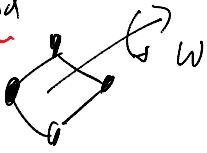


Klassisch



$$E_{rot} = \frac{1}{2} \underbrace{\frac{I_{\omega}}{m}}_{\text{Trägheitsmoment um Drehachse } \omega} \cdot \omega^2$$

beliebige Werte für E_{rot}

qm-Behandlung der Rotation

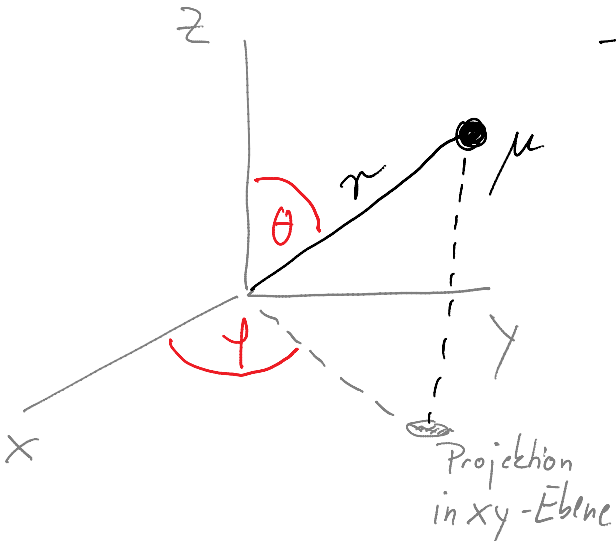
$$\hat{H} \psi = E \psi$$

1. Annahme: starres Molekül, d.h. Bindungslängen ändern sich nicht bei Rotation

→ keine pot. Energie

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

→ angemessenes KS für Rotation sind Polarkoordinaten
Bewegung auf Kreisoberfläche mit Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$



$$\begin{aligned} x &= r \cdot \cos \phi \cdot \sin \theta \\ y &= r \cdot \sin \phi \cdot \sin \theta \\ z &= r \cdot \cos \theta \end{aligned}$$

r, θ, ϕ sind unsere Polarkoordinaten

für $r = \text{const.}$ (starrer Rotor)

$$\hat{H}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\}$$

Suche $\psi(r, \theta, \phi)$

$$\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \phi)}{\partial \phi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \right) \right\} = E \cdot \psi(r, \theta, \phi)$$

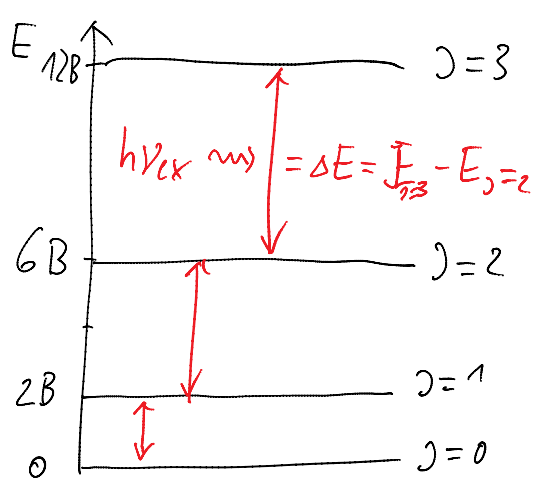
SG:
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \rho^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) \right\} = E \cdot \psi(r, \theta, \varphi)$$

Lösungen zur SG:
$$\psi_J(\theta, \varphi) = \sum_{J, k} \text{Kugellwellenfunktionen (Spherical harmonics)}$$

$J = 0, 1, 2, \dots, \infty$
 $k = -J, -J+1, \dots, J-1, J$
 $2J+1$ mögliche Werte

