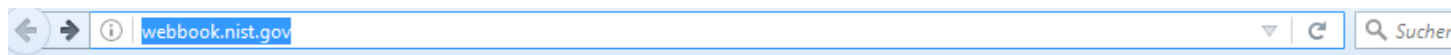


Online Datenbank zu IR-Spektren

<http://webbook.nist.gov>



Welcome to the NIST Chemistry WebBook

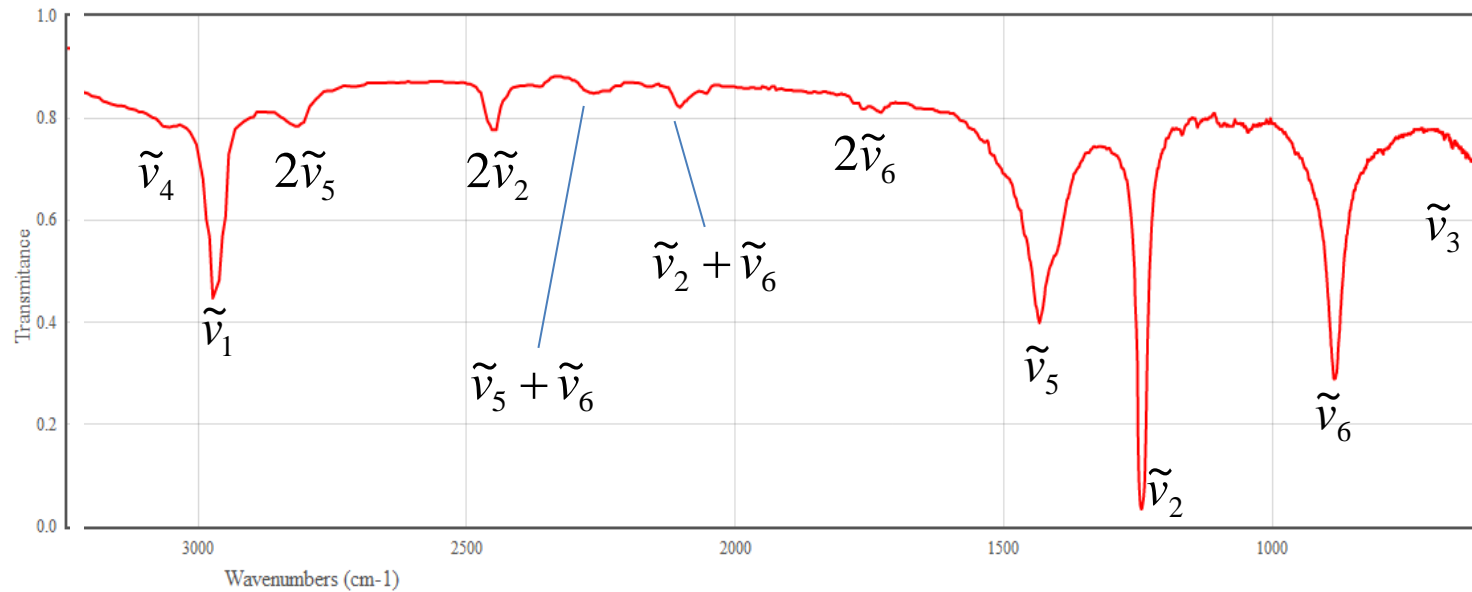
The NIST Chemistry WebBook provides access to data compiled and distributed by NIST under the [Standard Reference Data Program](#).

The NIST Chemistry WebBook contains:

- **Thermochemical data for over 7000 organic and small inorganic compounds:**
 - Enthalpy of formation
 - Enthalpy of combustion
 - Heat capacity
 - Entropy
 - Phase transition enthalpies and temperatures
 - Vapor pressure
- **Reaction thermochemistry data for over 8000 reactions.**
 - Enthalpy of reaction
 - Free energy of reaction
- **IR spectra for over 16,000 compounds.**
- **Mass spectra for over 33,000 compounds.**
- **UV/Vis spectra for over 1600 compounds.**
- **Gas chromatography data for over 27,000 compounds.**
- **Electronic and vibrational spectra for over 5000 compounds.**
- **Constants of diatomic molecules (spectroscopic data) for over 600 compounds.**

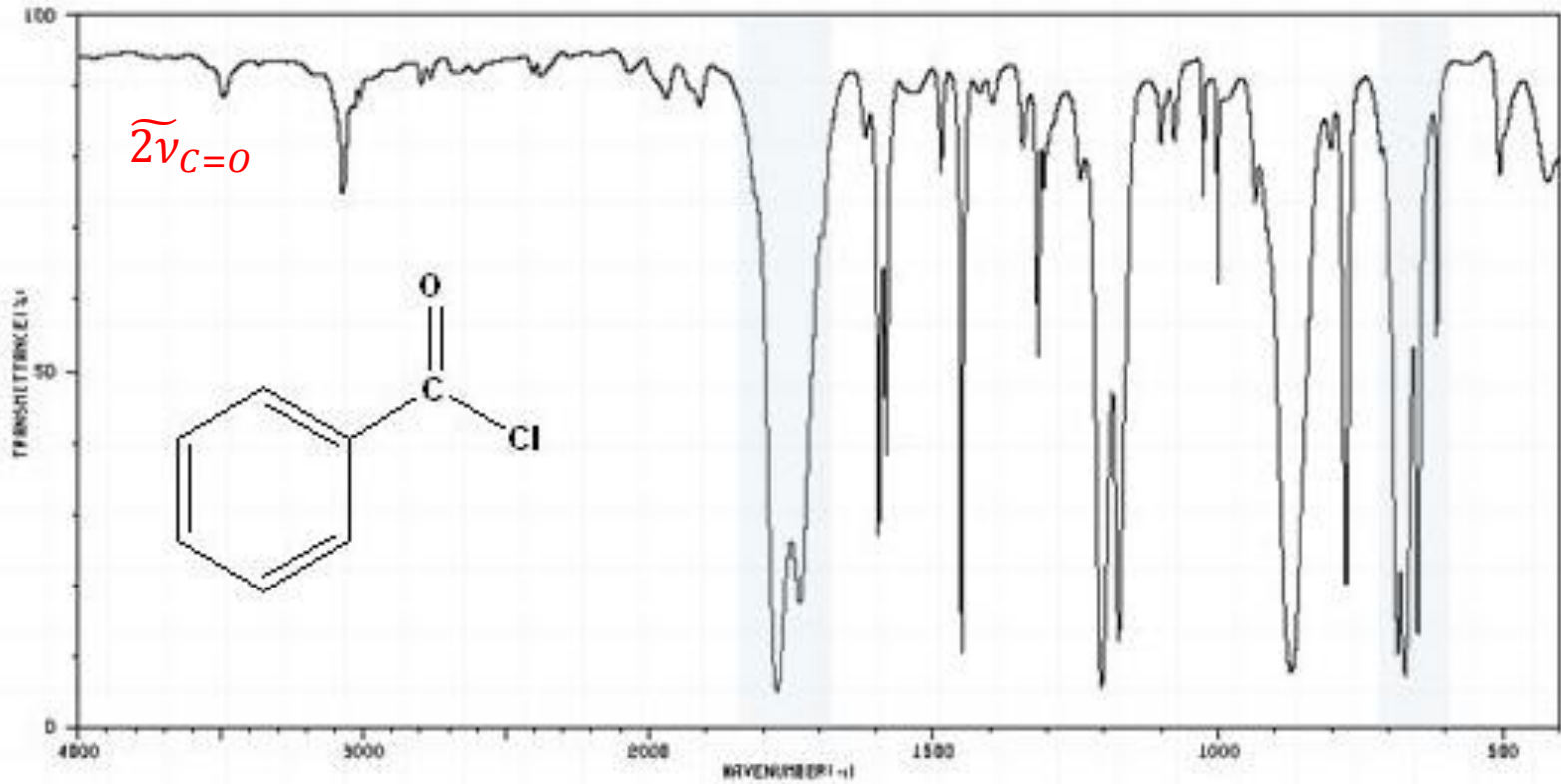
Schwingungen mehratomiger Moleküle: CH₃I

