

WCH

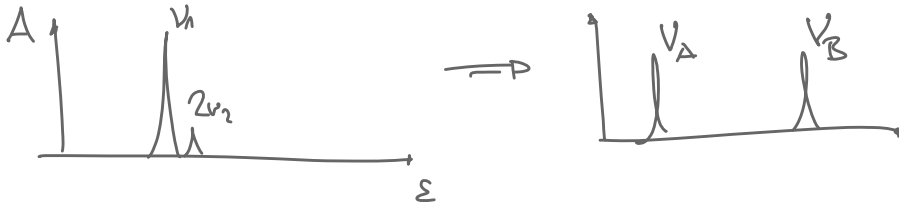
$$\boxed{M_{01} = \int \psi_1^* \psi_0 d\tau \neq 0} \stackrel{!}{=} \boxed{\Gamma(\psi_0) \times \Gamma(x) \times \Gamma(\psi_1) = A}$$

G_{20} : $A_1 \quad B_1 \quad B_2 \neq A_1$
 $A_1 \quad B_2 = \Gamma(y) \quad B_2 = A_1 \checkmark$

Obertöne: $0 \rightarrow \nu$
 (Fundamentale: $\psi_0 \rightarrow \psi_1$) : $(\Gamma(\psi_1))^\nu$ | $\Gamma(\psi_0) = A_1$
 (G_{20})

Kombination: $(\nu_A + \nu_B)$: $\Gamma(\nu_A + \nu_B) = \Gamma_{\nu_A} \times \Gamma_{\nu_B}$

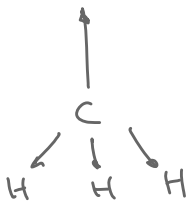
Fermi-Resonanz: $(\nu_1 + 2\nu_2) \Rightarrow$ Autopolhy



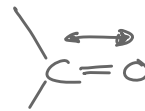
E. Gruppenschwingungen

\Leftarrow "entkoppelt": Masse, Struktur, Bindungsstärke

"äußere"

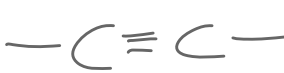


"umbrella"
 $\sim 2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$



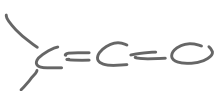
$1600 - 1750 \text{ cm}^{-1}$

"innere"



2100 cm^{-1}

Resonanz:



$\nu_1 = 2100 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_2 = 1100 \text{ cm}^{-1}$

WS:

- $\nu(O-H) \leftrightarrow H$ -Brücken

- physikal. Zustand: $\nu_{gas} > \nu_{liq} \sim \nu_{solu} > \nu_{fest}$

$$(\Delta \bar{\nu}(H_2O) = 100 \text{ cm}^{-1})$$

- Intensität \sim Polarität:

$(\frac{\partial \mu}{\partial r})$



4. Rotationsdwingungsspektroskopie

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (\text{Born-Oppenheimer})$$

$$\varepsilon(\nu, J) = \varepsilon(J) + \varepsilon(\nu)$$

$$\uparrow$$

$\sim 1 \text{ cm}^{-1}$

$$\uparrow$$

$\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$

$$\parallel \sim \times 10^3$$

(d.h. $\sim 10^3$ vib pro Rotation)

$$\hookrightarrow \varepsilon(J, \nu) = B J(J+1) + (\nu + \frac{1}{2}) \bar{\nu}_e - x_e (\nu + \frac{1}{2})^2 \bar{\nu}_e$$

(für sehr kleine D)

Auswahlregeln: $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \dots$ ($\Delta \nu = 0$)

(2-atomig)

$\Delta J = \pm 1$ ($\Delta J = 0$ nicht erlaubt)

für $\nu=0 \rightarrow \nu=1$:

$$\Delta \varepsilon(J, \nu) = \varepsilon(J', \nu=1) - \varepsilon(J'', \nu=0)$$

$$= \underbrace{\bar{\nu}_e(1 - 2x_e)}_{\bar{\nu}_{01}} + B \cdot \underbrace{(J' - J'')}_{:= \Delta J} (J' + J'' + 1)$$