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad I = \mu \cdot r^2$$

B Rotationskonstante

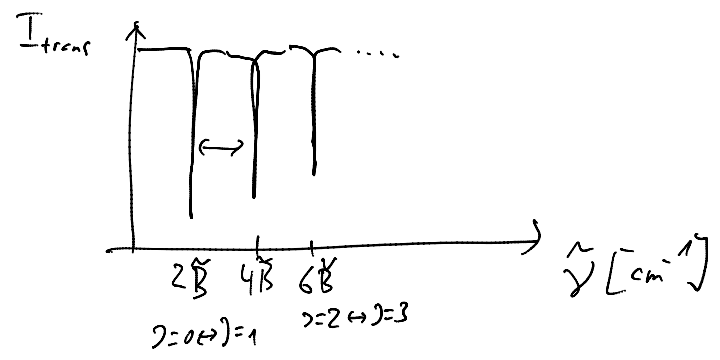


- Diskrete E-Niveaus für Rotation
- Grundzustand $E_{rot} = 0$ Molekül in Ruhe
- E-Abstände steigen an

Auswahlregeln für em-Übergänge $\Delta J = \pm 1$ $\Delta J \neq \pm 2, \pm 3, \dots$

Besetzungszahl des Ausgangszustandes n_J muß $\neq 0$ sein

$$n_{J-1} \neq 0$$



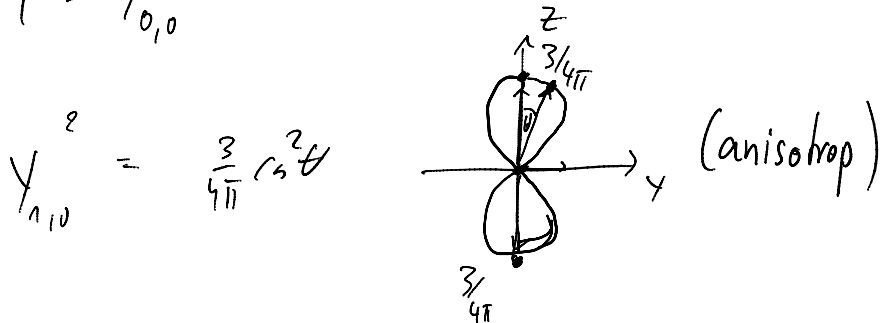
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+1} - E_J \\ &= (J+1)(J+2)B - J(J+1)B \\ &= (J^2 + 3J + 2)B - (J^2 + J)B \\ &= B \{ 2J + 2 \} \end{aligned}$$

Kugelwellenfunktionen $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ $l=0, k=0$

$$\begin{cases} Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta \\ Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{i\varphi} \\ Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{-i\varphi} \end{cases}$$

$l=1, k=0$ nur Abh. von θ , reell
 $l=1, k=\pm 1$ θ, φ komplex

$\psi^* \psi = Y_{0,0}^2 =$ Wahrscheinlichkeit ein Molekül mit dieser Orientierung vorzufinden $= \frac{1}{4\pi}$ (isotrop)



aber $Y_{1,0}^2 + Y_{1,1}^2 + Y_{1,-1}^2$
wieder isotrop

- $l=0 \rightarrow 1$ Wellenfunktion ψ mit dieser E
- $l=1 \rightarrow 3$ " " ψ mit der gleichen E
- $l=2 \rightarrow (2l+1)$ " " "

Entartungsgrad $g_l = (2l+1)$

$\psi_{1,0}$ Lösung von SG $20 E_1$ $\psi_{1,1}$ Lösung von SG $20 E_1$

$\psi = c_\alpha \psi_{1,0} + c_\beta \psi_{1,1}$ ebenfalls Lösung von SG mit derselben E !

→ Konsequenz für Besetzungszahlen der E -Niveaus

Boltzmann-Gesetz

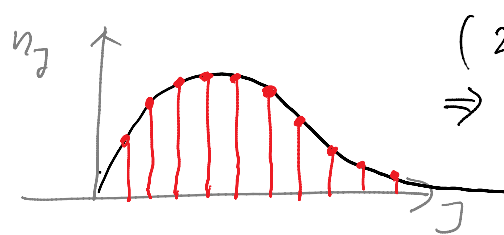
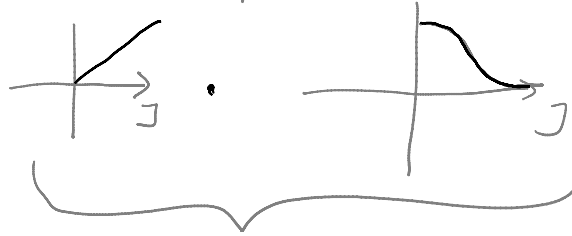
$n_j \sim e^{-E_j/kT} \cdot g_j$
 n_j g_j $e^{-E_j/kT}$
 ↑ Entartungsgrad

