

Energieabstand der Rotationsenergien:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{rot}} &= E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) \\ &= (J+1)\frac{\hbar^2}{I} \end{aligned} \quad (111)$$

(im Mikrowellenbereich)

(aber: Auswahlregel; keine reine Rotationsübergänge für homonukleare zweiatomige Moleküle)

Spektralkonstante: Einheiten  $\text{cm}^{-1}$ :  $F(J) = E(J)/hc \quad \text{cm}^{-1}$

$$= B_e J(J+1) \quad B_e = \frac{\hbar^2}{4\pi c M R_e^2} \quad (112)$$

### Zentrifugal aufweitung

im nicht starren Molekül: Zentrifugalkraft  $F_z = -M\omega^2 R$   
Rücktreibende Kraft:  $-\frac{\partial E_{\text{pot}}(R)}{\partial R}$

$E_{\text{pot}}$  parabolische Näherung um Minimum  $E_{\text{pot}} = E_0 + \frac{1}{2}k(R-R_e)^2$  (113)

$$F = -\frac{\partial E}{\partial R} = -k(R-R_e) \quad (114)$$

Wegen  $J^2 = I^2\omega^2 = M^2R^4\omega^2$   
 $J^2 = J(J+1)\hbar^2$   $\rightarrow M\omega^2 R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MR^3}$  (115)

$$M\omega^2 R = \text{Zentrifugalkraft} = \text{Rückstellkraft} = k(R-R_e) \quad (116)$$

$$R-R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR^3} \quad (117)$$

d.h. Kernabstand  $R$  wird durch Rotation aufgeweitet, und zusätzlich zur Rotationsenergie tritt die (genäherte) potentielle Energie  $\frac{1}{2}k(R-R_e)^2$  auf:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} + \frac{1}{2}k(R-R_e)^2 \quad (118)$$

aus (117)  $\Rightarrow R = R_e \left( 1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR_e^3 R_e} \right) = R_e(1+x)$  (119)

mit  $x \ll 1$ . Entwickle mit Reihe im Ausdruck (118)  $\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_e^2(1+x)^2} = \frac{1}{R_e^2}(1-2x+3x^2)$  (120)

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_e^2} \left\{ 1 - \frac{2J(J+1)\hbar^2}{MkR_e^4} + \frac{3J^2(J+1)^2\hbar^4}{M^2k^2R_e^8} \dots \right\}$$

$$\rightarrow E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_e^6} + \frac{3J^3(J+1)^3\hbar^6}{2M^3k^2R_e^{10}} + \dots \quad (121)$$

erniedrigt Rot. E

$\rightarrow$  durch Aufweitung, Trägheitsmoment größer  $\rightarrow$  Rot. E kleiner

mit den entsprechenden Energie-Eigenwerten

$$E_{\text{rot}}(J)/hc = F_{\text{rot}}(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 \pm \dots \quad (122)$$

$$B_e = \frac{h}{4\pi c \underbrace{M R_e^2}_{I_{\text{Kern}}}}, \quad D_e = \frac{h^2}{4\pi c k M^2 R_e^6}, \quad H_e = \frac{3h^3}{4\pi c k^2 M^3 R_e^{10}} \quad (123)$$

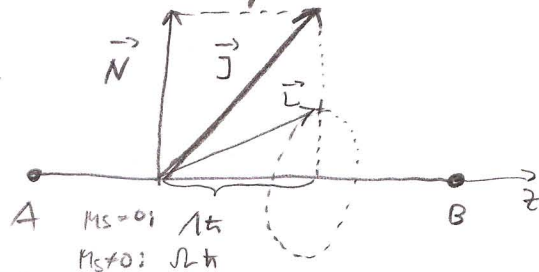
### Einfluss des Elektronen Drehimpuls + Spin

Elektron Gesamtdrehimpuls:  $\Omega = \underbrace{\Lambda}_{\text{Bahndrehimpuls}} + \underbrace{M_S}_{\text{Spin}}$  (124)

Bahndrehimpuls Elektronen  $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$  präzediert um Kernverbindungsachse mit konstanter Projektion  $\langle L_z \rangle = \Lambda h$  (125)

und für schwache Spin-Bahn Kopplung: Gesamtspin  $\vec{S}$  präzediert gekoppelt um die z-Achse (Kernverbindungsachse) mit konstanter Projektion  $\langle S_z \rangle = M_S h$  (126)

Molekül Kern-Rotations Drehimpuls  $\vec{N}$ : verläuft auf Kernverbindungsachse



(127)

Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  (= Vektorsumme  $\vec{N}$  + Projektion  $\neq \Omega$ ) nicht mehr orthogonal auf  $\hat{z}$ .

