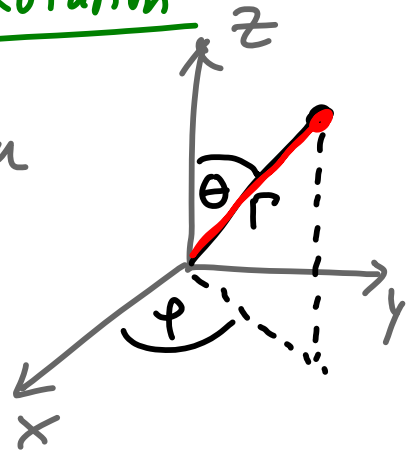


Quantenmechanische Formelung für Rotation

1) Wähle Kugelkoordinaten



$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \underbrace{\Delta_{r,\theta,\varphi}}_{\text{Laplace-Operator in Kugelkoordinaten}}$$

$$\Delta_{r,\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Bei starrem Rotor ($R = \text{konst}$)

$$\rightarrow \text{erster Term } \frac{\partial}{\partial r} = 0$$

$$\hat{\mathcal{H}}_r \psi_r(\theta, \varphi) = E_r \psi_r(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right\} = E_r \psi$$

Lösungen: $E_J = J(J+1) \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I}}_B$

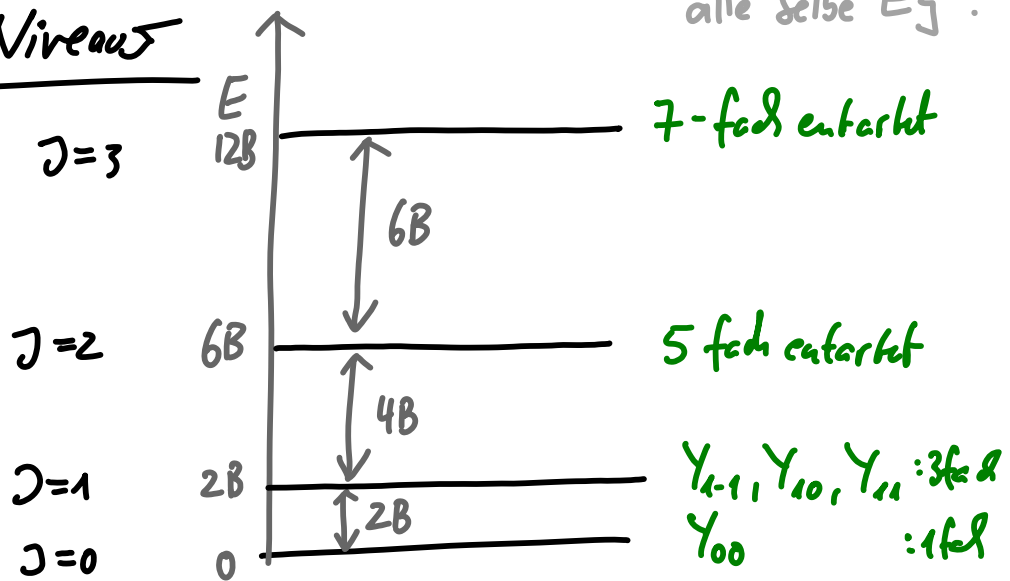
B : Rotationskonstante
in J

$J = 0, 1, 2, 3, \dots$

$\psi_r(\theta, \varphi) = Y_{J,K}$ Kugelwellenfunktionen

$K = -J, \dots, +J$
alle selbe E_J !

1) E - Niveaus



- E_{rot} ist ebenfalls diskret!
- E -Abstände steigen nach oben an
- E -Niveaus haben Entartungsgrad $(2J+1)$

2) Wellenfunktionen:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

Normierungsbedingung

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{00}^* Y_{00} \underbrace{\sin\theta d\theta d\varphi}_{\text{in Kugelkoordin.}} = 1$$

} komplex

Bemerkung:

