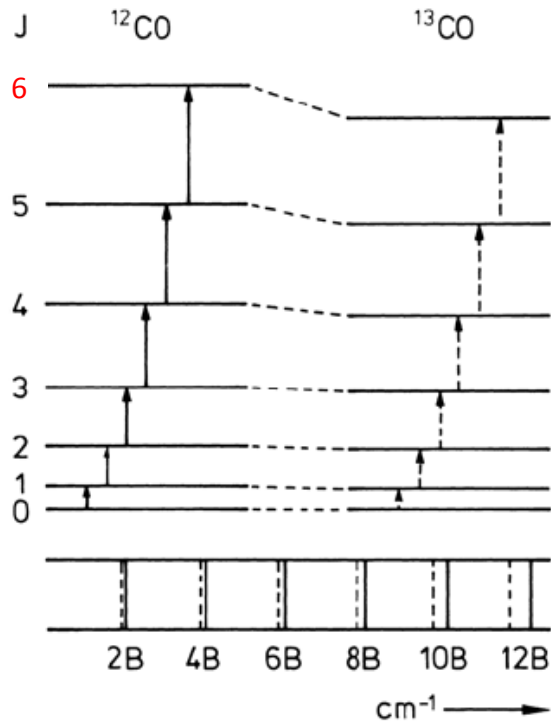
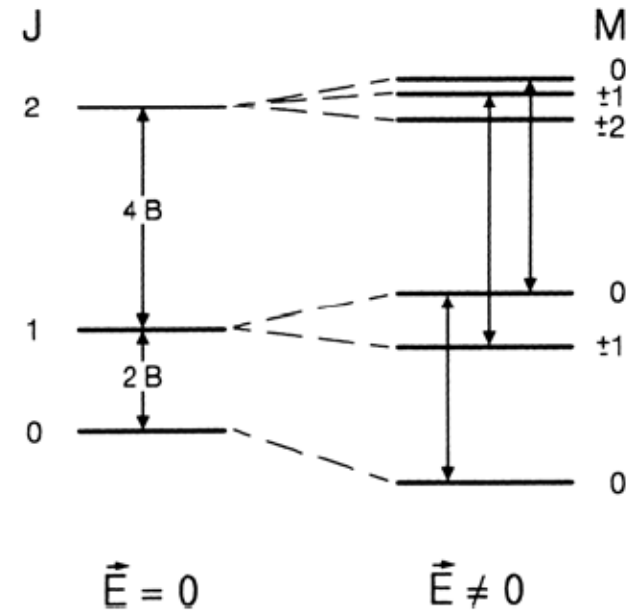


