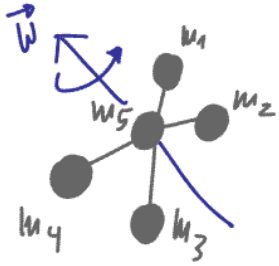


Rotations-Spektroskopie von Molekülen



Rotation um den
Schwerpunkt
 $\vec{SP} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{M}$

Rotationsenergie: $E_{rot} = \frac{1}{2} \tilde{I}_w \cdot \omega^2$

\tilde{I}_w : Trägheitsmoment um die Drehachse \vec{w}

Allgemein kann für Molekül ein Trägheitstensor \tilde{I} berechnet werden (3x3 Matrix)

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) = \sum_i m_i (r_i^2 - x_i^2)$$

entsprechend I_{yy}, I_{zz}

$$I_{xy} = - \sum_i m_i x_i y_i = I_{yx}$$

entsprechend I_{xz} und I_{yz}

$$I_w = \vec{n}_w \cdot \tilde{I} \cdot \vec{n}_w$$

\vec{n}_w : Vektor der Länge 1 in Richtung von \vec{w}

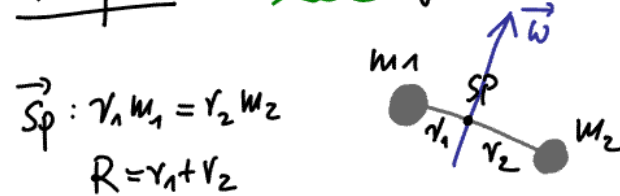
Drehimpuls $\vec{L} = \tilde{I} \cdot \vec{\omega}$

Bemerkung: Es existiert ein orthonormiertes KS x', y', z' , so daß gilt

$$\tilde{I}' = \begin{pmatrix} I_{xx'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz'} \end{pmatrix} \text{ diagonal}$$

In diesem KS sind x', y', z' Hauptachsen des Trägheitstensors. Rotation um diese Achsen ist stabil.

Beispiel: 2-atomiges Molekül



$$\vec{SP}: r_1 m_1 = r_2 m_2$$

$$R = r_1 + r_2$$

$$\hookrightarrow r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_1} R$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_2} R$$

$$\left(\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

KS: $\vec{x} \parallel \vec{R}; \vec{y} \& \vec{z} \perp \text{zu } \vec{R}$

$$I_{xx} = 0, \quad I_{xy} = I_{yx} = I_{xz} = I_{zx} = 0$$

$$I_{yy} = I_{zz} = m_1 \cdot x_1^2 + m_2 \cdot x_2^2$$

$$= m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2$$

$$= \mu R^2$$

$$\vec{I} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu R^2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu R^2 \end{pmatrix}$$

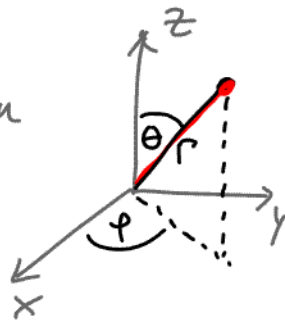
stabile Drehachse $\vec{\omega} \perp \vec{y}$ (oder \vec{z})

$$\vec{L} = \mu R^2 \vec{\omega}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{\mu R^2}{2} \omega^2$$

Quantenmechanische Formulierung:

1) Wähle Kugelkoordinaten



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

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

Bei starrem Rotor ($R = \text{konst}$)
 \rightarrow erster Term $\frac{\partial}{\partial r} = 0$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} \psi_r(\theta, \varphi) = E_r \psi_r(\theta, \varphi)$$