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74884&Mask=80>



$$A_1 \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_1 = 2970 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_2 = 1252 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_3 = 533 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \tilde{\nu}_4 = 3060 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_5 = 1440 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_6 = 880 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right. E$$

Obertöne, Resonanzen, Fermi-Resonanz

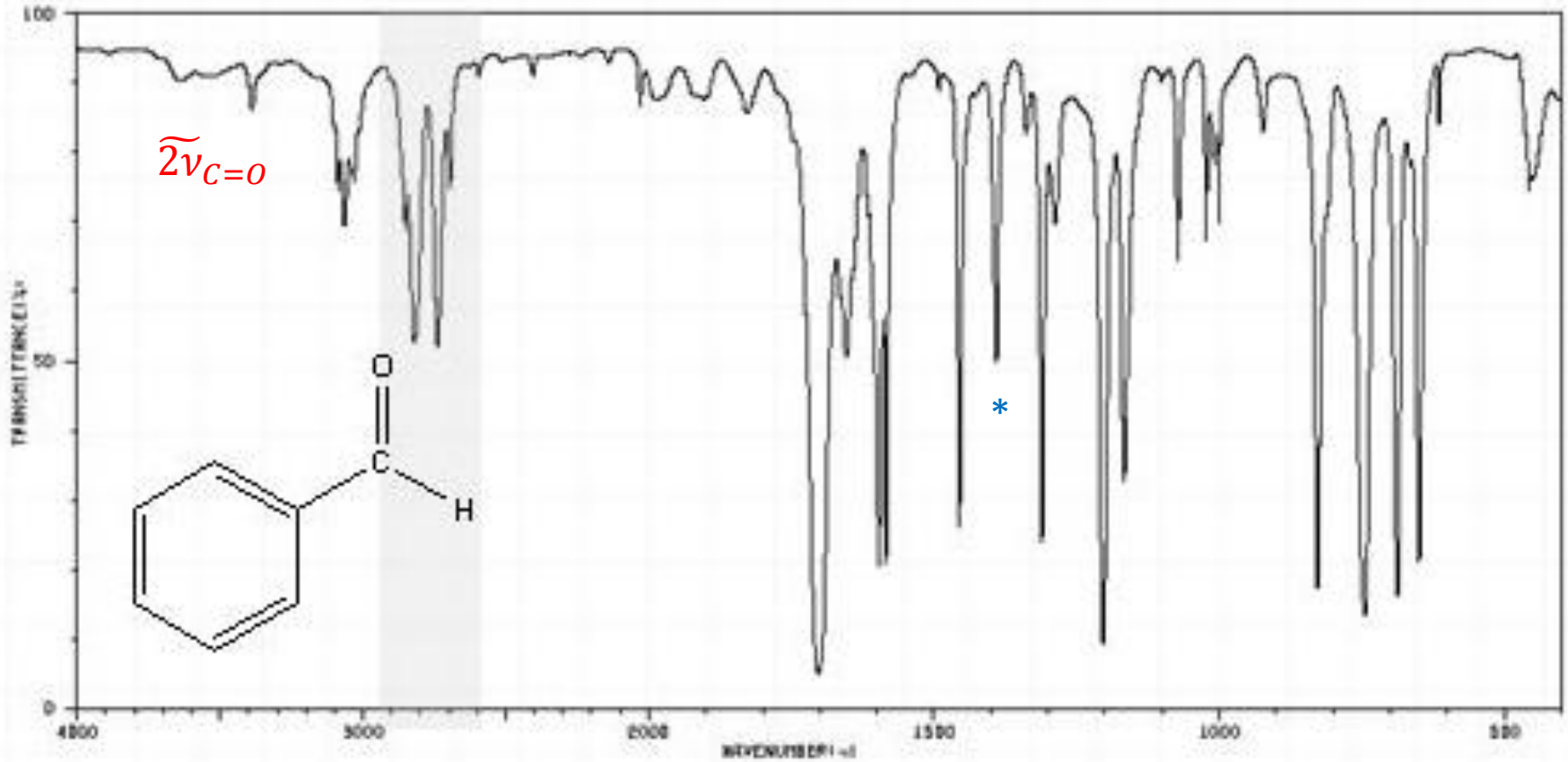


1720, 1760 cm^{-1}



$\tilde{\nu}_{C=O} = 1730 \text{cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{C-H} = 865 \text{cm}^{-1}$ („out-of-plane“ Biegeschwindigkeit, aromatische C-H)

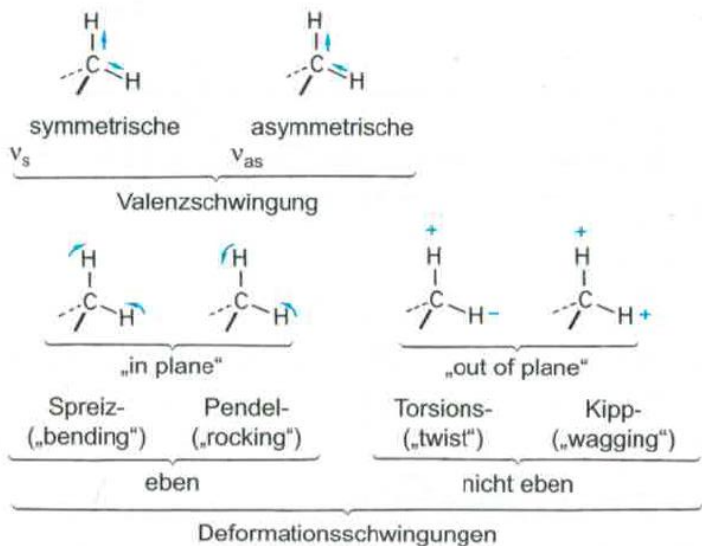
Obertöne, Resonanzen, Fermi-Resonanz



$$\tilde{\nu}_{C-H,stretch} = 2800cm^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{C-H,def} = 1400cm^{-1}$$

Gruppenschwingungen im IR



+ = Schwingung vor der Papierebene
 - = Schwingung hinter der Papierebene

Table 6.3 Typical bond-stretching and angle-bending group vibration wavenumbers $\tilde{\nu}$.

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Group	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600 \ddagger
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\equiv\text{P}=\text{O}$	1295
$\equiv\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	Angle-bending	
$>\text{C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\equiv\text{C}-\text{C}<$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$>\text{Si}-\text{Si}<$	430	$-\text{C}-\text{H}$	1000
$>\text{C}=\text{O}$	1700	$-\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\equiv\text{C}-\text{F}$	1100		
$\equiv\text{C}-\text{Cl}$	650		
$\equiv\text{C}-\text{Br}$	560		
$\equiv\text{C}-\text{I}$	500		