## Isotopeneffekt



- Isotopenmasse, -häufigkeit
- Molekülgeometrie

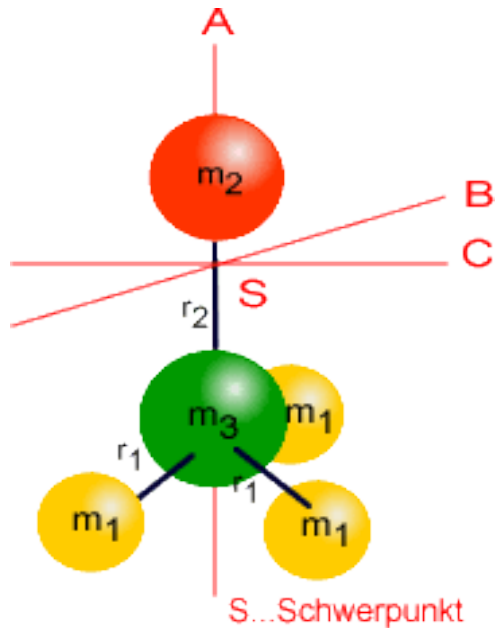
## Stark-Effekt



- Zuordnung J-, M<sub>J</sub>-Niveaus
- Dipolmoment

# Der symmetrische Kreisel

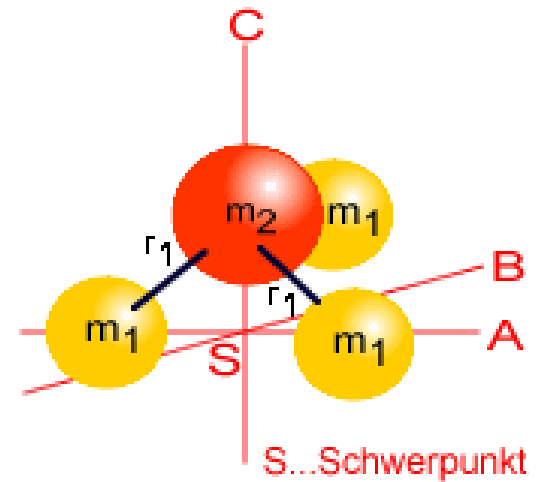
„prolat“



$$I_A < (I_B = I_C)$$

$$\frac{E(J, K)}{hc} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2$$

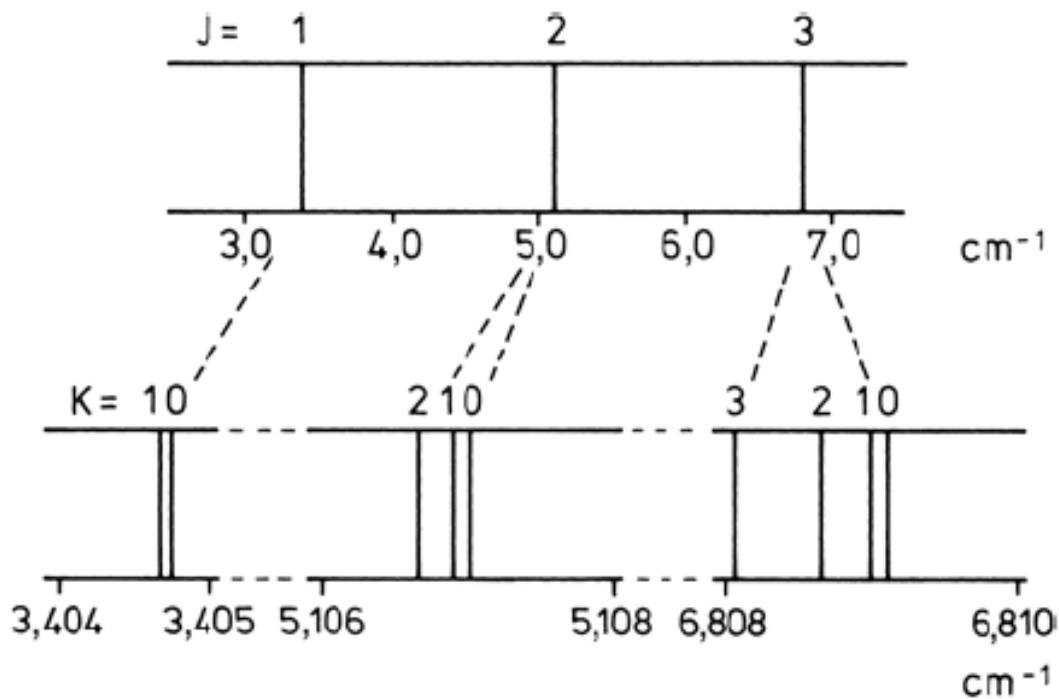
„oblat“



$$(I_A = I_B) < I_C$$

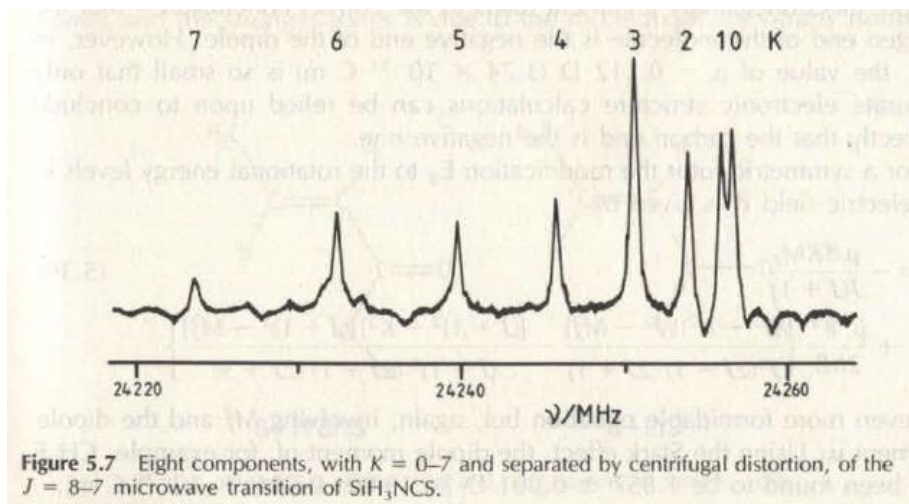
$$\frac{E(J, K)}{hc} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$$