$$(i) \Delta J = +1 \leftrightarrow J' = J'' + 1$$

$$\left| \text{Annahme: } B_{\nu=0} = B_{\nu=1} \right.$$

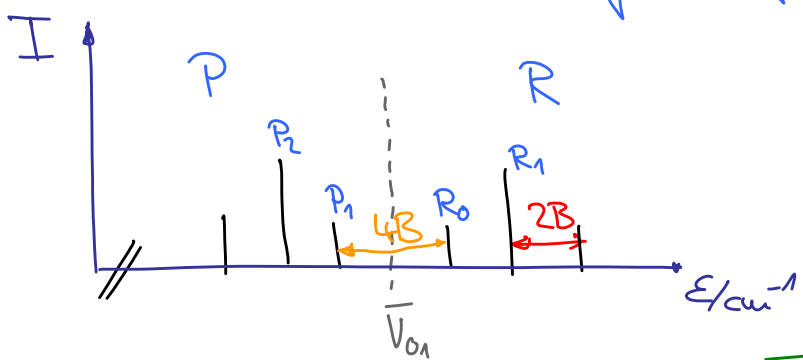
$$\hookrightarrow \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_{01} + 2B(J'' + 1)$$

$$(ii) \Delta J = -1 \leftrightarrow J'' = J' + 1 \hookrightarrow \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_{01} - 2B(J' + 1)$$

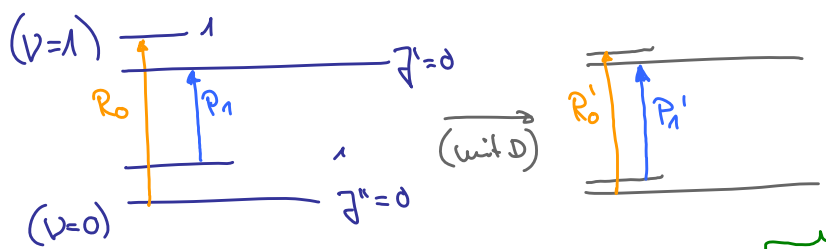
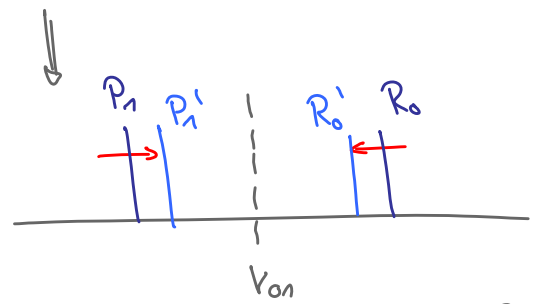
⇔ Definition: $m = \pm 1, \pm 2, \dots \rightarrow \Delta E = \bar{V}_{\text{ped}} = \bar{V}_{01} + 2Bm$

$m < 0$: P-Zweig ($\Delta l = -1$)
 $m > 0$: R-Zweig ($\Delta l = +1$)
 $m = 0$: $\Delta l = 0$
 ↳ Q-Zweig

Nomenklatur: $P_{j''}, R_{j''}$



Mit Drehimpulsänderung D : $\Delta E(j, \nu) = \bar{V}_{\text{ped}} = \bar{V}_{01} + 2Bm - 4Dm^3$



Energie: $R_0' < R_0$
 $P_1' > P_1$
 $P_1': \Delta E = \bar{V}_{01} - (2B - 4D)$
 $R_0': \Delta E = \bar{V}_{01} + (2B + 4D)$

Ω_{DH} : Adhärenz, $\bar{V}_{01} = \bar{V}_e (1 - 2x_e)$
 Übergang $0 \rightarrow \nu$: $\bar{V}_{0,\nu} = \nu \bar{V}_e (1 - (\nu+1)x_e)$

B. Verteilung von Born-Oppenheimer

Hintergrund: $r_{eq} \neq \text{const} \rightarrow \mathcal{B} \sim \frac{1}{r_{eq}^2}$

$\mathcal{B}_{\nu=0} > \mathcal{B}_{\nu=1} > \dots$

Ausdr: $\mathcal{B}(\nu) = \mathcal{B}_e - \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$
 $\rightarrow \mathcal{B}_{\nu=0} = \mathcal{B}_e - \frac{1}{2} \alpha$ | $[\alpha] = \text{cm}^{-1}$
 $(\mathcal{B}_{\nu=-1/2} = \mathcal{B}_e)$

für $v=0 \rightarrow v=1$:

$$\Delta E = \underbrace{E(J', v'=1)}_{\text{mit } B_1} - \underbrace{E(J'', v''=0)}_{\text{mit } B_0}$$