Symmetrie von Gruppenschwingungen

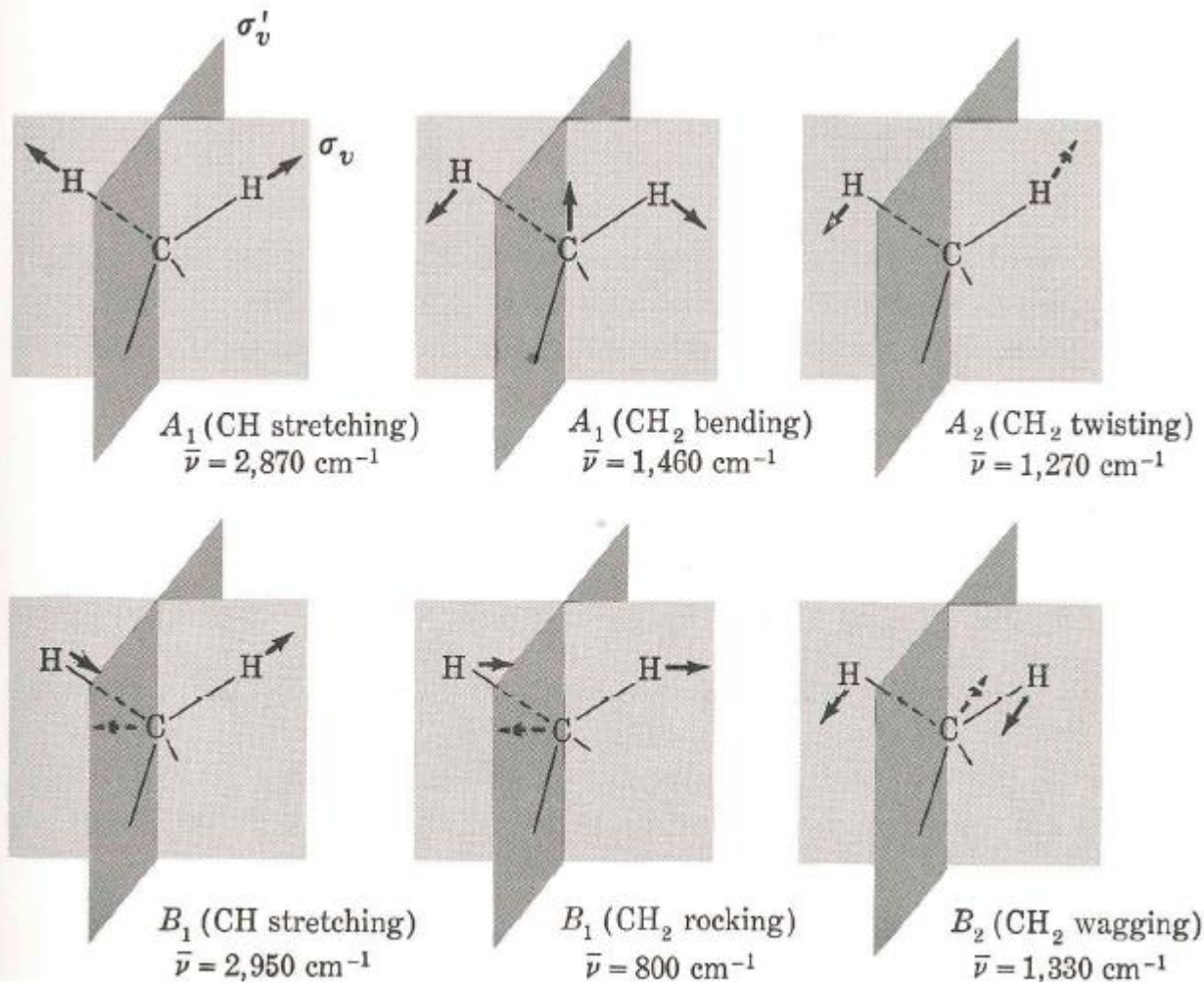


Fig. 8-21 Various vibrational modes of the methylene group. (By permission of G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy," McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.)

Das Schwingungsspektrum von CO

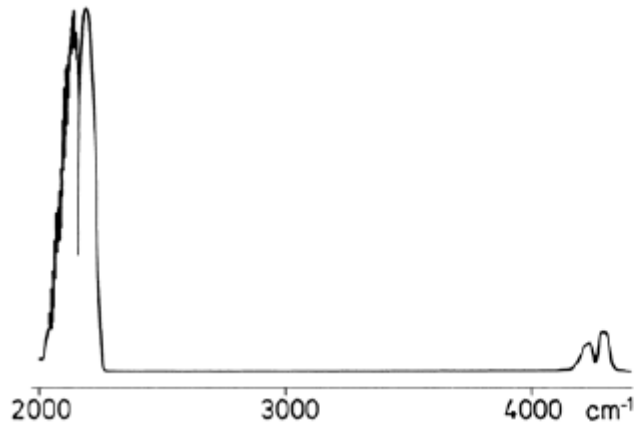


Abb. 10.1. Schwingungsspektrum von CO in der Gasphase, Grundschwingung bei 2143 cm^{-1} und erster Oberton bei 4260 cm^{-1} , gemessen mit schlechter spektraler Auflösung. Nach Banwell

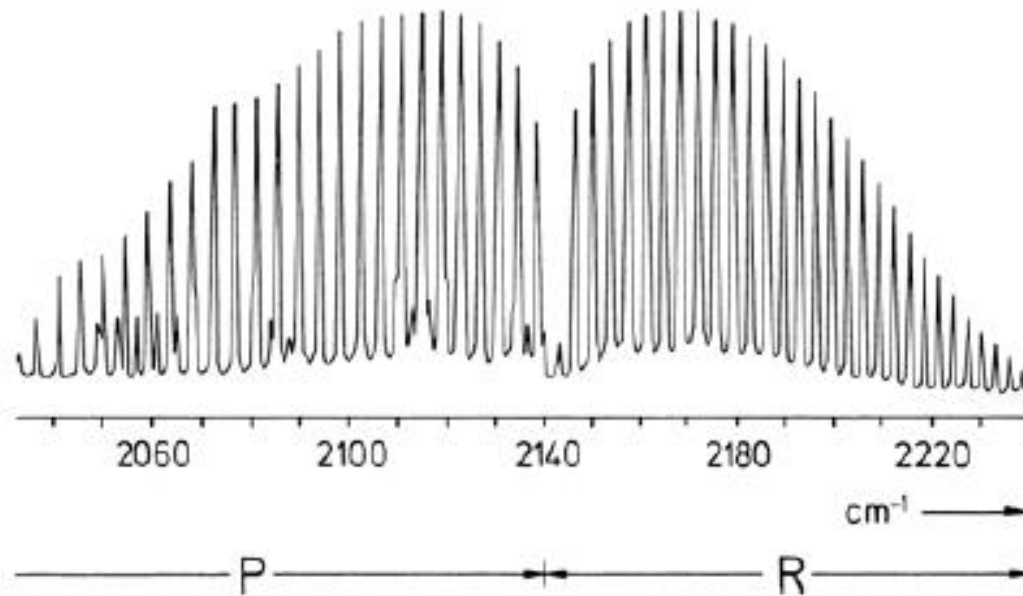


Abb. 10.2. Die Grundschwingung des Moleküls CO, gemessen mit guter Auflösung. Links und rechts des Zentrums mit $\bar{\nu} = 2143,28\text{ cm}^{-1}$ erstreckt sich der *P*- und der *R*-Zweig. Die Auswertung entsprechend (10.30), (10.31) und (10.32) ergibt $\bar{\nu}_e = 2169,7\text{ cm}^{-1}$, $x_e = 0,0061$, $B_e = 1,924\text{ cm}^{-1}$ und $\alpha = 0,0091\text{ cm}^{-1}$

