

Ergänzung:

$$- \rightarrow J_{\max}: E(J_{\max}) = hcB J_{\max} (J_{\max} + 1) \\ = \frac{1}{2} kT - \frac{1}{4} hcB$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

$$\left(\frac{E(J_{\max})}{hc} = \underbrace{\frac{1}{2} \frac{kT}{hc}}_{100 \text{ cm}^{-1}} - \frac{1}{4} B \right) \leftarrow \text{vgl. MW-Spektren bei } 300\text{K}$$

- nicht-starrer Rotator

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

$$\Leftrightarrow \tilde{\nu}_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{4B^3}{D}} = \sqrt{\frac{R_{\text{vib}}}{\mu}} \quad (R_{\text{HF, vib}} \sim 960 \text{ N/cm})$$

- Anharmonisches Kraftfeld

$$E_J = B J(J+1) - D J^2 (J+1)^2 + H J^3 (J+1)^3 + K J^4 (J+1)^4$$

E. Isotopeneffekt

$\Leftrightarrow \Delta \nu / \nu$ sehr klein $\Rightarrow B, \tilde{\nu}_{\text{rot}}, D, \dots$ sehr genau bestimmen

(i) Bindungslängen

$$^1\text{H}_2 \rightarrow 2B = 121.62 \text{ cm}^{-1}$$

$$^2\text{H}_2 \rightarrow 2B = 60.76 \text{ cm}^{-1}$$

\parallel als Raman-Rotation

$$\mu(^1\text{H}_2) = \frac{1 \cdot 1}{1+1} = \frac{1}{2}, \quad \mu(^2\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 2}{2+2} = 1$$

$$\Leftrightarrow I(^1\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot R_{^1\text{H}_2}^2, \quad I(^2\text{H}_2) = R_{^2\text{H}_2}^2 \Rightarrow \boxed{\frac{\Delta r}{r} \sim 10^{-3} (0.1\%)}$$

(ii) Isotopenmassen

^{12}CO , ^{13}CO

$B(^{13}\text{CO}) = 1.83669 \text{ cm}^{-1}$

$B(^{12}\text{CO}) = 1.92118 \text{ cm}^{-1}$

$(r_{\text{C-O}} = \text{const.})$

$\frac{B(^{12}\text{CO})}{B(^{13}\text{CO})} = \frac{I(^{13}\text{CO})}{I(^{12}\text{CO})} \Rightarrow m_{^{13}\text{C}} = 13.0007$

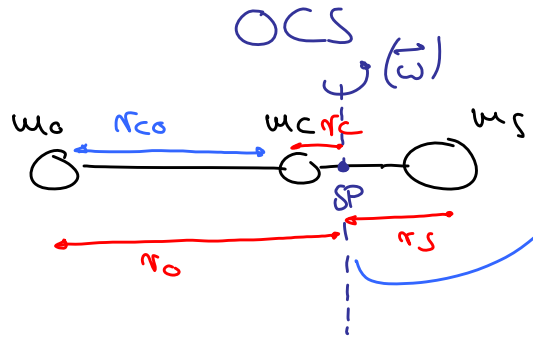
(iii) Isotopenhäufigkeit

→ Verhältnis

$\frac{\text{Abs}(^{13}\text{CO})}{\text{Abs}(^{12}\text{CO})}$

→ 1.1% natürliche Häufigkeit (von ^{13}C)

(iii) Molekülstruktur



Messung: $I = m_O r_O^2 + m_C r_C^2 + m_S r_S^2$

bzgl. SP: $m_O r_O + m_C r_C = m_S r_S$

$r_O = r_{CO} + r_C$, $r_S = r_{CS} - r_C$

$m_O (r_{CO} + r_C) + m_C r_C = m_S (r_{CS} - r_C)$

$\Rightarrow r_C = \frac{m_S r_{CS} - m_O r_{CO}}{m_O + m_C + m_S} = M$

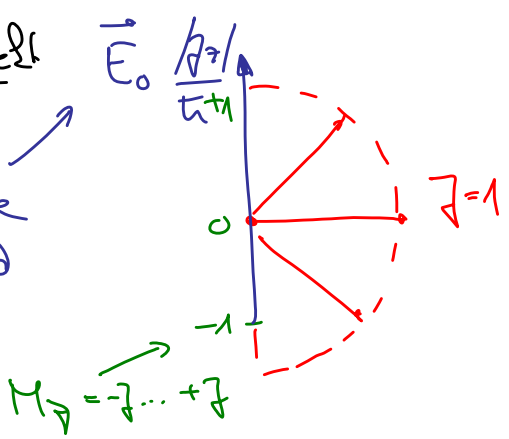
$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - \frac{(m_O r_{CO} - m_S r_{CS})^2}{M}$

Messung: OC^{32}S , OC^{34}S
 $(B = 0.2028 \text{ cm}^{-1})$, $(B = 0.1979 \text{ cm}^{-1})$

$r_{CO} = 1.16 \text{ \AA}$
 $r_{CS} = 1.56 \text{ \AA}$

F. Stark-Effekt

Äußerliche \vec{E} -Feld



$\Rightarrow E_{\text{mit Feld}} = E_{\text{rot}} + \delta E$

Stark-Effekt

1., 2. Ordnung

2. Ordnung: $\Delta E(j, M_j) \cdot hc = \left(\frac{\mu^2 \cdot |\vec{E}|^2}{2Bhc} \right) \cdot \left(\frac{j(j+1) - 3M_j^2}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)} \right)$