Und verhält sich wie ein Kreisel mit verschiedenen Trägheitsmomenten.

$$\left. \begin{array}{l} I_x = I_y \quad \text{Elektronenträgheit} \\ I_z = I_x = I_y \quad \text{Kerne} \end{array} \right\} E_{\text{rot}} = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} \quad (128)$$

$$\begin{array}{l} I_x \ll I_z \quad \text{wegen Massenunterschied } e/\text{Kern} \\ \text{aus (127)} \Rightarrow J_z^2 = \Omega^2 h^2, \quad J_x^2 + J_y^2 = N^2 h^2 = (\vec{J})^2 - J_z^2 \\ \qquad \qquad \qquad = (J(J+1) - \Omega^2) h^2 \end{array} \quad (129)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J_x^2 + J_y^2}{2I_{\text{Kern}}} + \frac{J_z^2}{2I_{\text{ele.}}} \Rightarrow \boxed{E_{\text{rot}}/hc = F(J, \Omega) = B_e \{J(J+1) - \Omega^2\} + A \Omega^2} \quad (130)$$

mit  $A = \frac{h}{4\pi c I_x} \gg B_e = \frac{h}{4\pi c I_z}$ .  $A \Omega^2$  Term: unabhängig von der Kernrotation,

wird üblicherweise zur elektronischen kinetischen Energie genommen.

(92 der meisten zweiatomigen Moleküle:  $^1\Sigma$  mit  $\Lambda = \Omega = 0 \rightarrow (130) \rightarrow (122)$ )

# Schwingung zweiatomiger Moleküle

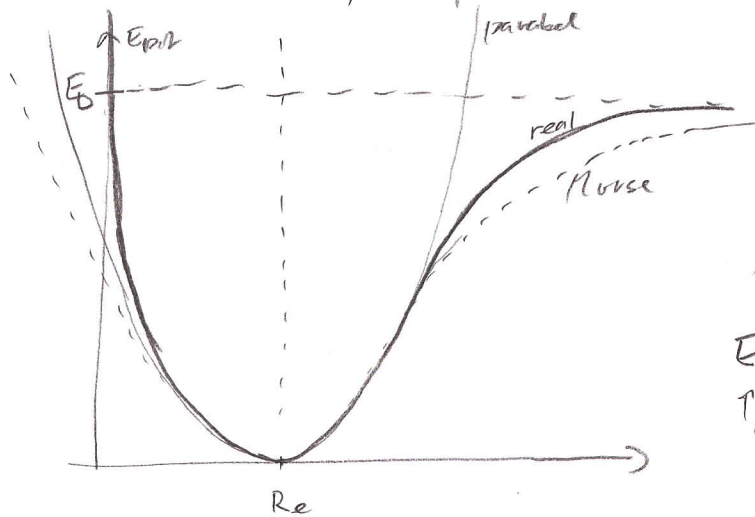
für  $J=0$  (= nichtrotierendes Molekül): Lösungen  $S(R)$  der radialen Bewegung: Mägen von  $\epsilon(R)$  ab...  $\rightarrow$  parabolische Entwicklung um Minimum herum: harmonischer Oszillator:

$$E(v) = (v + \frac{1}{2}) h \omega \quad (131)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} \quad M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ reduzierte Masse} \quad (132)$$

$k$ : Entwicklungskoeffizient, Rückstellende Kraft.

gut für „kleine“  $v$ , es gibt aber Abweichungen für höhere Energien:



$E_D$ : Dissoziationsenergie (133a)

Wobei:

$$E_D^{exp} = E_D - h \omega \frac{1}{2}$$

$\uparrow$  Energie, um Molekül von  $v=0$  zu dissoziieren, experimentell ermittelt.

besseres, angenähertes Potential: 
$$E_{pot}^M(R) = E_D \left[ 1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad (133)$$
  
(Morse Potential)

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{pot}^M = E_D \quad \checkmark \quad (134)$$

aber nicht so gut für  $R \rightarrow \infty$ ... Aber:  $\exists$  exakte Schrödinger-Gl. Lösung:

$$E_{vib}(v) = h \omega (v + \frac{1}{2}) - \frac{h^2 \omega^2}{4 E_D} (v + \frac{1}{2})^2 \quad (135)$$

mit Energieabständen, 
$$\Delta E(v) = E(v+1) - E(v) = h \omega \left\{ 1 - \frac{h \omega}{2 E_D} (v+1) \right\} \quad (136)$$

nicht mehr konstant, sondern nehmen ab mit wachsendem  $v$ , wie experimentell.

Rückstellkraft: 
$$F = -\frac{\partial E_{pot}}{\partial R} = k(R-R_e) \rightarrow \omega = a \sqrt{E_D / M} \quad (137)$$

(hängt von  $E_D$  ab) und entspricht Frequenz eines klassischen Oszillators mit Rückstellkonstanten  $k_r = 2a^2 E_D$  (wegen  $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} = \sqrt{\frac{2a^2 E_D}{M}} = a \sqrt{\frac{2E_D}{M}}$ ) (138)  
d.h. aus Messung von  $\omega$  und  $E_D$  kann Konstante  $a$  berechnet werden