Das Rotationsschwingungsspektrum von HBr

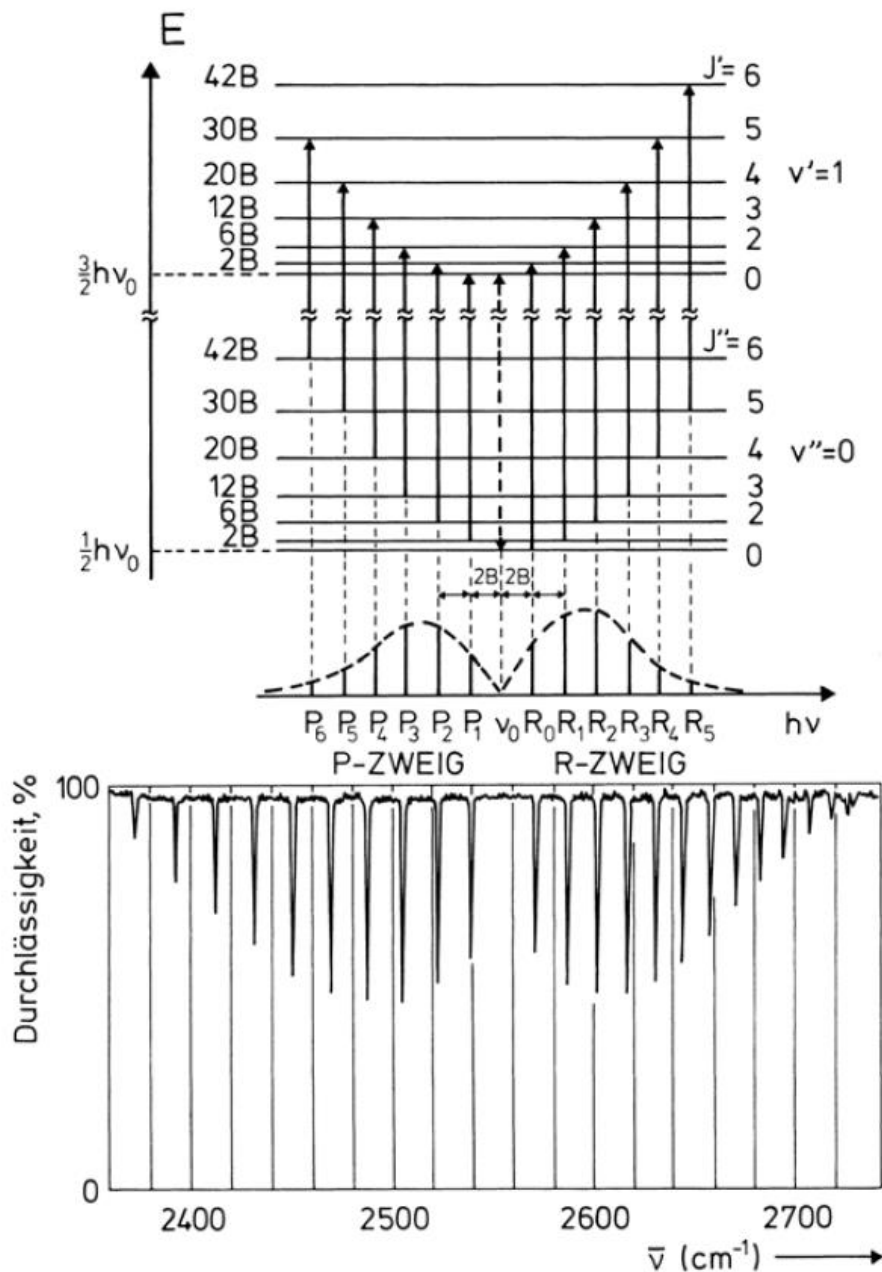


Abb. 10.7. Eine Bande aus dem Rotations-Schwingungsspektrum des Moleküls HBr, Termschema und Übergänge. Der Bandenursprung mit der Wellenzahl $\bar{\nu}$ ($v'' = 0, v' = 1, J' = J'' = 0$) ist hier mit ν_0 bezeichnet. Er wird auch „Nullinie“ genannt. Diese Linie wird nicht beobachtet, weil hier der Q -Zweig nicht erlaubt ist. Man beobachtet die Spektren in Absorption. Im thermischen Gleichgewicht ist im allgemeinen nur der niedrigste Schwingungszustand mit $v'' = 0$ besetzt

Haken & Wolf,
Molekülphysik und
Quantenchemie

Das Rotationsschwingungsspektrum von CO

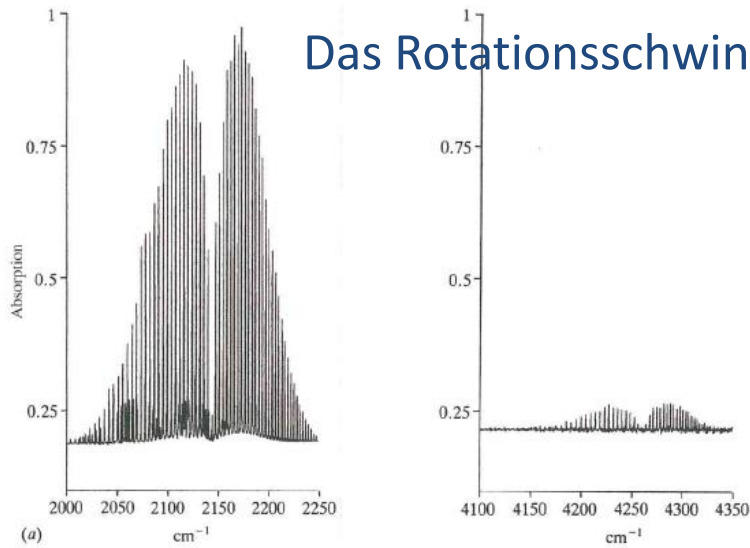


Tabelle 3.3: Beobachtete und berechnete Wellenzahlen einer Auswahl von Linien aus dem Spektrum von Kohlenmonoxid

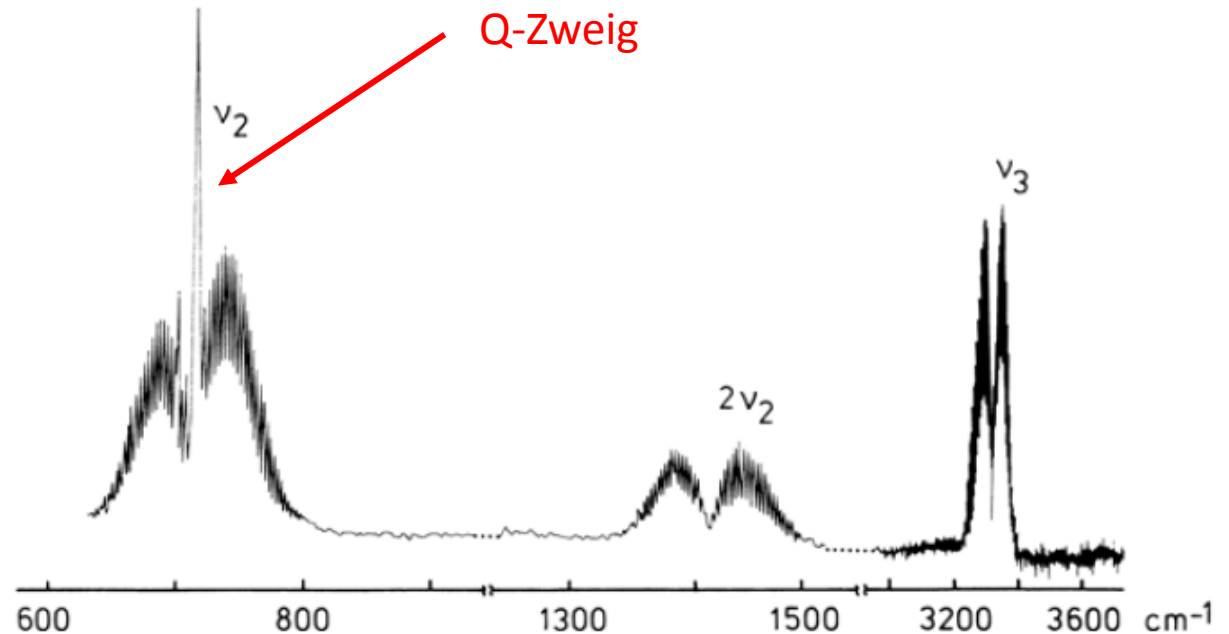
m	J''	$\bar{\nu}_{\text{obs.}}$	$\bar{\nu}_{\text{calc.}}^{\text{a}}$
30	29	2241,64	2241,91
25	24	2227,63	2227,65
20	19	2212,62	2212,54
15	14	2196,66	2196,53
10	9	2179,77	2179,66
5	4	2161,97	2161,90
0	–	(Bandenzentrum)	2143,28
–5	5	2123,70	2123,78
–10	10	2103,27	2103,40
–15	15	2082,01	2082,15
–20	20	2059,91	2060,02
–25	25	2037,03	2037,02
–30	30	2013,35	2013,14

^a Werte berechnet aus: $\nu = 2143,28 + 3,813m - 0,0175m^2$.