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

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

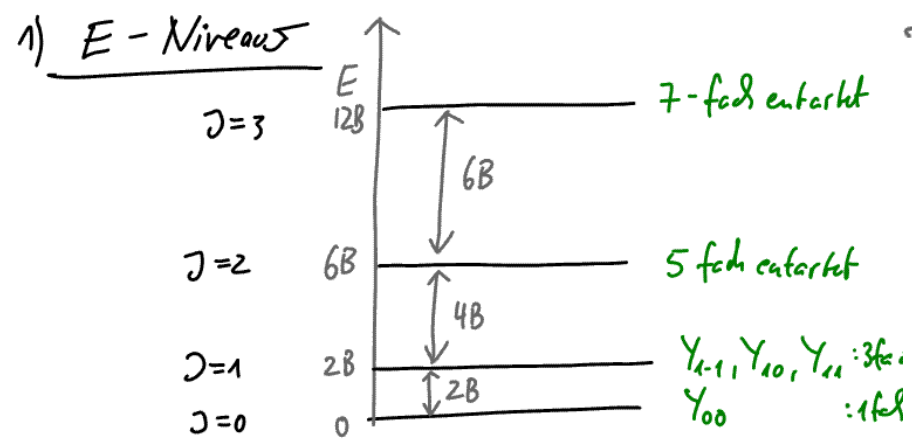
\rightarrow Gleiche mathematische Lösungen wie dort, aber jetzt Rotation von Molekül

Lösungen: $E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$
 B : Rotationskonstante in J

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

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

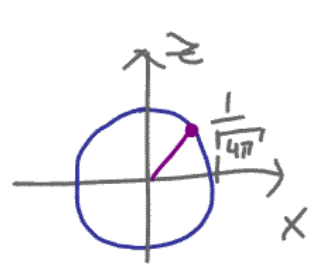
$$K = -J, \dots, +J$$



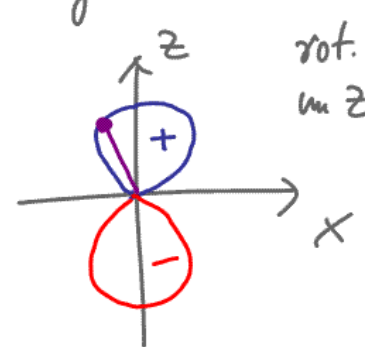
- E_{rot} ist ebenfalls diskret!
- E -Abstände steigen nach oben an
- E -Niveaus haben Entartungsgrad $(2J+1)$

Darstellung von Y_{LK} :

Y_{L0} : reell, keine Abhängigkeit von φ
 \rightarrow können in x, z Ebene dargestellt werden



Y_{00}



Y_{10}

rot. Symmetrie um z -Achse

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

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{00}^* Y_{00} \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

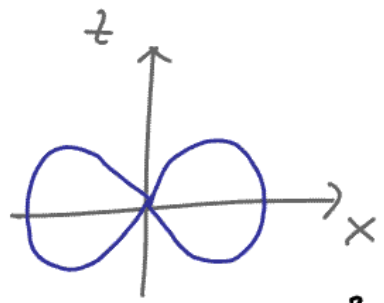
in Kugelkoordin.

Komplex

Y_{LK} : komplex, aber $Y_{LK}^* Y_{LK}$: reell $\left(\frac{e^{i\varphi} \cdot e^{-i\varphi}}{1} \right)$

