

# Allgemeiner Krümel

$$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$$

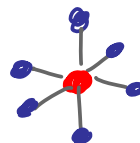
$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$

$$= \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}$$

## Sphärischer Krümel

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$$

klassisch  $E_r = \frac{L^2}{2I}$

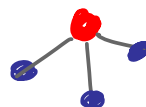


qm:  $E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$  (wie lineares Molekül)

## Symmetrischer Krümel

$$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$$

klassisch:  $E_r = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2I_{\parallel}}$



$$= \frac{L^2 - L_z^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2I_{\parallel}}$$

$$= \frac{L^2}{2I_{\perp}} + \left( \frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_z^2$$

qm:  $\hat{E} = \frac{\hat{L}^2}{2I} + \left( \frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \hat{L}_z^2$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 R^2 \Delta, \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$E_{J, K, M_J} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) K^2$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}}$$

$$K = -J, -J+1, \dots, +J$$

$$M_J = -J, -J+1, \dots, +J$$

$$E_{J, K, M_J} = B J(J+1) + (A-B) K^2$$

Entartungsgrad:

$$K=0 : (2J+1)$$

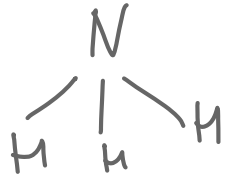
$$K \neq 0 : 2(2J+1) \left( \begin{array}{l} \pm K \\ \text{gleiche } E \end{array} \right)$$

$$\text{insgesamt: } (2J+1)^2$$

Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Beispiel:



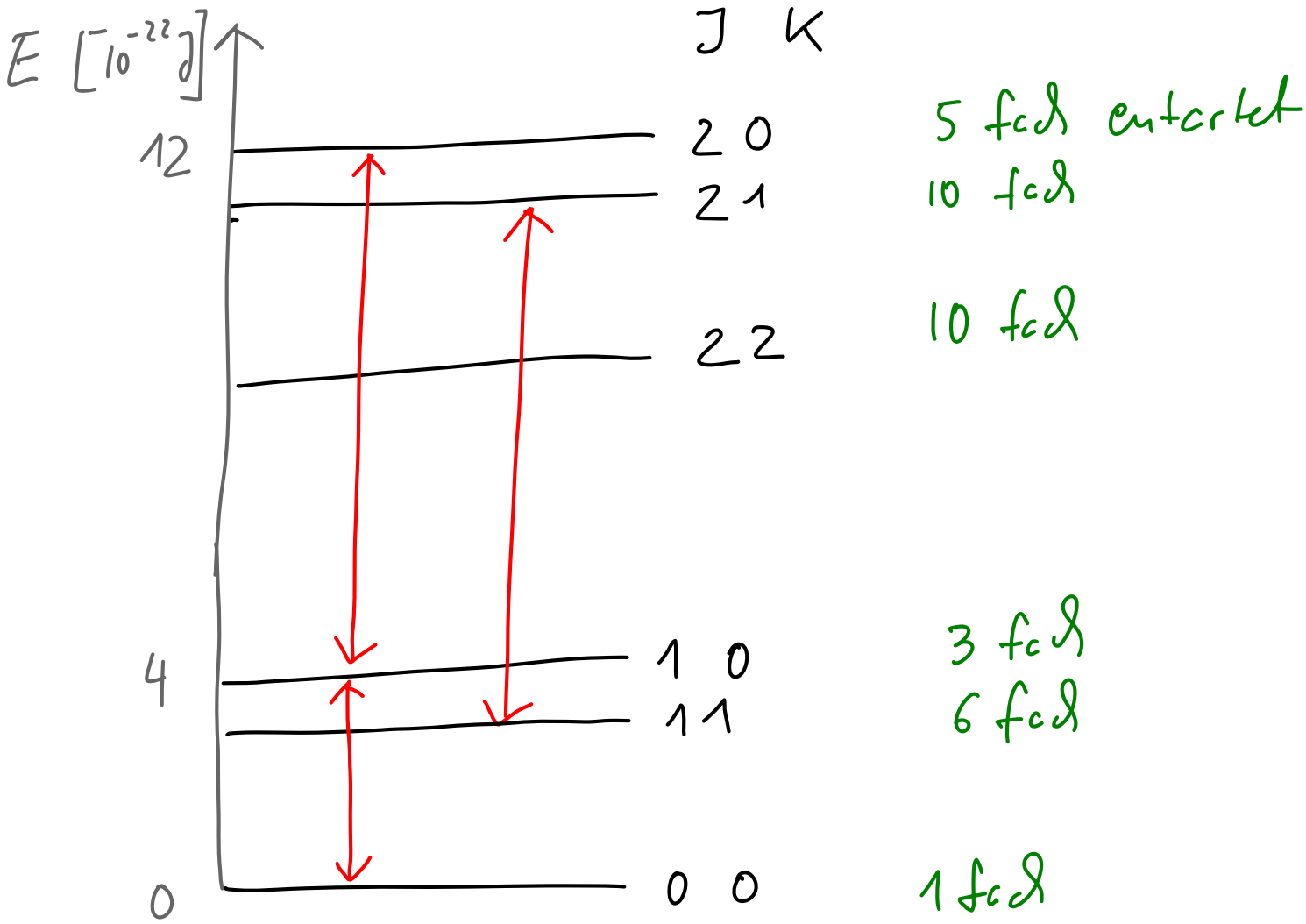
$$I_{\parallel} = 4.4 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I_{\perp} = 2.8 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$A = 1.3 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$B = 2 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$(A - B) = -0.7 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$