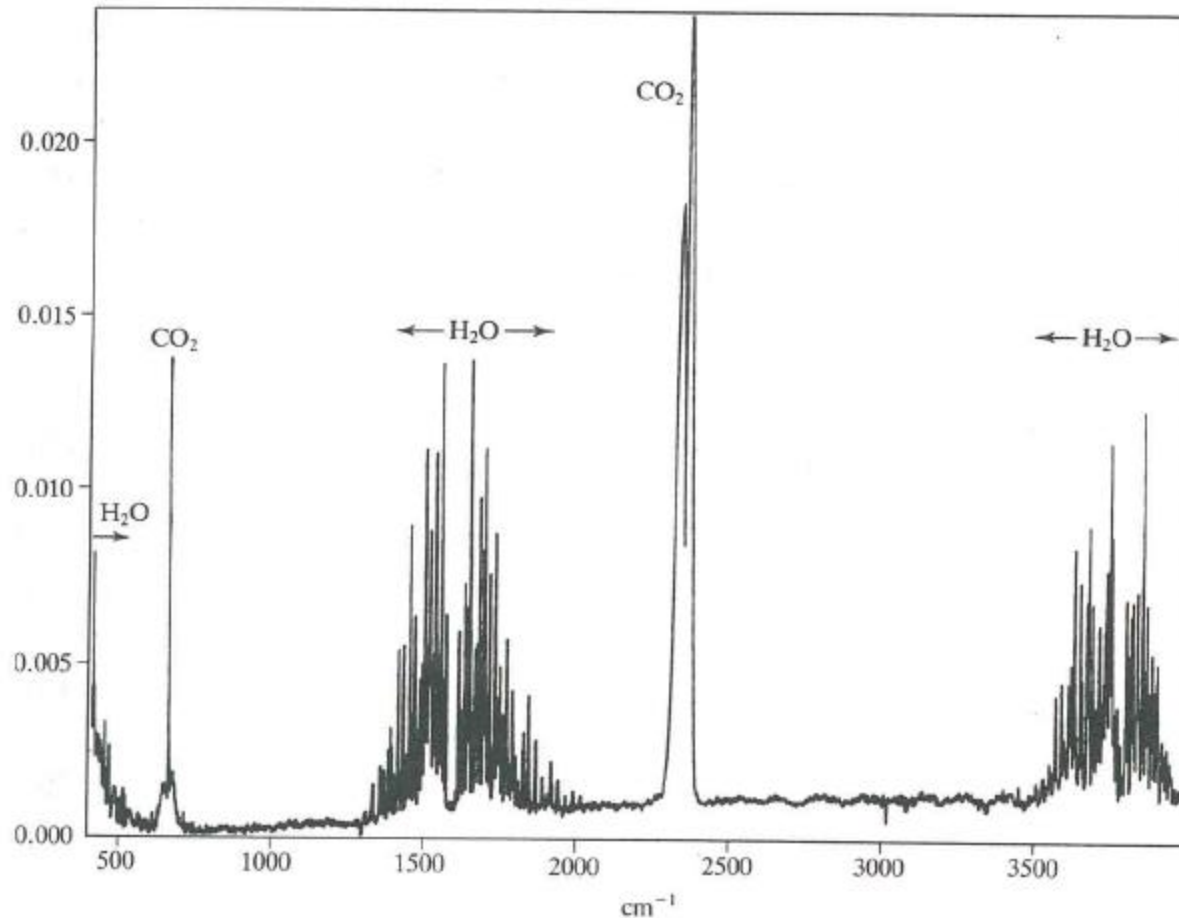
Bild 3.7: (a) Die Grundschwingung (bei etwa 2143 cm^{-1}) sowie die erste Obertonbande (bei etwa 4260 cm^{-1}) von Kohlenmonoxid. (b) Die Grundschwingungsbande bei höherer Auflösung. Die Linien sind mit ihren J'' -Werten bezeichnet. Der P-Zweig ist von einer Bande bei etwa 2100 cm^{-1} aufgrund des einen Prozents ^{13}CO in der Probe überlagert; einige der Rotationslinien dieser Bande tauchen zwischen den Linien des P-Zweigs auf, andere wieder werden durch P-Zweig-Linien überdeckt und erhöhen deren Intensität (z.B. die Linien $P_{(16)}$, $P_{(23)}$ und $P_{(24)}$). Wir danken Frau J. Cook an der University of York für dieses Spektrum.)

Das Rotationsschwingungsspektrum von HCN

Abb. 10.11. Ausschnitt aus dem Rotationsschwingungsspektrum des Moleküls HCN. Die Schwingung ν_2 ist eine Biegeschwingung. Als sogenannte Senkrecht-Bande sind dabei *P*, *Q*- und *R*-Zweig erlaubt, bei der Oberton-Bande $2\nu_2$ und der Parallel-Bande ν_3 (Streckschwingung) sind aus Symmetrie-Gründen nur *P*- und *R*-Zweig erlaubt. Nach Steinfeld



Das Rotationsschwingungsspektrum von H₂O und CO₂



Das Infrarotspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxid in der Atmosphäre. (Wir danken Prof. Dr. J. H. van der Maas von der University of York für dieses Spektrum.)

Das Rotationsschwingungsspektrum von CO₂ und Kernstatistik

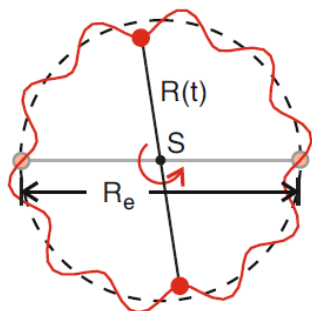


Abb. 10.12. Aus dem Rotationsschwingungsspektrum von CO₂. *Oben:* Bande der Biegeschwingung $\bar{\nu}_2$, *unten:* Bande der asymmetrischen Streckschwingung $\bar{\nu}_3$ als Beispiel für verschiedene Auswahlregeln: *Oben* gibt es P, Q und R-Zweig, *unten* ist der Q-Zweig verboten. Die Quantenzahlen J für die Rotationsniveaus sind hier nicht angegeben. Erst in Abschn. 12.4 wird nämlich erklärt, daß wegen der Inversions-Symmetrie des CO₂-Moleküls und des Kernspins $I = 0$ der O-Atome jedes zweite Rotations-Niveau nicht realisiert ist. Der Linien-Abstand beträgt deshalb anstatt $2B$ hier $4B$. Wenn man die Inversions-Symmetrie dadurch aufhebt, daß man eines der O-Atome durch das Isotop ¹⁸O ersetzt (also beim Molekül ¹⁶O-C-¹⁸O), beobachtet man einen halb so großen Abstand der Rotationslinien