## Rotation im symmetrischen Kreisel



**Abb. 9.10.** Ausschnitt aus dem Rotationsspektrum des symmetrischen Kreisel-Moleküls  $\text{CH}_3\text{F}$ , 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  $\text{SiH}_3\text{NCS}$ .

*JM Hollas, Modern Spectroscopy*

# 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

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

$$\Delta J = \pm 1$$

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

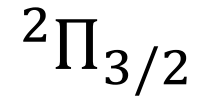
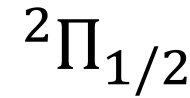
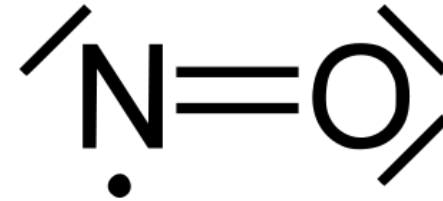
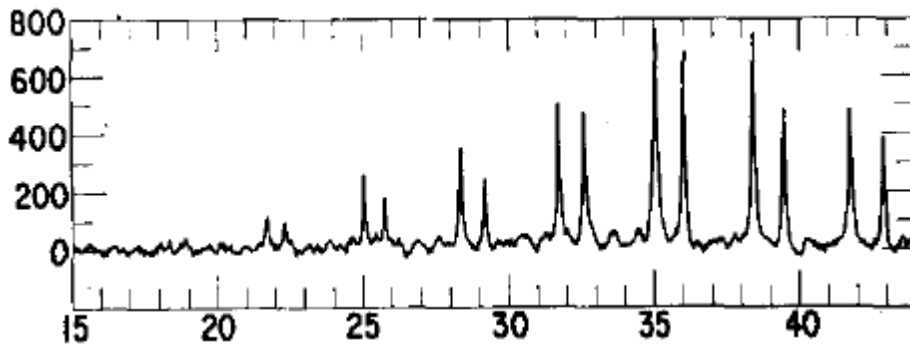
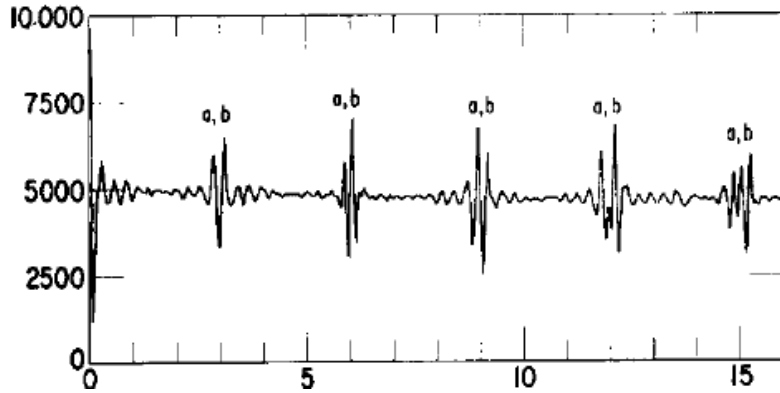
$$\Delta K = 0$$

Symm. Kreisel,  
nicht-starr

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

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

# Rotationsspektrum von NO



Kopplung der Rotation mit  
Spin-Orbit-Wechselwirkungen

## Hermitesche Polynome

$$H_\nu(\gamma) = (-1)^\nu e^{\gamma^2} \frac{\partial^\nu}{\partial \gamma^\nu} e^{-\gamma^2}$$

