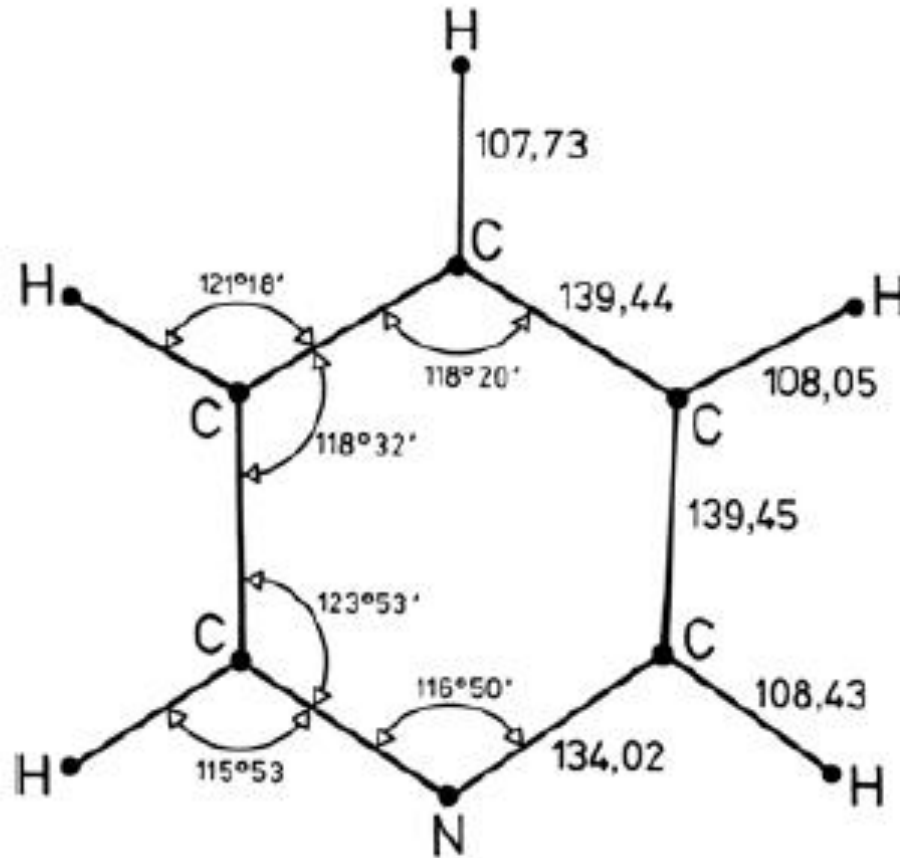
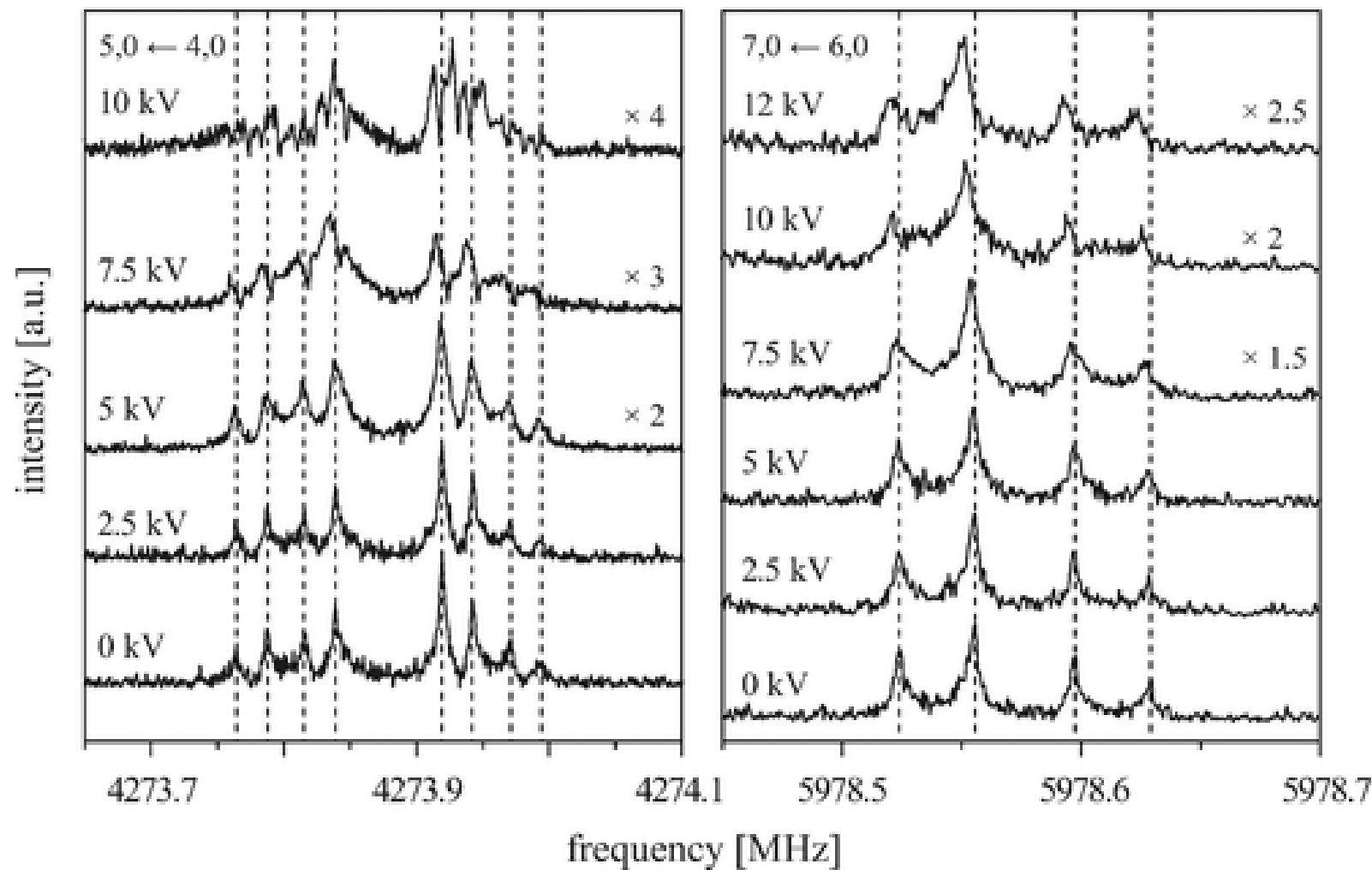