Diese Gleichung entspricht vollständig dem Bahndrehimpuls des e^- im H-Atom

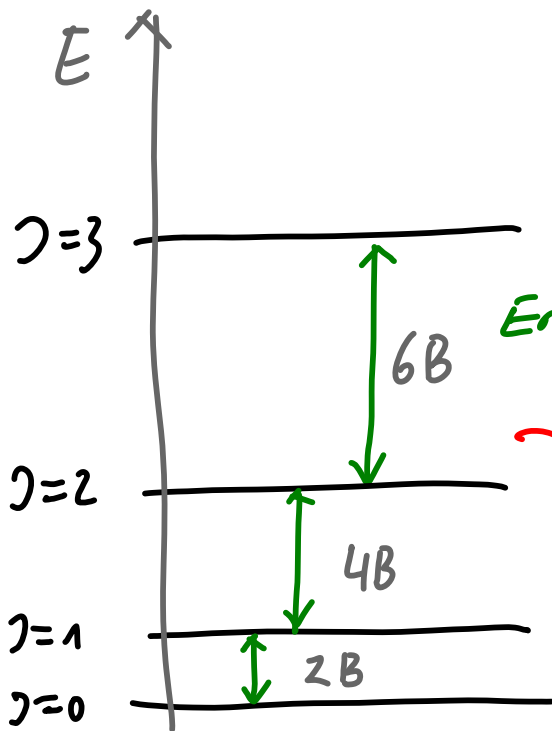
→ Gleiche mathematische Lösungen wie dort, aber jetzt Rotation von Molekül

3) Auswahlregeln für Rotations-Spektroskopie

- $\mu_e \neq 0$ Molekül muss elektr. Dipolmoment besitzen
- $\Delta J = \pm 1$ folgt aus den Kugelwellenfktn.
- $n_J \neq 0$ Niveaumüssen besetzt sein

also:

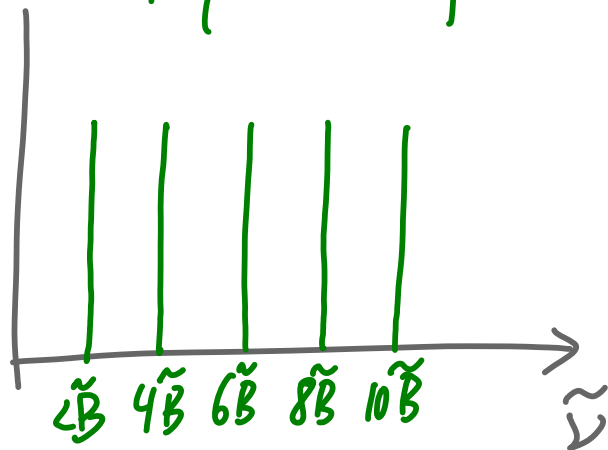
$$\tilde{B} = \frac{B}{h \cdot c} \quad , \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}$$



Erlaubte Absorptions-Übergänge

Äquidistante Spektrallinien

Frequenzbereich ist im MW-Bereich



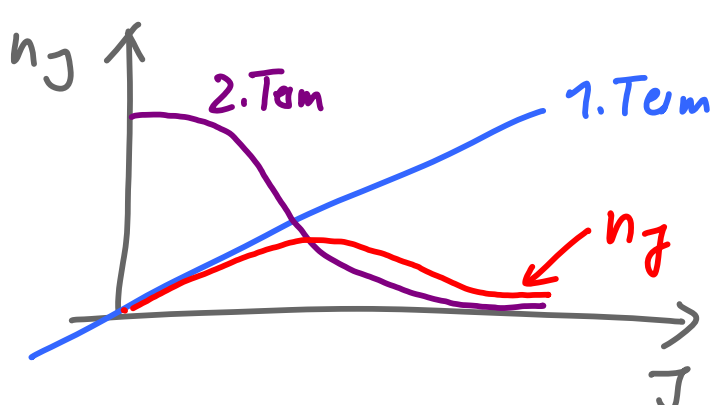
Die Intensitäten der Spektrallinien ergeben sich aus Besetzungszahl n_j der entsprechenden Niveaus

$$\frac{n_j}{n_0} = \left(\frac{g_j}{g_0} \right) \cdot e^{-\frac{(E_j - E_0)}{kT}}$$

g_0 : Entartungsgrad = $2J+1$

$$E_0 = 0(J+1)B, \quad E_0 = 0$$

$$\hookrightarrow \frac{n_j}{n_0} = (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1)B}{kT}}$$



Maximum in n_j : $0 = \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{n_j}{n_0} \right)$

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

erlaubt Bestimmung der Temperatur