$$H_0(\gamma) = 1$$

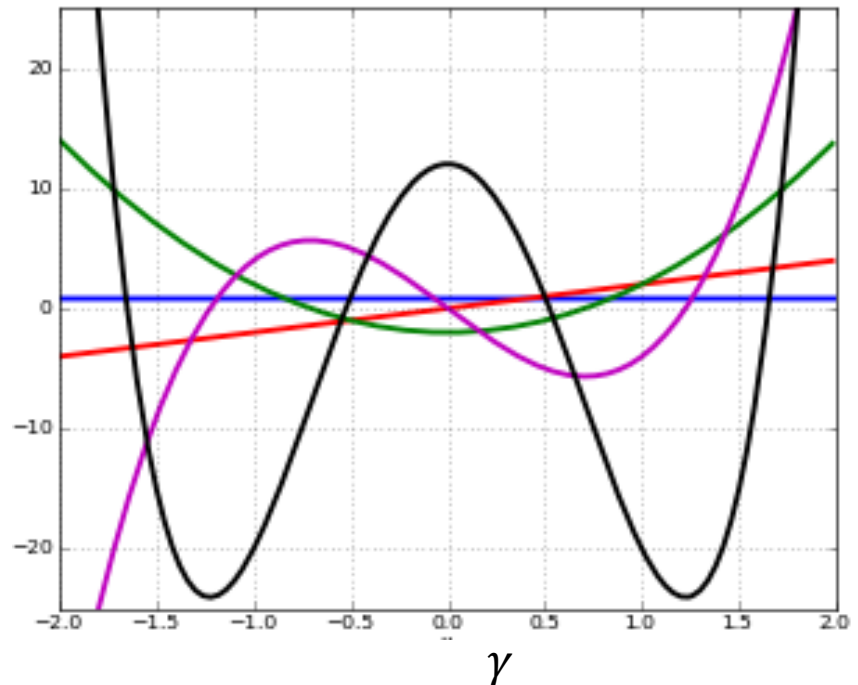
$$H_1(\gamma) = 2\gamma$$

$$H_2(\gamma) = 4\gamma^2 - 2$$

$$H_3(\gamma) = 8\gamma^3 - 12\gamma$$

$$H_4(\gamma) = 16\gamma^4 - 48\gamma^2 + 12$$

$H_\nu(\gamma)$



$$H_{\nu+1}(\gamma) = 2\gamma H_\nu(\gamma) - 2\nu H_{\nu-1}(\gamma)$$

$$\int e^{-\gamma^2} H_\nu(\gamma) H_\rho(\gamma) d\gamma = 0, \nu \neq \rho$$

# Der harmonische Oszillator

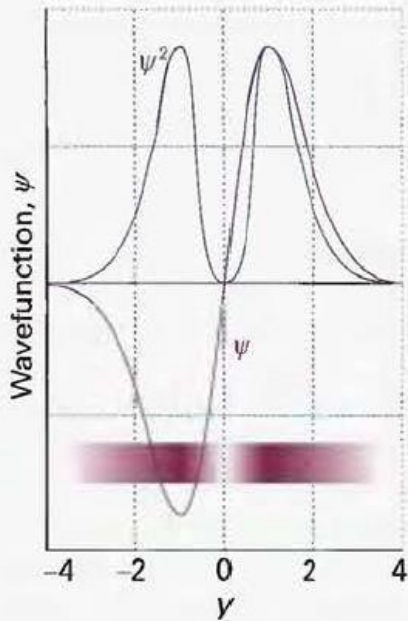
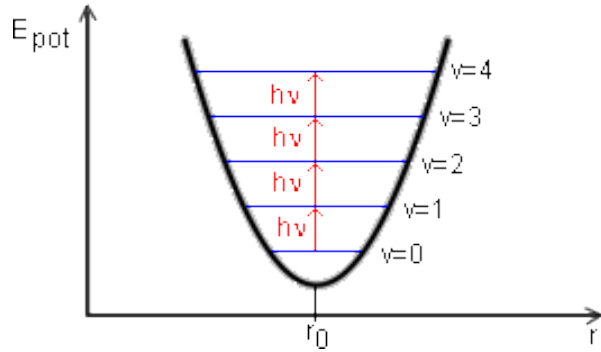


Fig. 9.24 The normalized wavefunction and probability distribution (shown also by shading) for the first excited state of a harmonic oscillator.

