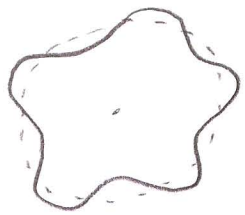


Wie schon auf Seiten 27/28 motiviert sind die typischen Schwingungsperioden wesentlich länger als die typischen Rotationsperioden, d.h. ein typisches Molekül kann während einer Rotationsbewegung viele Schwingungen durchlaufen (10-100). d.h. dass sich der Kernabstand  $R$  während einer Rotation ändert.



Da der Drehimpuls  $\vec{J} = I\vec{\omega}$  eines freien Moleküls zeitlich konstant ist, sich das Trägheitsmoment aber wegen  $I = MR^2$  aufgrund der Schwingung periodisch ändert, schwankt die Rotationsfrequenz  $\omega_{rot}$  im Takt der Schwingungsfrequenz  $\omega_{vib}$ .

Darum schwankt auch die Rotationsenergie  $E_{rot} = J(J+1)\hbar^2 / (2MR^2)$  mit  $R$ .

Die Gesamtenergie  $E = E_{rot} + E_{vib} + E_{pot}$  ist aber während zeitlich konstant  $\Rightarrow$  ständiger Energieaustausch zwischen Rotation, Schwingung + pot. Energie.

Rotationsenergie eines Moleküls  $\cong$  zeitlicher Mittelwert über viele Perioden

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2M} \int \psi_{vib}^* \frac{1}{R^2} \psi_{vib} dR \quad (139)$$

$\rightarrow$  Rotationskonstante  $B$  wird abhängig von Schwingungsquantenzahl:

$$B_v = \frac{\hbar^2}{4\pi c M} \int_0^\infty \psi_{vib}^*(v, R) \frac{1}{R^2} \psi_{vib}(v, R) dR \quad (140)$$

$$\text{Für Morsepotential: } B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \alpha_e \ll B_e \quad (141)$$

Analog für die Zentrifugal aufweitung:

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \beta_e \ll D_e \quad (142)$$

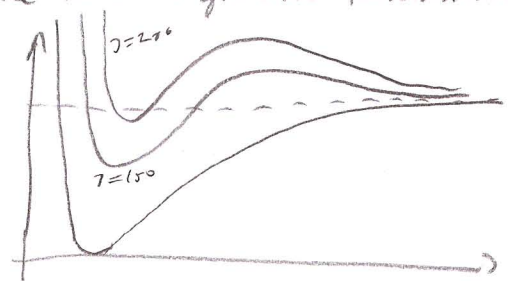
Rotationsbarriere

$$E_{pot}^{eff}(R) = E_{pot}^0(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \rightarrow \text{führt zu Maximum bei Kernabstand (143)}$$

$\uparrow$  Rotationsloses Potential      Zentrifugalanteil  $J$  abhängig

$$R_{zB} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{M dE^0/dR}$$

d.h. Minimum verschiebt sich von  $R_e$  zu etwas größeren Kernabständen und die Dissoziationsenergie wird kleiner, d.h. von  $J$ .



# Spektren zweiatomiger Moleküle

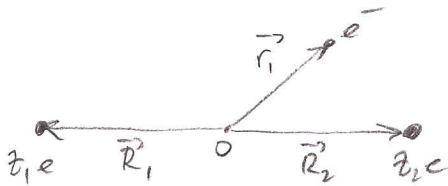
Optische Übergänge in Molekülen: Übergangsmatrixelement (Dipol)

$$M_{ik} = \int \psi_i^* \vec{p} \psi_k d\tau_{ee} d\tau_N \quad (144)$$

mit Dipoloperator 
$$\vec{p} = -e \sum_i \vec{r}_i + e z_1 R_1 + e z_2 R_2 \quad (145)$$
$$= \vec{p}_{ee} + \vec{p}_N$$