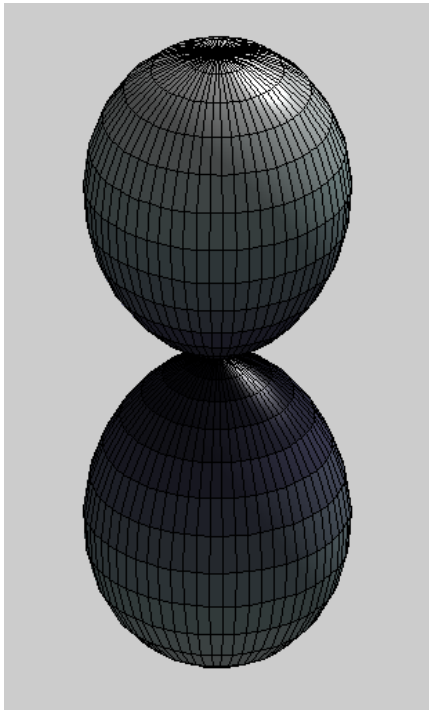
keine φ -Abhängigkeit

\rightarrow rot. Symm. um z -Achse

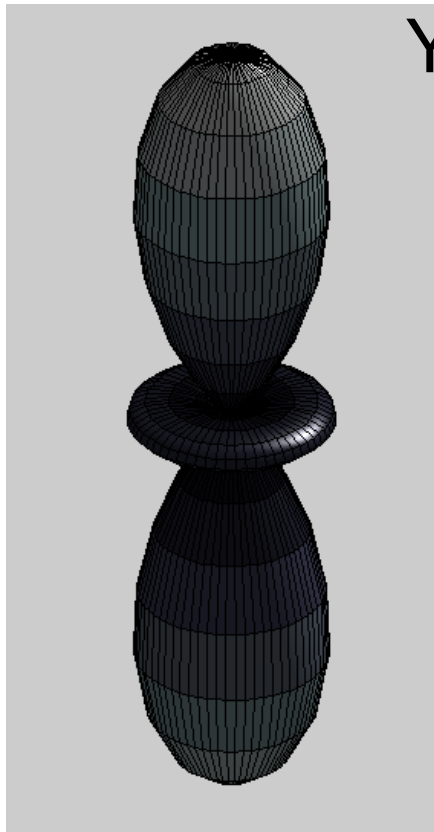


$|Y_{11}|^2, |Y_{1-1}|^2$

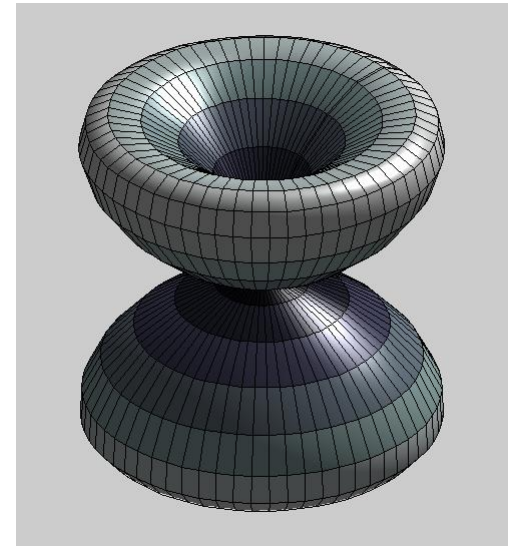
$$Y_{10}(\theta, \varphi)^2$$



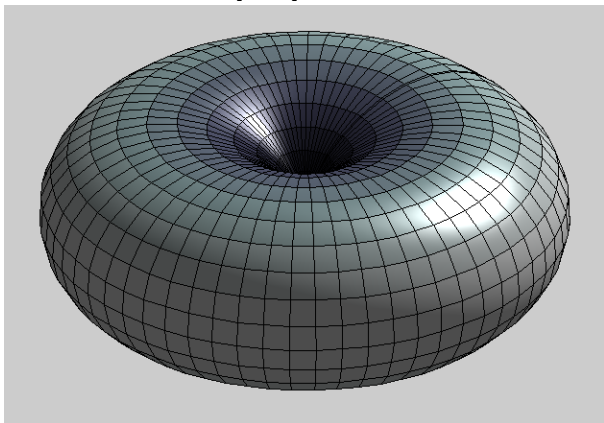
$$Y_{20}(\theta, \varphi)^2$$



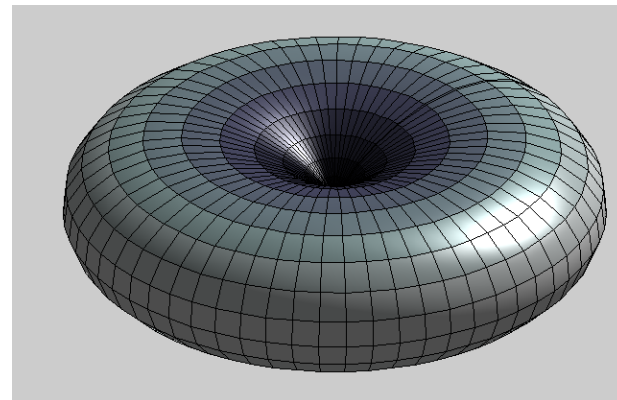
$$Y_{2-1}(\theta, \varphi)^2$$



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



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



3) Auswahlregeln für em-Absorption

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \vec{\mu} \psi_i dV \neq 0$$

$$(\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}) \quad dV = \sin\theta d\theta d\phi$$