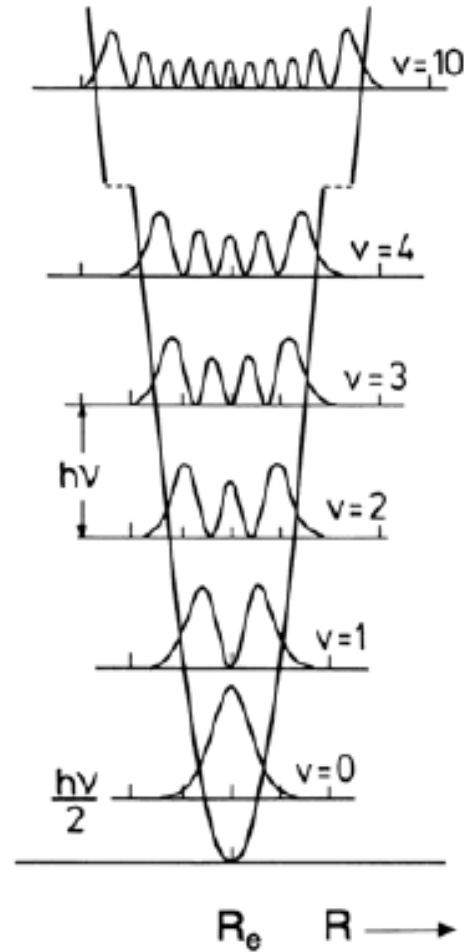
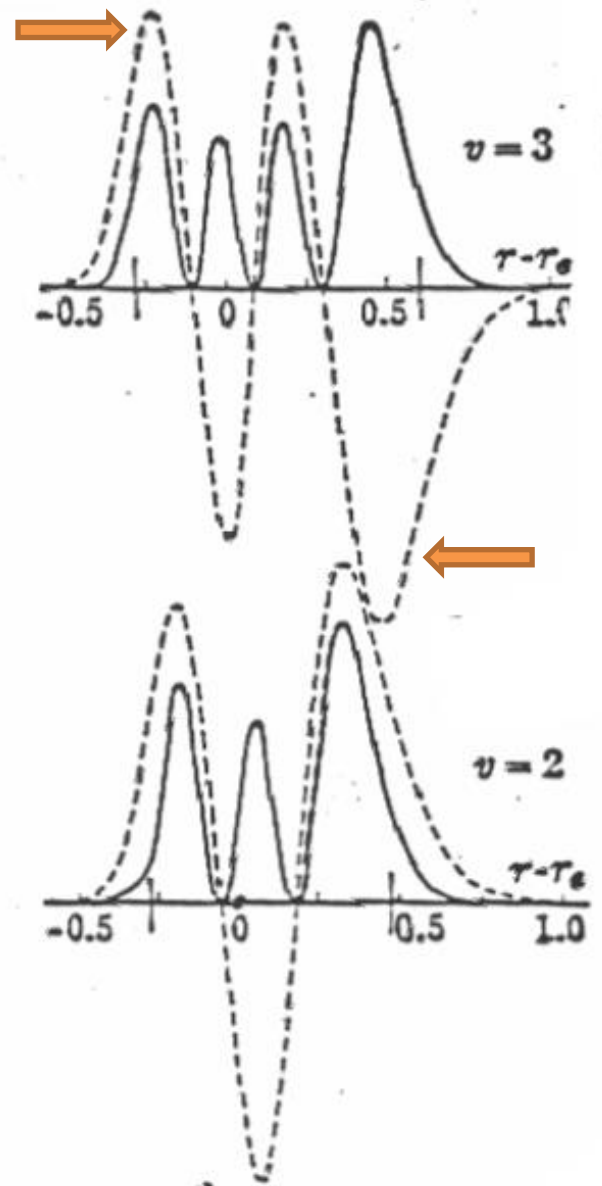
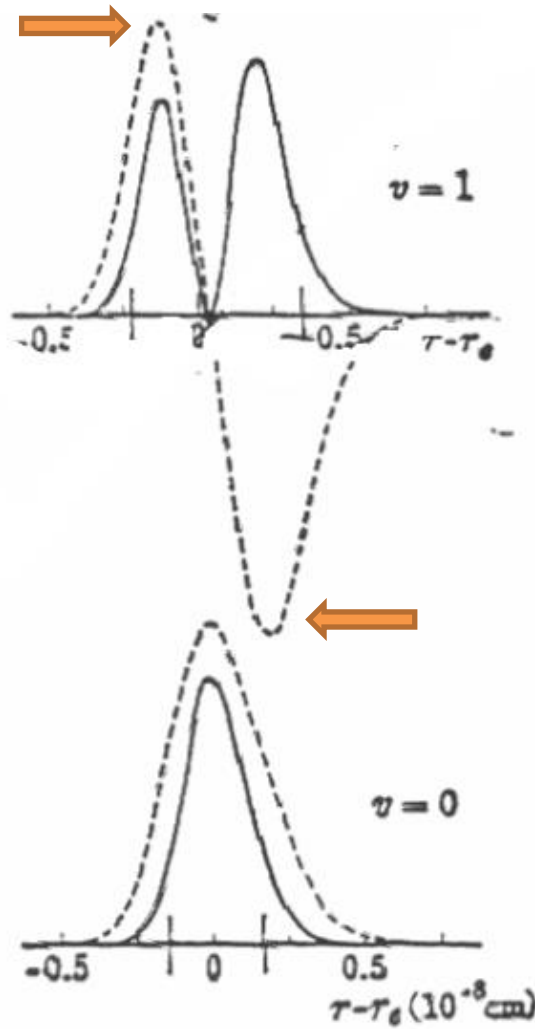
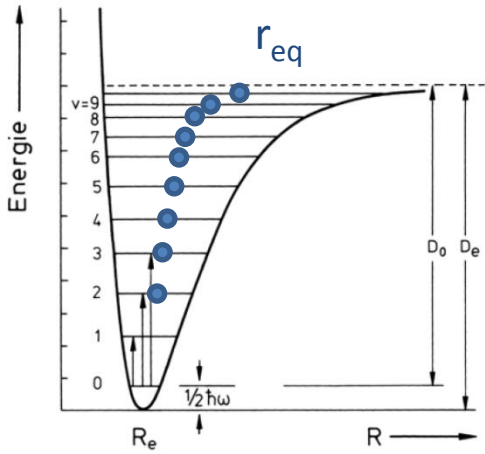