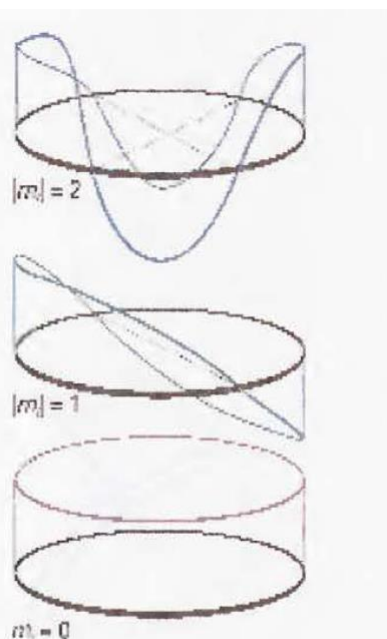
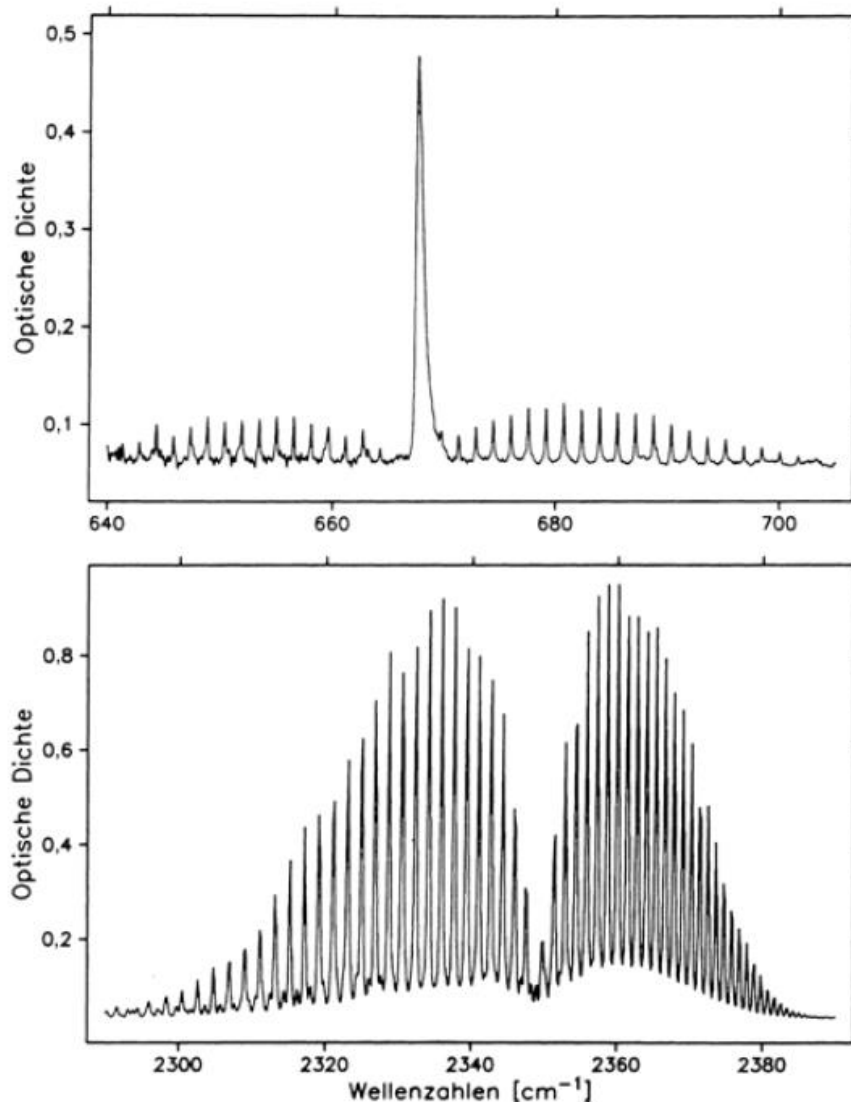


Fig. 9.31 The real parts of the wavefunctions of a particle on a ring. As shorter wavelengths are achieved, the magnitude of the angular momentum around the z-axis grows in steps of \hbar .

Kernstatistik bei CO₂

$$\Psi_{J=0,2,4\dots}$$

gerade Wellenfunktion

$$\Psi_{J=1,3,5\dots}$$

ungerade Wellenfunktion

elektronischer
Grundzustand von CO₂: ${}^1\Sigma_g^+$
(symmetrisch, gerade)

$$\Psi_{tot} = \Psi_{vib} + \Psi_{rot} + \Psi_{el} + \Psi_{nucl.spin}$$

Kernspin von Sauerstoff = 0
($\Psi_{nucl.spin}$ ist gerade)

**Pauli-Prinzip für Bosonen: Ψ_{tot} muss
symmetrisch sein bei Kernaustausch**

**→ CO₂ kann nur Rotationsniveaus mit
geradem J besetzen**

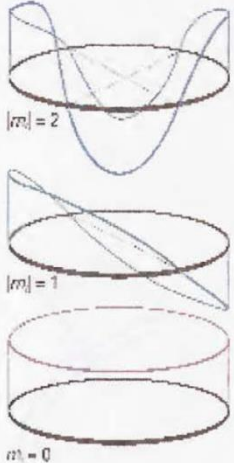
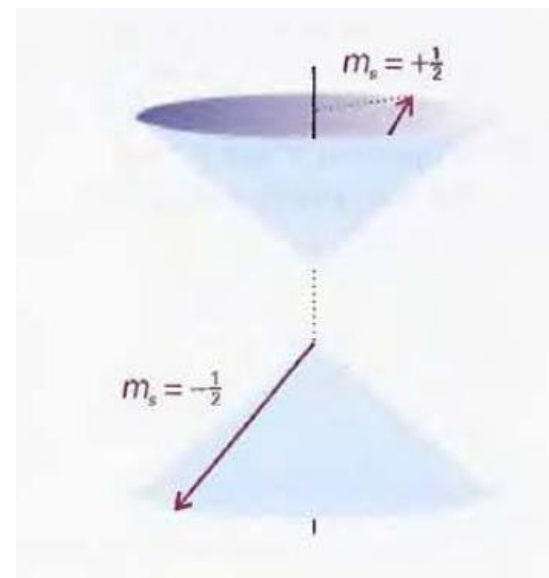
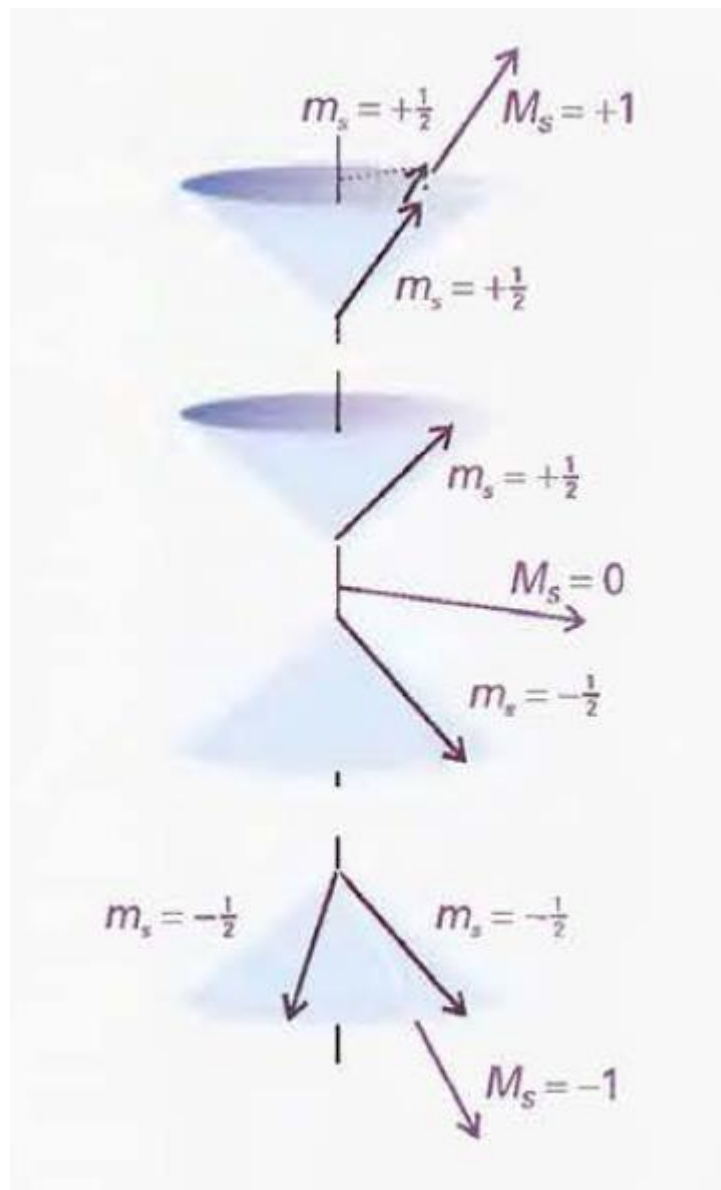


Fig. 9.31 The real parts of the wavefunctions of a particle on a ring. As shorter wavelengths are achieved, the magnitude of the angular momentum around the z-axis grows in steps of \hbar .