↳ Vorzugsrichtung = \vec{E} -Feld

↳ $\Delta E \sim M_j^2$

↳ Auswahlregeln: $\Delta j = \pm 1, \Delta M_j = 0$ (π -Polarisationsübergänge)
 ($\Delta M_j = \pm 1$ für nicht-starr, mehratomig-lineare Moleküle)

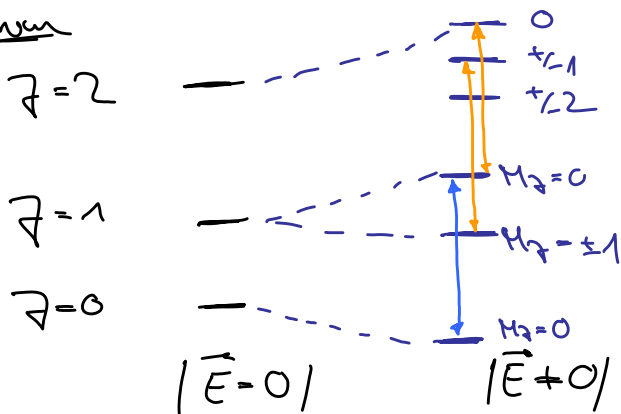
Verschiebung $\Delta E(j, M_j)$

$\Delta E(j=0, M_j=0) = -\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\mu^2 |\vec{E}|^2}{2Bhc} \right)$ ← Abwärts

$\Delta E(j=1, M_j=0) = +\frac{1}{5} \left(\frac{\mu^2 |\vec{E}|^2}{2Bhc} \right)$ ← 1-fach entartet } 3-fach entartet ($\vec{E}_0=0$)
 $\Delta E(j=1, M_j=\pm 1) = -\frac{1}{10} \left(\frac{\mu^2 |\vec{E}|^2}{2Bhc} \right)$ ← 2-fach entartet } $\rightarrow 2j+1$

$\sum \Delta E_i = 0$ (Entartung beachten!)

Spektrum

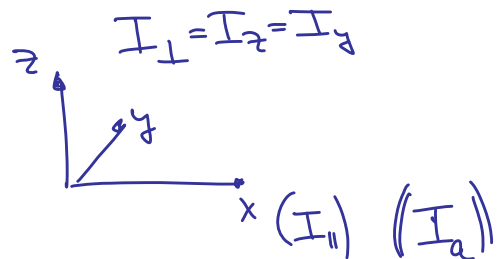


$\Delta j = \pm 1, \Delta M_j = 0$
 (2-dimensionales Molekül)

$\frac{\Delta \nu}{\nu} \sim 10^{-3} - 10^{-4}$
 ($|\vec{E}| = 10^3 \text{ V/cm}$)

Anwendung: M_j, j -Bestimmung
 Dipolmoment

G. Mehratomige Moleküle

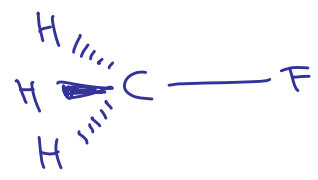


(i) linear (HCN, HC#CC...)

↳ $I_{\parallel} = 0, I_{\perp} \neq 0$

↳ $\varepsilon(j) = B j(j+1) - D j^2(j+1)^2$, $B \ll 1 \text{ cm}^{-1}$
 $B/D = 10^4$
 eine! Q^2 der Rotation

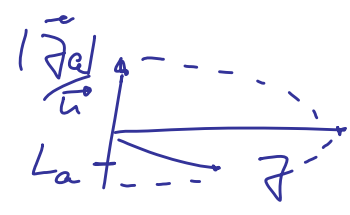
(ii) Symm. Kreis: (prolat)



$\vec{a}, I_a (I_{||}) \neq 0$
 $(I_b, I_c \neq 0)$

zwei QZ der Rotation: J, K

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



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

$\sqrt{2}$ der Rotation um die a-Achse: $\pm K$

$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}$

Auswahl: $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ ($\frac{\partial \mu}{\partial (\cos \alpha)} \neq 0$)

(Ausser: Fernübergänge, $\Delta K = \pm 1$)

$\nabla K \neq M_J$!

Eutortigkeit: (J, M_J, K)
 - K-Eutortigkeit, $2J+1$
 - $(K \neq 0: 2\text{-fach})$
 - M_J -Eutortigkeit, $2J+1$
 } $(2J+1)^2$

(iii) sphärische Kreisler (T_d, O_h)

- MW-inert, nur mit Fernübergängen

- $I_a = I_b = I_c \rightarrow$ eine QZ (J), $\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$

Bsp. SiH4

schwache Linien, Zentrifugaldrehung induziert $\mu \sim 10^{-5}$

Das Molekül $\vec{N} = \vec{0}$

$15e^- \rightarrow$ zwei el. Grundzustände, $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$

\Rightarrow Rotation wechselwirkt mit Spin-Bahn-Kopplung \rightarrow Doppellinien