# Der nicht-starre Rotor

Vibration der Moleküle viel schneller als Rotation

Daher Annahme von  $\bar{R}$  gut

Aber bei höheren  $J$ , große  $E_{rot}$

→ Zentrifugalenergie →  $V = \frac{k}{2} \underbrace{(R - R_e)}_{\Delta R}^2$

→  $I = \mu R^2 = \mu (R_e + \Delta R)^2 = f(\Delta R)$

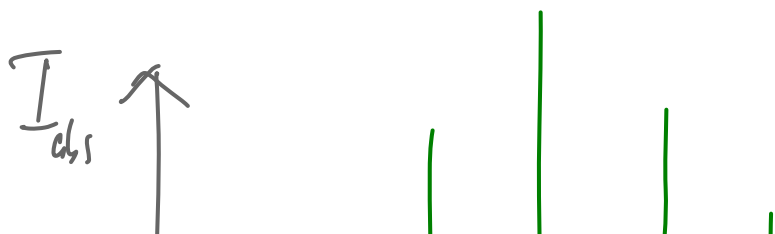
$$E_R = B \cdot J(J+1) - D_J \cdot J^2(J+1)^2$$

mit  $D_J = \frac{\hbar^2}{2k\mu^2 R^6}$

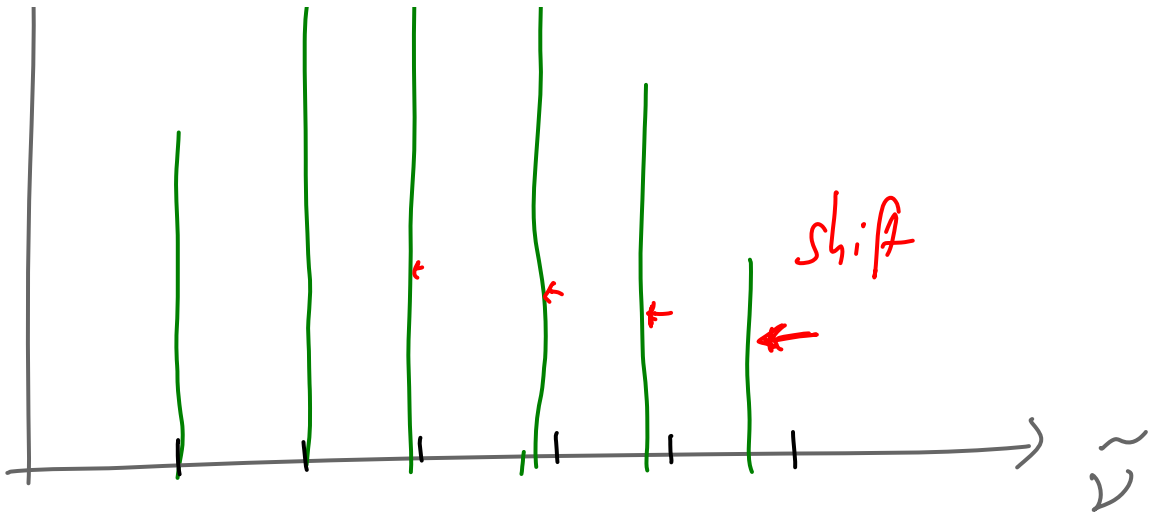
Zentrifugal-Störungs-  
Konstante

$$\frac{D_0}{B} \approx 10^{-4}$$

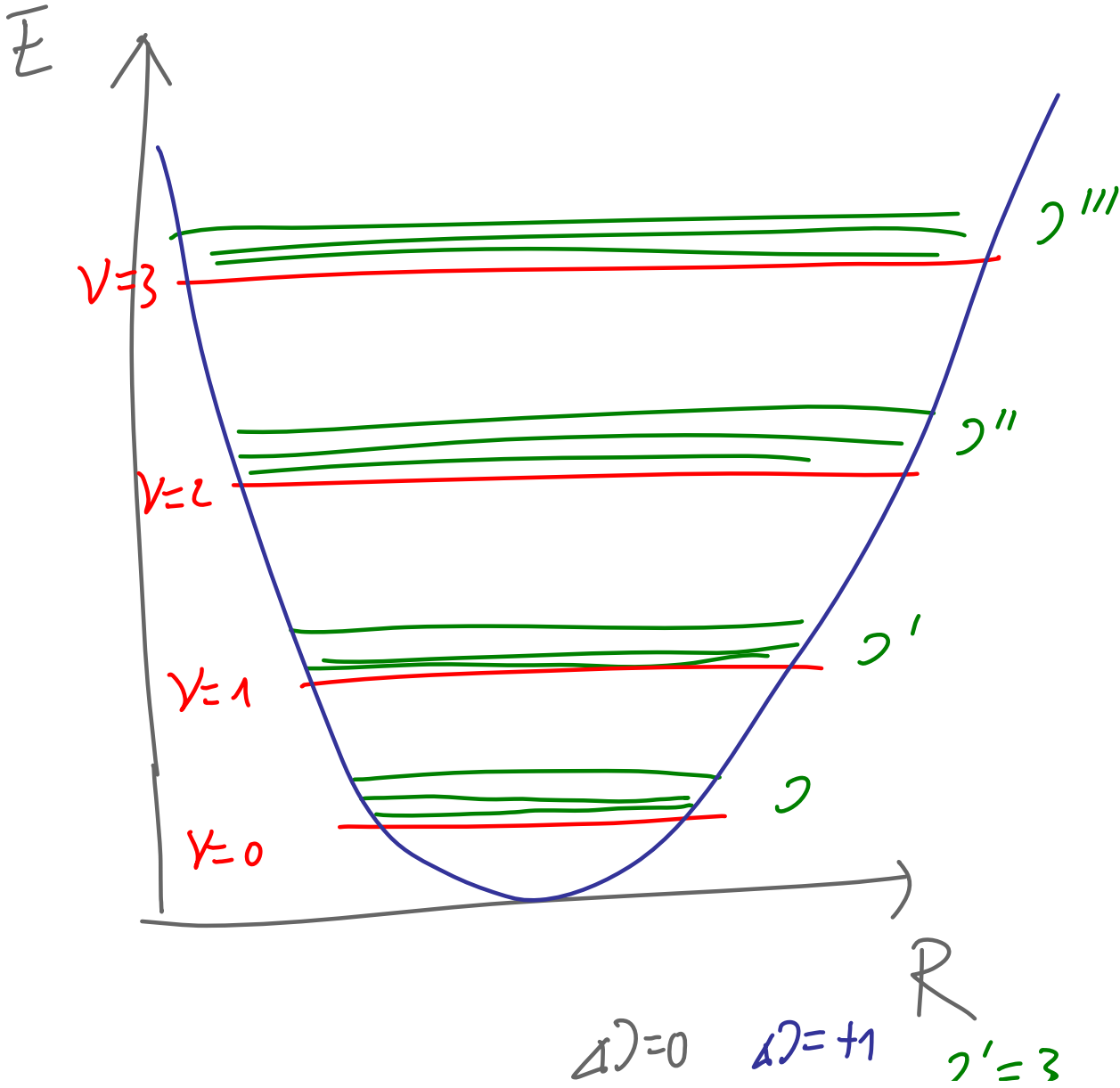
kleine Korrekturterme  
steigt mit höheren  $J$  Werten