Kernstatistik bei Kernen mit halbzahligem Spin



Kernstatistik bei C₂H₂

$\Psi_{J=0,2,4\dots}$ gerade Wellenfunktion

$\Psi_{J=1,3,5\dots}$ ungerade Wellenfunktion

elektronischer Grundzustand: $^1\Sigma_g^+$
(symmetrisch, gerade)

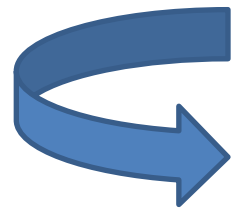
$$\Psi_{tot} = \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{el} \Psi_{nucl.spin}$$

+ -/+ + +/-

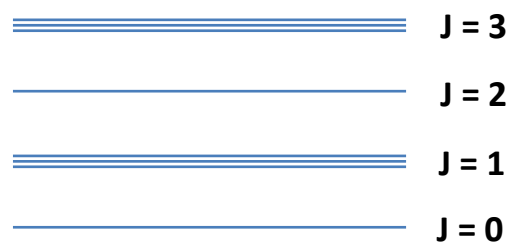
Pauli-Prinzip für Fermionen: Ψ_{tot} muss antisymmetrisch sein bei Kernaustausch

Kernspin von C₂H₂

- = 1 (parallele Kernspins; $\Psi_{nucl.spin}$ ist gerade, 3-fach entartet)
- = 0 (gepaarte Kernspins; $\Psi_{nucl.spin}$ ist ungerade, 1-fach entartet)



(für $\Psi_{v=0}$)



Die Deformationsschwingung von Ethin und Kernstatistik

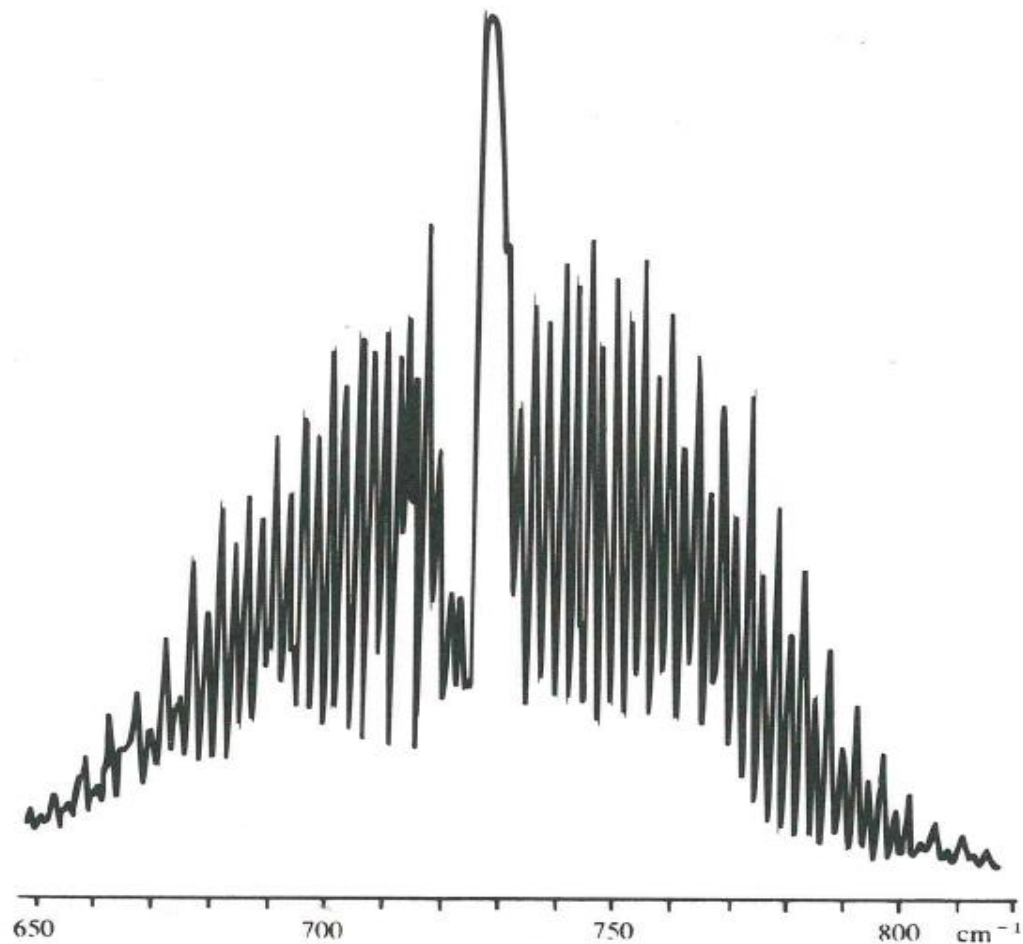


Bild 3.16: Das Spektrum der Deformationsschwingung von Ethin, HC≡CH, das aufgrund der Wasserstoff-Kernspins in seiner Rotationsfeinstruktur abwechselnd hohe und niedrige Intensitäten aufweist.