Abb. 9.11. Abstände in pm und Winkel im ebenen Molekül Pyridin, aus Rotationsspektren abgeleitet. Nach Labhart

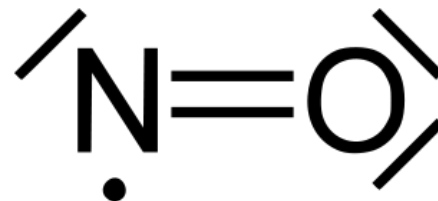
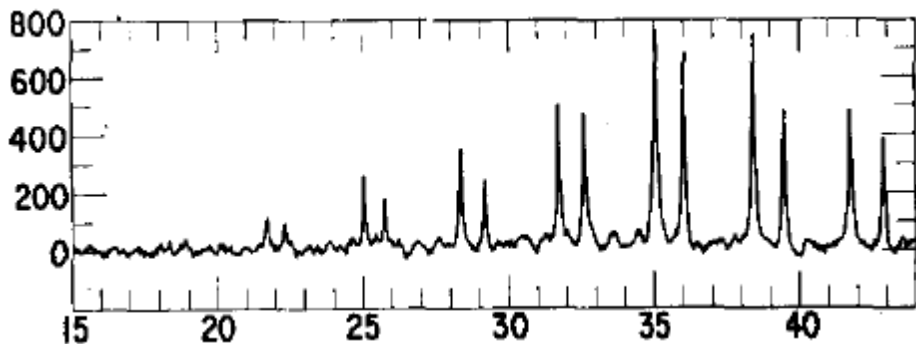
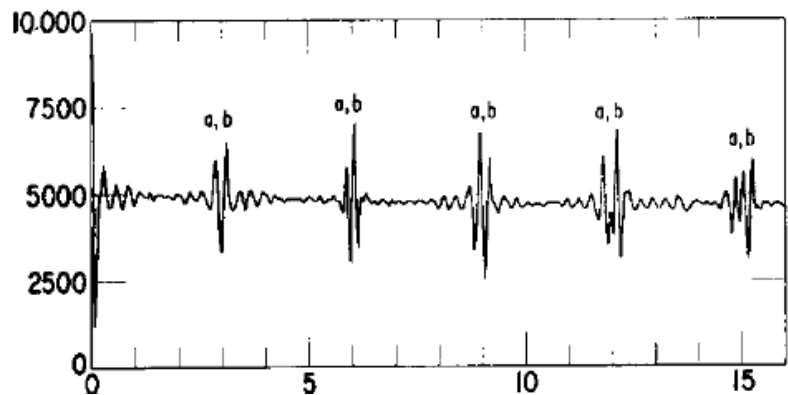
Unraveling the internal dynamics of the benzene dimer: a combined theoretical and microwave spectroscopy study

Melanie Schnell ^{*ab}, Undine Erlekm ^c, P. R. Bunker ^{cd}, Gert von Helden ^c, Jens-Uwe Grabow ^e, Gerard Meijer ^c and Ad van der Avoird ^{*cf}

PhysChemChemPhys 2013, 15, 10207-10223



Rotationspektrum von NO



$${}^2\Pi_{1/2}$$

$${}^2\Pi_{3/2}$$

Kopplung der Rotation mit Spin-Orbit-