Abb. 10.3. Potentialkurve mit Energieniveaus und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\psi_v(R - R_e)|^2$  des harmonischen Oszillators. Nach Hellwege

Haken & Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie

# Wellenfunktionen des anharmonischen Oszillators





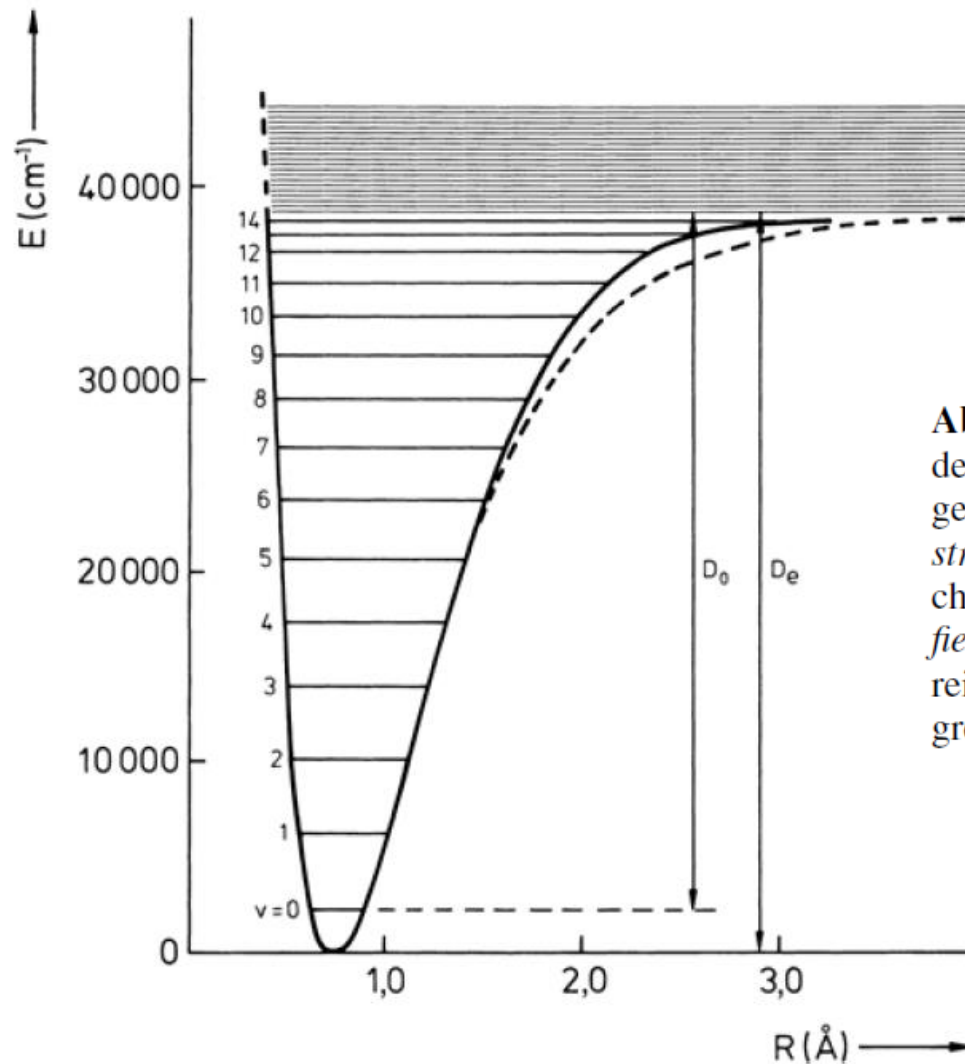
## Schwingungsspektroskopie an zweiatomigen Molekülen