$$\frac{n_j}{n_0} = \frac{g_j}{1} \cdot \frac{e^{-E_0/kT}}{e^{-0/kT}}$$

$$= g_j \cdot e^{-E_0/kT}$$

$$= \underbrace{g_j}_{\text{Gerade}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{j(2j+1)B}{kT}}}_{\text{Gaußkurve}}$$

↑ Entartungsgrad



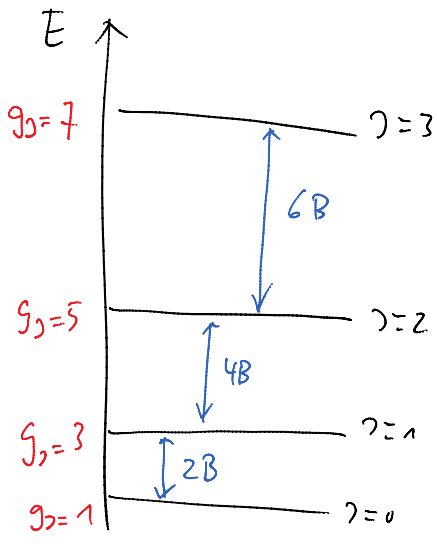
($2B \ll kT$)
 \Rightarrow mehrere Zustände j
 besetzt

Nehme j als kontinuierliche Variable an

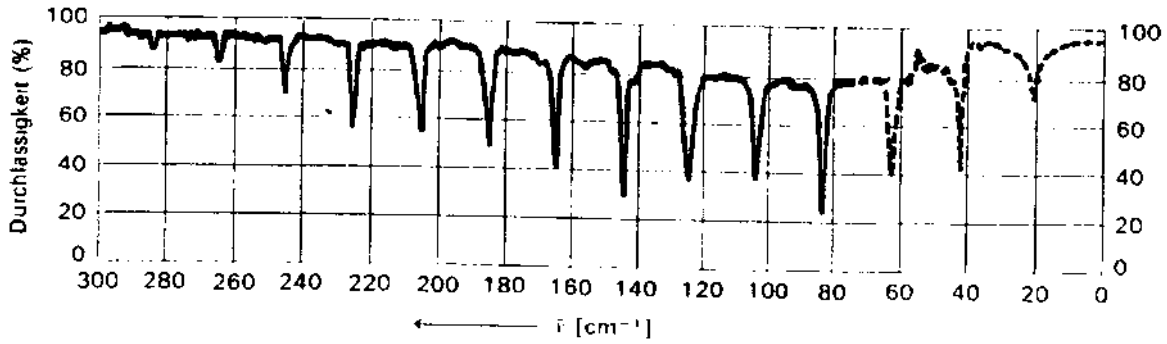
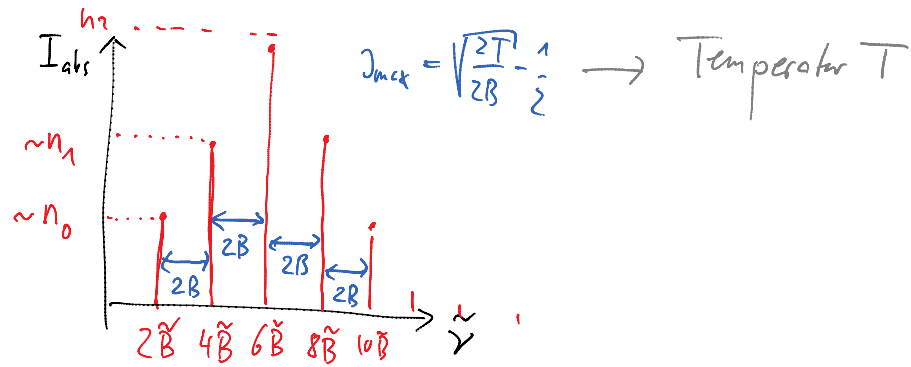
max für n_j

$$\frac{\partial n_j}{\partial j} = 0 \rightarrow$$

$$j_{\text{max}} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$



$$\tilde{B} = \frac{B}{h \cdot c} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I} \rightarrow \text{Bindungsabstand } r$$