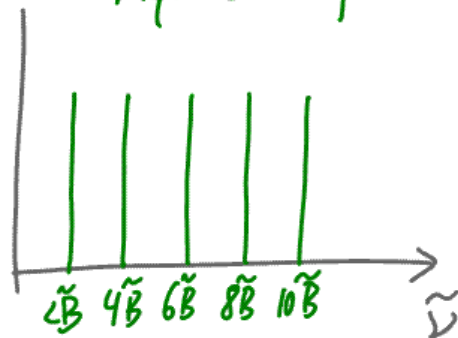
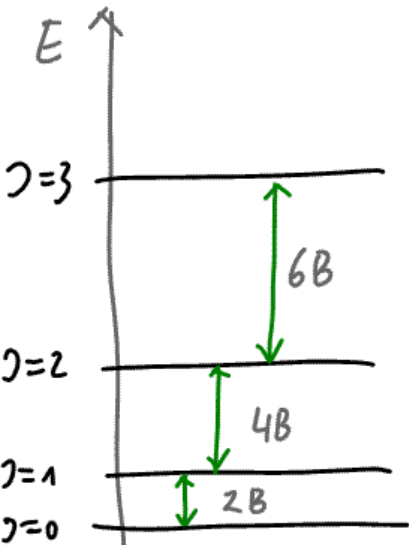
$$\psi_f^* = Y_{L',k'}, \quad \psi_i = Y_{L,k}$$

Es folgt: $L' = L \pm 1$

also:

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

Äquidistante Spiegell.



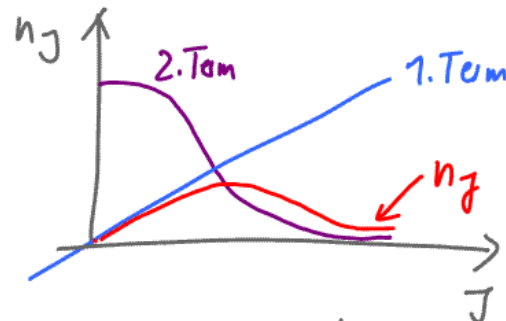
Die Intensitäten der Spektrallinien ergeben sich aus Besetzungszahl n_J des entsprechenden Niveaus

$$\frac{n_J}{n_0} = \left(\frac{g_J}{g_0} \right) \cdot e^{-(E_J - E_0)/kT}$$

$$g_0: \text{Entartungsgrad} = 2J+1$$

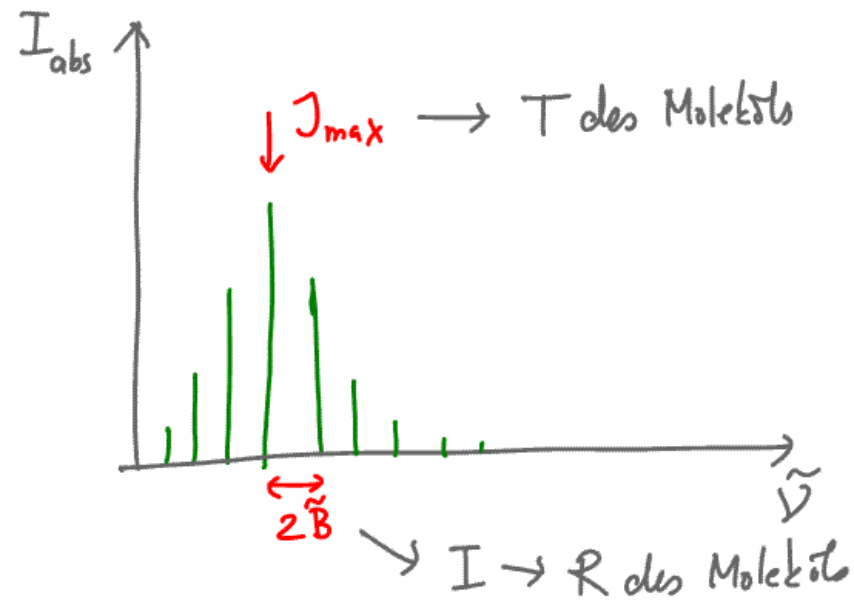
$$E_0 = 0(J+1)B, \quad E_0 = 0$$

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



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

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



Typische Werte:

- $\tilde{B} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$
 (100 fach kleinere E_r als Vibration!)
- bei Raumtemperatur: $\frac{B}{kT} \leq 1$
 (d.h. $J = 0 \dots 10$ sind gut besetzt!)