Das Rotationsschwingungsspektrum von CH₃I

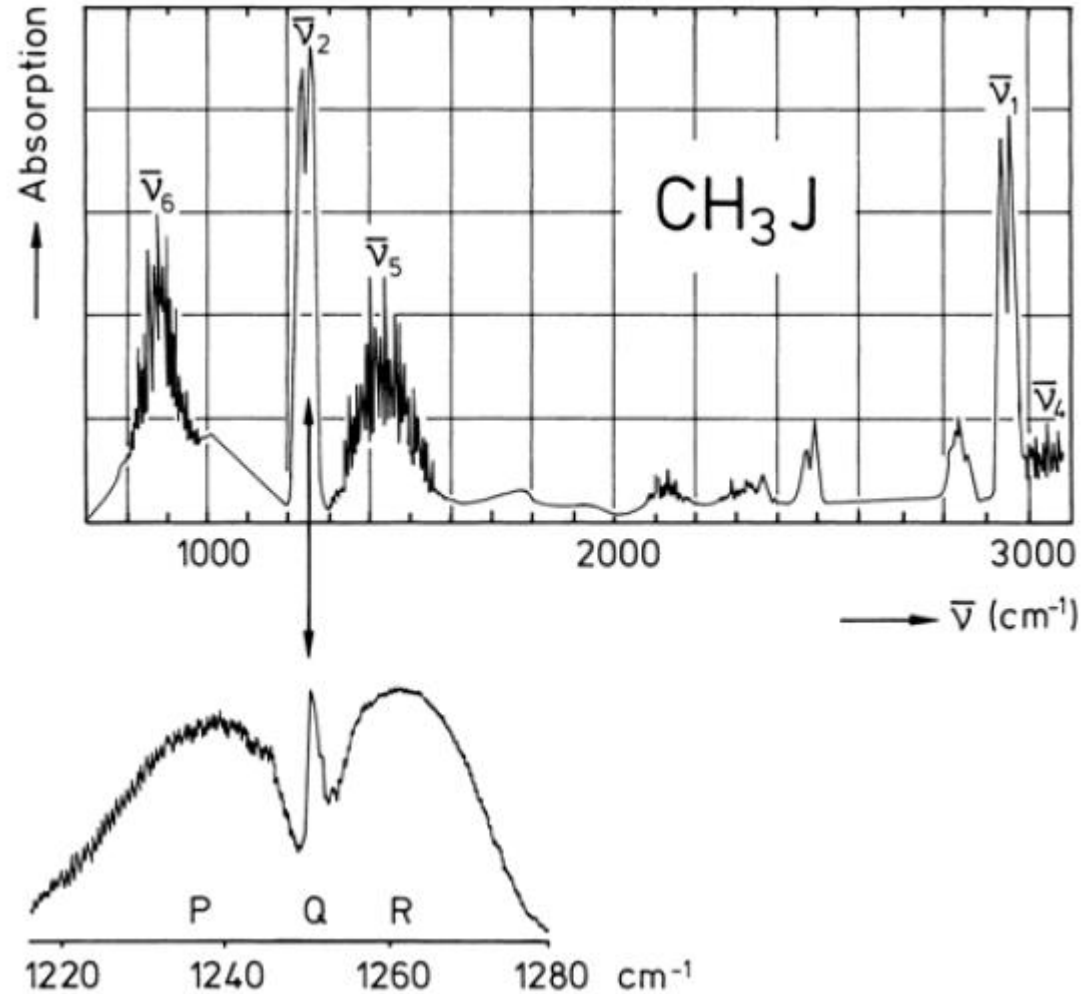
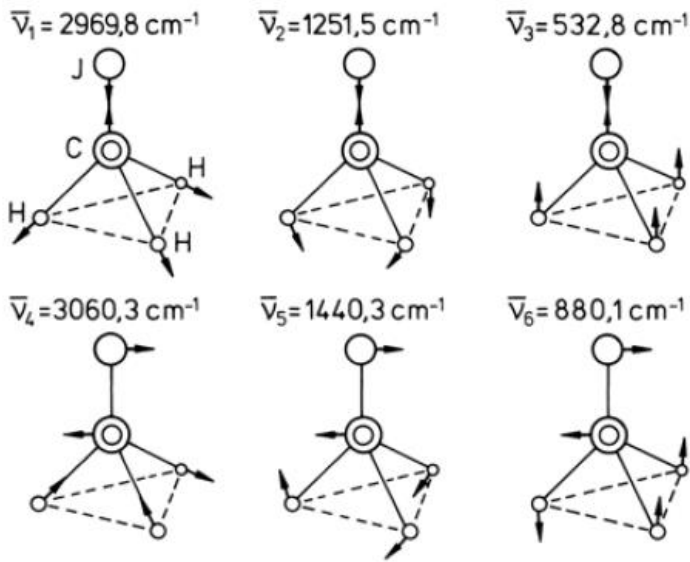
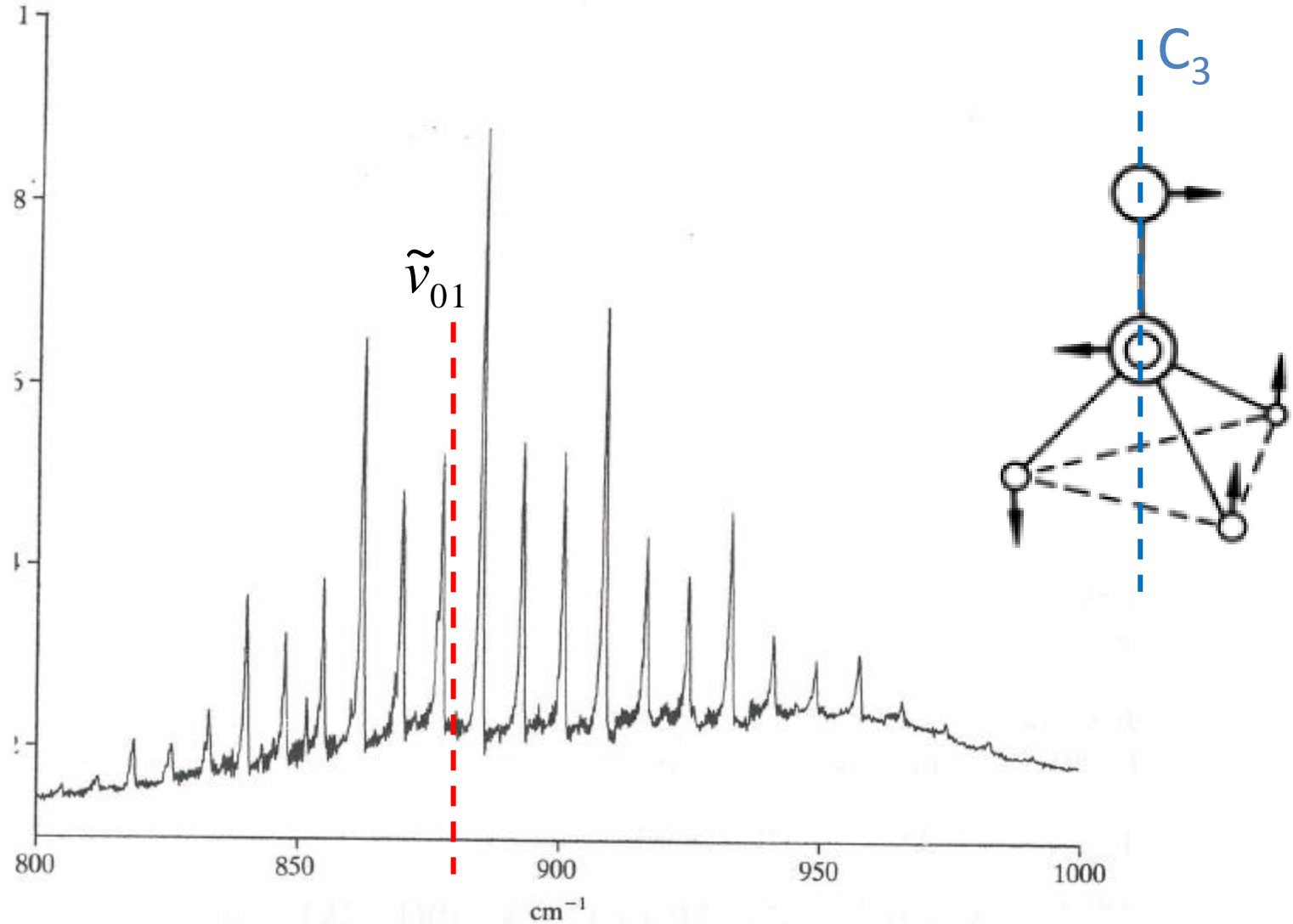


Abb. 10.13. Ausschnitt aus dem Rotationsschwingungsspektrum des Moleküls CH₃I. Außer den Grundschwingungen $\bar{\nu}_1$ bis $\bar{\nu}_6$ treten auch die Kombinationen bei 1770 cm^{-1} ($2\bar{\nu}_6$ und $\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3$), 2130 cm^{-1} ($\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_6$), 2320 cm^{-1} ($\bar{\nu}_5 + \bar{\nu}_6$) und 2480 cm^{-1} ($2\bar{\nu}_2$) auf

Das Rotationsschwingungsspektrum von CH_3I



8: Eine senkrechte Valenzschwingungsbande von Methyljodid mit einer charakteristischen Serie Zweigen. (Wir danken Mr. J. Camplin von der University of York für das Spektrum.)

Zusammenfassung der Auswahlregeln – Rotationsschwingungsspektroskopie

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0$$

Molekül	Spektrum	Auswahlregel
2-atomig, homoatomar	-	
2-atomig, heteroatomar	PR-Struktur (PQR, wenn ungepaartes e ⁻ zum Gesamtdrehimpuls beiträgt (bspw. NO))	$\Delta J = \pm 1$
Linear, mehratomig	Parallelbanden: PR-Struktur Senkrechtbanden: PQR-Struktur	$\Delta J = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$
Symmetrische Kreisel	Parallelbanden: PQR-Struktur Senkrechtbanden: (PQR) _(2J+1) -Struktur (mit K = +J, +J-1 ... 0, J-1, J)	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0, \pm 1$

(jeweils für $\Delta v = \pm 1$)