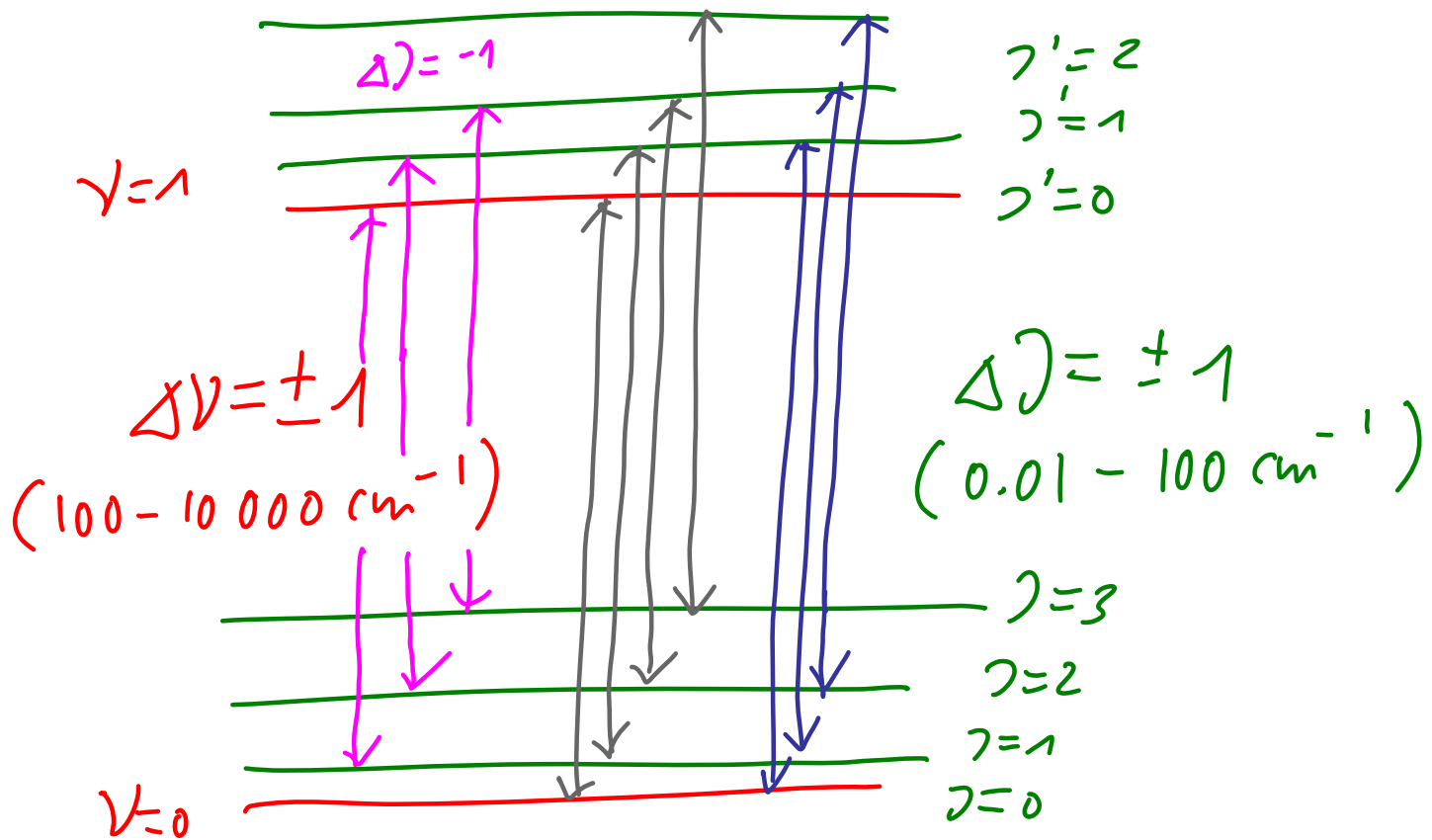


$C_{h,5}$



# Schwingen & Rotation





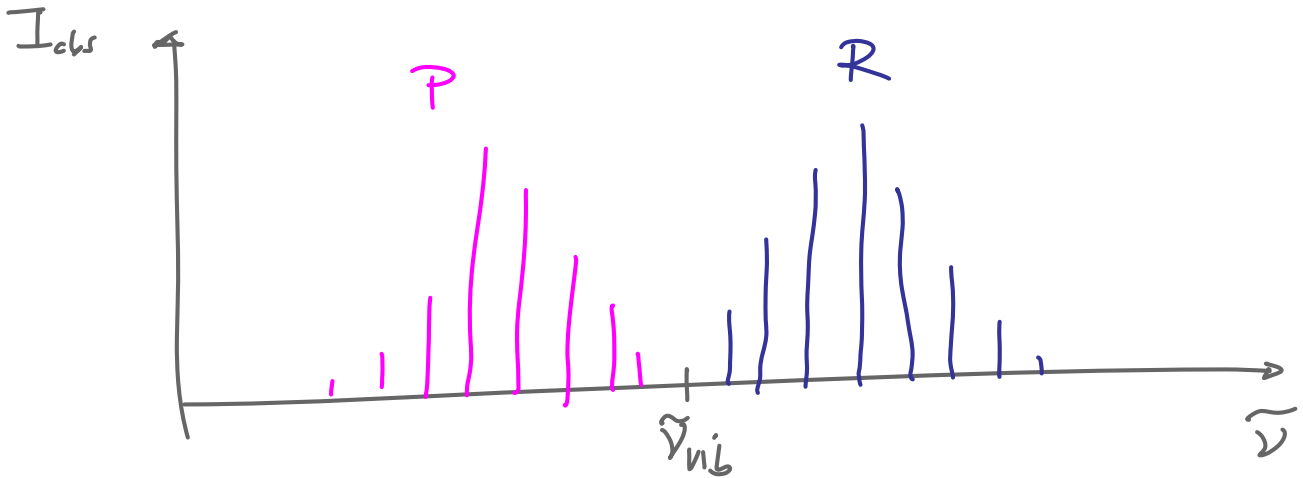
Auswahlregeln: 2-atomiges Molekül  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1$

$$\Delta J = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ & O & P & Q & R & S \end{matrix} \quad \text{Zweig}$$

$$\Delta J = +1 : \Delta E = h\nu_{\text{vib}} + 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta J = -1 : \Delta E = h\nu_{\text{vib}} - 2B(J'+1) \quad J' = 0, 1, 2, \dots$$

insgesamt  $\Delta E = h\nu_{\text{vib}} + 2Bm$   $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$