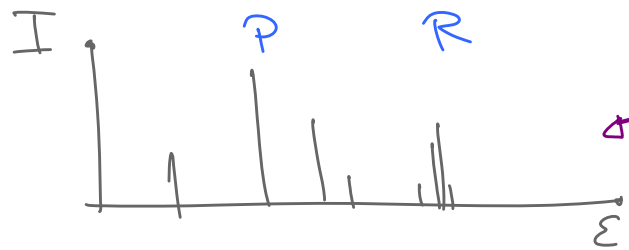
$$\Delta E = \bar{\nu}_{0,1} + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2$$

im Spektrum:

↑
für $B_1 = B_0$: $\Delta E = \bar{\nu}_{0,1} + 2Bm$ ✓

↙ $(B_1 - B_0) < 0$

↳ wg. "u²" verschieben sich alle Linien zu $E \downarrow$



Zum Spektrum ¹²CO.
(→ Foue)

$$\bar{\nu}_{\text{spect}} = 2143 \text{ cm}^{-1} + 3.81 \text{ cm}^{-1} \cdot m - 0.0175 \text{ cm}^{-1} \cdot m^2$$

$$B_0 = 1.915 \text{ cm}^{-1}, \quad B_1 = 1.898 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_e = 1.924 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha = 0.018 \text{ cm}^{-1}$$

$$r_0 = 113.3 \text{ pm}, \quad r_1 = 113.6 \text{ pm} \quad (r_e = 113.0 \text{ pm})$$

C. Rotationseffekte

2-drehung: 1 Schwingung, ||
 $\Delta v = \pm 1, \pm 2 \dots$

und $\Delta J = \pm 1 \rightarrow P, R$ -Zweig
(Ausnahme: $\Delta J = 0$ (Q-Zweig), $\bar{N} = 0$)

Umdrehung, linear

(⊥)

↳ Senkrechtbanden zeigen

Q-Zweig

$\mu_z \uparrow$
 $O = C = O$ Deformation
⊥

$$\Rightarrow \Delta E = \bar{\nu}_{0,1} + J(J+1)(B_1 - B_0)$$

Δ klein → meist nur eine Linie

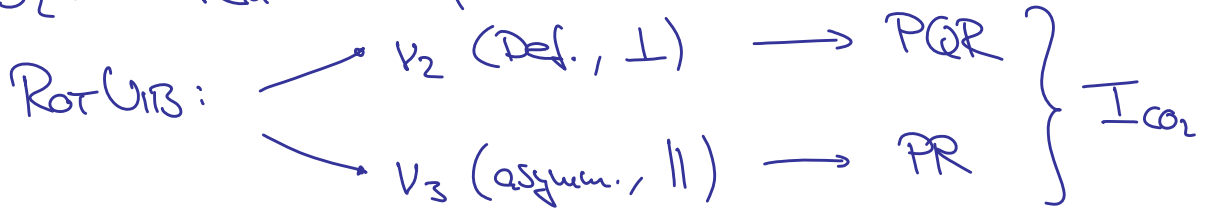
Parallelbanden (||) → P, R-Zweig

$$\psi(x) = (-1)^v \psi(x)$$

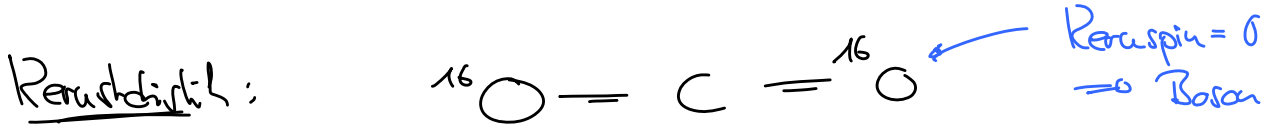
⇒ Parität wechselt

→ 1. Oberbau hat keinen Q-Zweig

zu CO₂: Rein MO-Spektrum!



⊕ Fermi-Resonanz (IR)



Pauli: Ψ_{ges} muß symmetrisch (VZ erhalten!) beim Austausch zweier Bosonen sein

$$\Psi_{\text{ges}}(1,2) = \Psi_{\text{ges}}(2,1) \quad \overset{1}{\text{O}} \text{ --- } \overset{2}{\text{O}}$$

$$\Psi_{\text{ges}} = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \boxed{\Psi_{\text{rot}}} \cdot \Psi_{\text{nucl}}$$

↓
Kugelfunktion Y_{J,M_J} , "gerade" für $J = 0, 2, 4, \dots$

↳ Auswahlregel für CO₂: $\Delta J = \pm 2$
→ Linienbestand = 4B

$$(^{16}\text{O}^{18}\text{O} : \Delta J = \pm 1)$$