**Tabelle 3.1:** Moleküldaten für zweiatomige Moleküle aus Infrarotbeobachtungen

Molekül	Schwingung ( $\text{cm}^{-1}$ )	Anharmonizitäts- konstante $x_e$	Kraftkonstante ( $\text{Nm}^{-1}$ )	Kernabstand $r_{\text{eq.}}$ (nm)
HF	4138,5	0,0218	966	0,0927
HCl <sup>a</sup>	2990,6	0,0174	516	0,1274
HBr	2649,7	0,0171	412	0,1414
HI	2309,5	0,0172	314	0,1609
CO	2169,7	0,0061	1902	0,1131
NO	1904,0	0,0073	1595	0,1151
ICl <sup>a</sup>	384,2	0,0038	238	0,2321

<sup>a</sup> Die Daten beziehen sich auf das Isotop  $^{35}\text{Cl}$ .

## Die Potentialkurve von H<sub>2</sub>



**Abb. 10.6.** Schwingungsniveaus des H<sub>2</sub>-Moleküls und daraus abgeleitete Potentialkurve. Die *gestrichelte Kurve* ist die entsprechende Morse-Funktion. *Schraffiert* ist der kontinuierliche Bereich oberhalb der Dissoziationsgrenze. Nach Herzberg

# Dissoziationsenergie vs. Kraftkonstante

$$D_e = \frac{\hbar}{4x_e} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

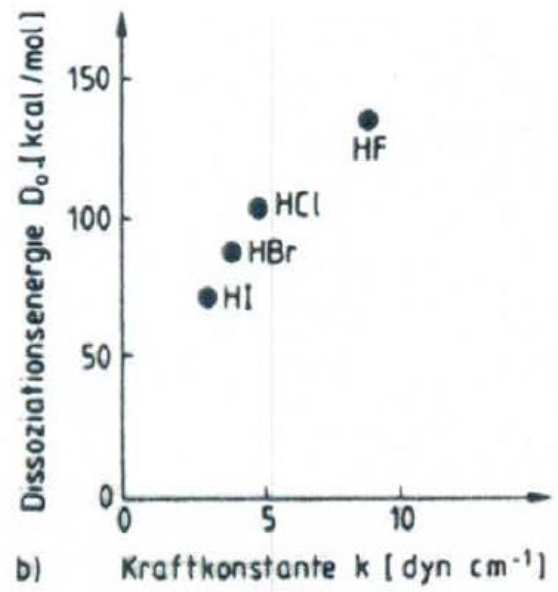
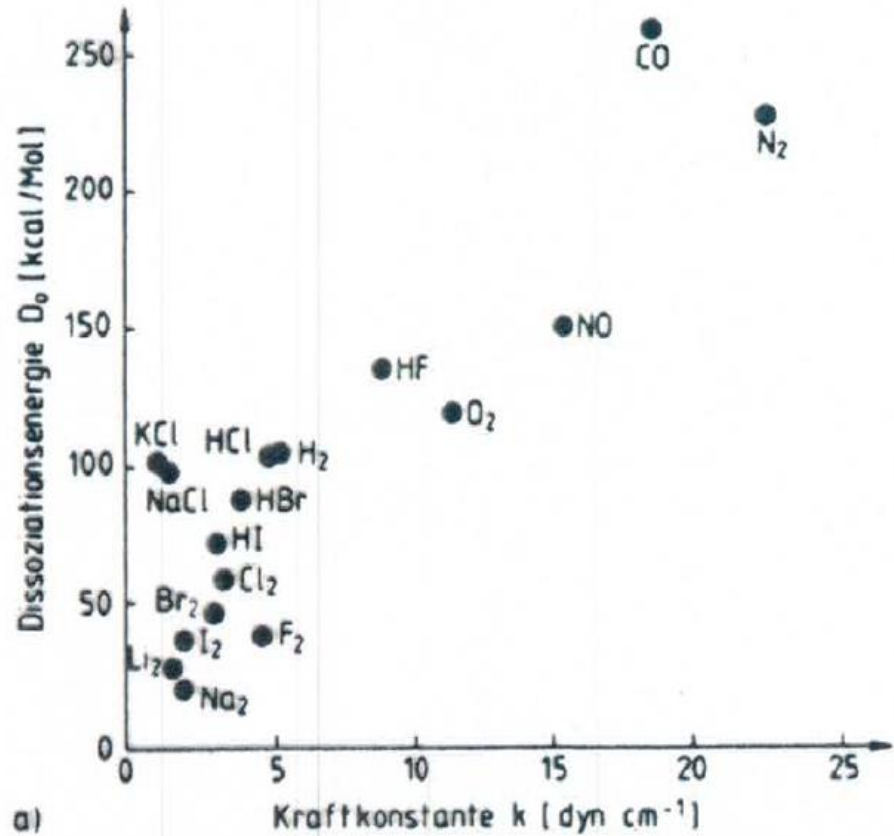


Fig. 3.12 Dissoziationsenergien  $\overline{D_0}$  und Kraftkonstanten  $k$  der Moleküle aus Tab. 3.2 (a) und der Halogenwasserstoffe (b)

# Kraftkonstante

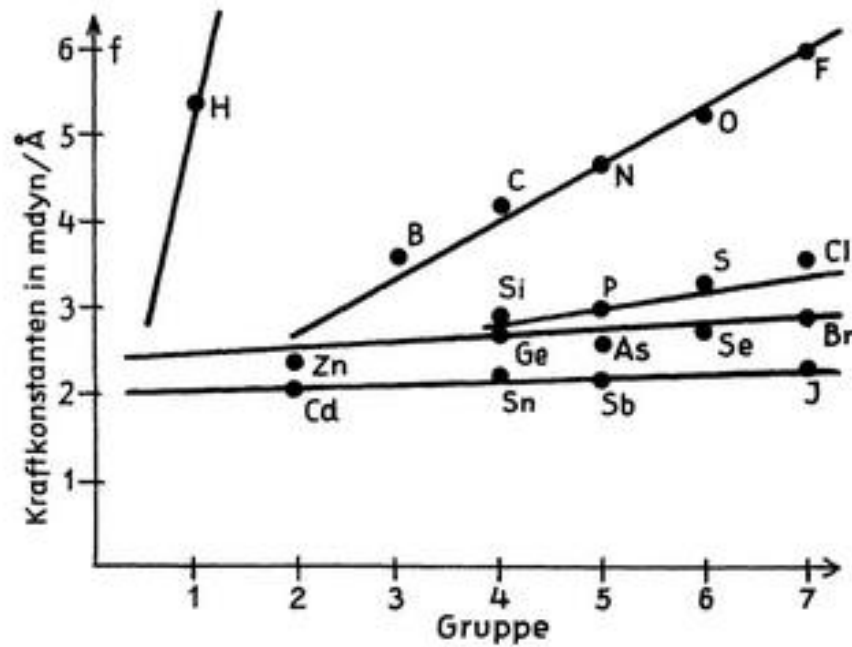


Abb. 20:1. Kraftkonstanten einiger Methylverbindungen nach Siebert ((2:2), S. 6).