mit Zentrifugalverzerrung:

$$\Delta E = h\nu_{\text{vib}} + 2Bm - 4Dm^3$$

$$D \approx 10^{-4} \text{ d.h. kleine Korrektur}$$



$\frac{+}{B}$  - " " " für niedere in Wok

# Kopplung zwischen Schwingung & Rotation

$B \sim \frac{1}{r^2}$ , d.h. obwohl  $r_{eq} \neq f(v)$

$B' \neq B, B = f(v)$

im Morsepotential noch deutlich  $r_{eq} = f(v)$

$B' < B$

$(v=0 \rightarrow v=+1) B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$

$\Delta E = E_{J'}$  -  $E_J$

$= \hbar \omega_{vib} + B_1 J'(J'+1) - B_0 J(J+1)$

$\Delta J = +1$  (R-Zweig)

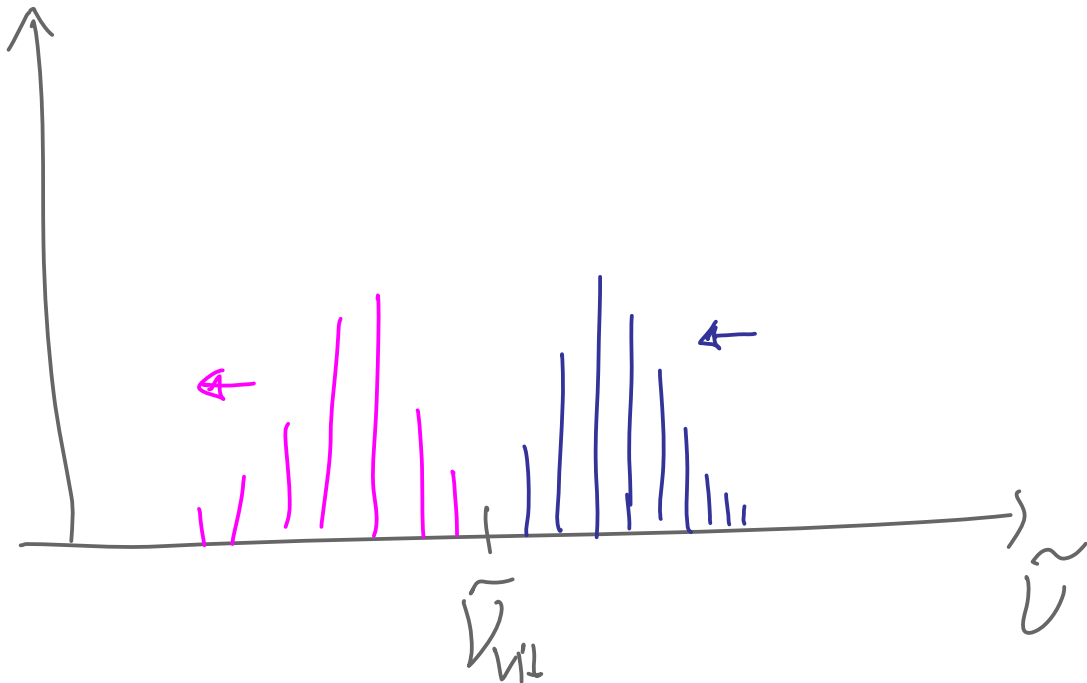
$\Delta E = \hbar \omega_{vib} + \underbrace{(B_1 + B_0)}_{\approx 2B} (J+1) + \underbrace{(B_1 - B_0)}_{< 0} (J+1)^2$

Streuung

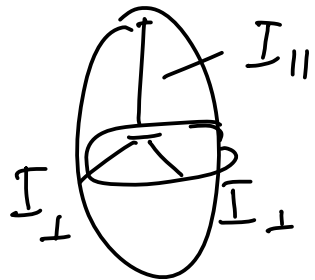
$\Delta J = -1$  (P-Zweig)