MW-Rotationsspektrum von HCl

Typische Werte für $\tilde{\nu}$: 10 cm^{-1} (100-fach kleiner als Vibrationsenergie E_v)

→ typischerweise im MW-Frequenzbereich

1 - 1000 GHz

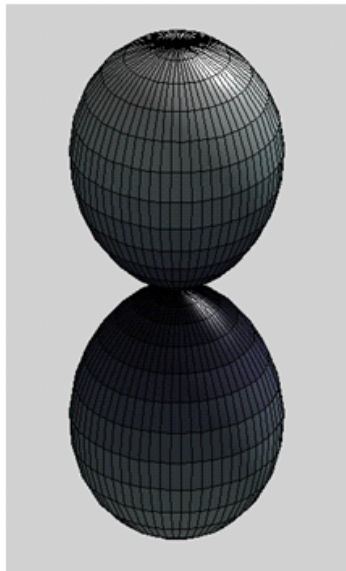
→ $\frac{2B}{kT} \ll 1 \rightarrow J=0, \dots, 10$ sind gut besetzt

Bedingungen für Absorption von cm^{-1} -Strahlung (MW-Strahlung):

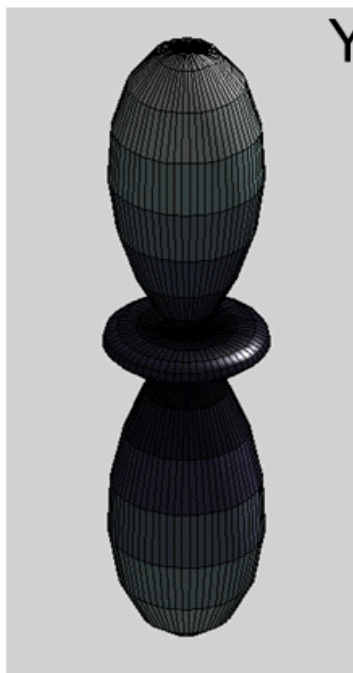
- $h\nu_{\text{exc}} = \Delta E = B(2J+2)$
- $n_J \neq 0$
- $\Delta J = \pm 1$
- $\mu_e \neq 0$

elektrischer Dipolmoment des Moleküls muss $\neq 0$ sein!

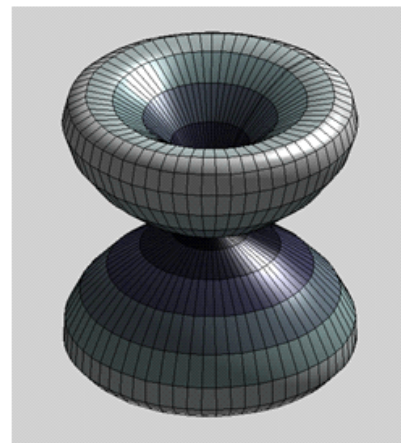
$$Y_{10}(\theta, \varphi)^2$$



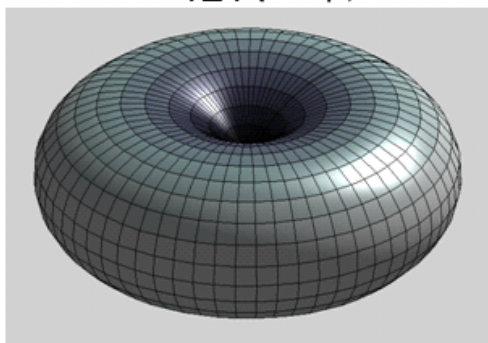
$$Y_{20}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi)^2$$