$\dots - (B + B_1) (J'+1) + (B_1 - B_0) (J'+1)^2$

insgesamt:  $\Delta E = h\nu_{\text{vis}} + \overbrace{(\mu_B - B_0)m + (\mu_B - B_0)m^2}_{\text{Spinzy}} \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3$



Mehratomige Moleküle : Symmetrischer Kessel



$$E_{J, K, v} = \frac{1}{2} \left( v + \frac{1}{2} \right) h \omega_{vib} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{1}{2} h \omega_{vib} x_e + B(J+1)J + (A-B)K^2$$

Auswahlregeln :

Schwingensmoden mit Änderung von  $\vec{\mu}_e \parallel I_{||}$

Schwingeren

$$\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta k = 0$$

mit Änderung von  $\vec{\mu}_e \parallel \vec{I} \perp$

$$\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta k = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = +1, \Delta K = \pm 1;$$

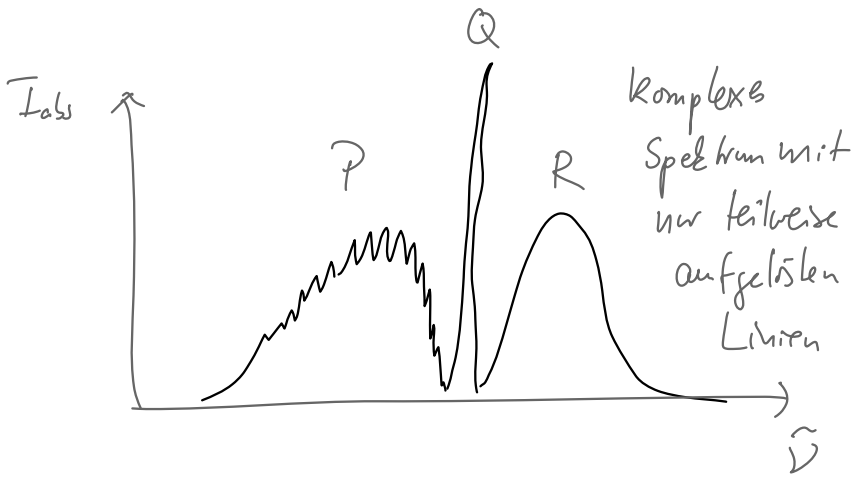
$$\Delta E = h\nu_{vib} + 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2K)$$

$$\Delta J = -1, \Delta K = \pm 1;$$

$$\Delta E = h\nu_{vib} - 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2K)$$

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

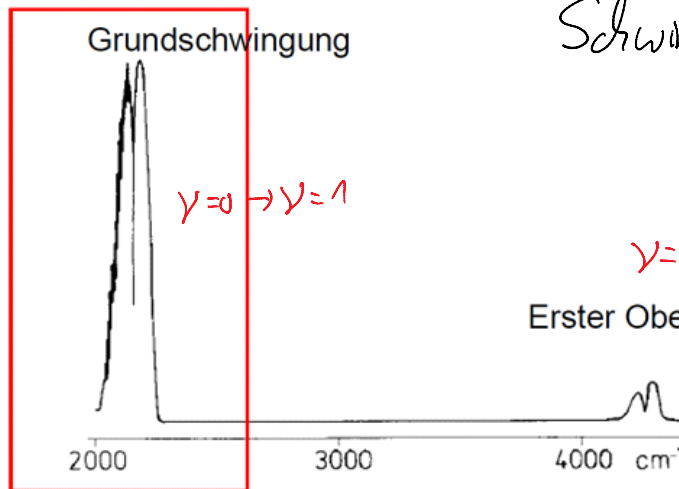
$$\Delta E = h\nu_{vib} + (A-B)(1 \pm 2K)$$



# Schwingungs-Rotations-Spektrum

von CO

geringe  
Auflösung



hohe  
Auflösung  
des

$v=0 \rightarrow v=1$

us  
 $\nu=0 \rightarrow \nu=1$   
Übergang