Elektronen      Kerne

homonukleares Molekül (= zwei gleiche Kerne):  $z_1 = z_2$ ,  $R_1 = -R_2$ ,  $\vec{p}_N = 0$  (146)



Born Oppenheimer: 
$$\Psi(r, R) = \psi(r, R) \cdot \chi(R) \quad (147)$$

Elektronen      Kerne

$$\Rightarrow M_{ik} = \int \psi_i^* \chi_i^* (\vec{p}_{ee} + \vec{p}_N) \psi_k \chi_k d\tau_{ee} d\tau_N \quad (148)$$

$$= \underbrace{\int \chi_i^* \left\{ \int \psi_i^* \vec{p}_{ee} \psi_k d\tau_{ee} \right\} \chi_k d\tau_N}_{(A)} + \underbrace{\int \chi_i^* \vec{p}_N \left\{ \int \psi_i^* \psi_k d\tau_{ee} \right\} \chi_k d\tau_N}_{(B)} \quad (149)$$

Wir unterscheiden zwei Fälle

a)  $i$  und  $k$  gehören zu derselben elektronischen Zustands,  $\psi_i = \psi_k$   
d.h. reines Schwingungs-Rotationsniveau Übergang

(A) = 0 weil  $r |\psi_i|^2$  ungerade, d.h.  $\int dr r |\psi_i|^2 = 0$

weil  $\int |\psi_i|^2 d\tau_{ee} = 1$  in (B) folgt:

$$M_{ik} = \int \chi_i^* \vec{p}_N \chi_k d\tau_N \quad \text{für reine Rot-Vib Übergang} \quad (150)$$

b) Übergang zw. verschiedenen elektronischen Zuständen  $\psi_i$  und  $\psi_k$ , d.h.  $i \neq k$   
wegen  $\int \psi_i^* \psi_k d\tau_{ee} = \delta_{ik}$  folgt

$$M_{ik} = \int \chi_i^* \left\{ \int \psi_i^* \vec{p}_{ee} \psi_k d\tau_{ee} \right\} \chi_k d\tau_N \quad (151)$$

$$M_{ik} = \int \chi_i^* M_{ik}^{el}(R) \chi_k d\tau_N \quad \text{für elektr. Übergänge} \quad (152)$$

# Schwingung-Rotations Übergänge

Schwingung-Rotationspektrum typischerweise  $\sim \mu\text{m} = \lambda$   
 Rotationspektrum Mikrowellen



$$M_{ik} = e \int \chi_i^* (z_1 R_1 + z_2 R_2) \chi_k d\tau_N \quad (153)$$

für homonukleare Moleküle:  $z_1 = z_2$ ,  $M_1 = M_2$ ,  $R_1 = -R_2$ ,  $P_N = 0$

homonukleare Moleküle: keine Vib.-Rot. Übergänge innerhalb desselben elektronischen Zustandes (in Dipolnäherung) (154)

z.B. Luft:  $N_2 + O_2$  können die Wärmestrahlung der Erde nicht absorbieren

$CO_2, H_2O, NH_3$  aber schon  $\rightarrow$  Zurückhaltung Wärmestrahlung  
 $\rightarrow$  Treibhauseffekt

$$\chi_N = \underbrace{S(R)}_{\text{Radialteil Schwingungen}} \cdot \underbrace{Y_J^M(\vartheta, \varphi)}_{\text{Winkelteil Rotationen}} \quad Y_J^M: \text{Drehimpuls } J, \text{ Projektion } M$$

Mit  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  und  $R_1/R_2 = M_2/M_1$  gilt

$$\begin{aligned} \vec{P}_N &= (\vec{P}_N) \cdot \hat{p} = e \frac{M_2 z_1 - M_1 z_2}{M_1 + M_2} R \cdot \hat{p} \\ &= e C R \hat{p}_N \quad \text{Einheitsvektor } \parallel \vec{P}_N \end{aligned} \quad (155)$$

mit  $d\tau_N = R^2 dR \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$  folgt

$$M_{ik} = e C \underbrace{\int S_{\nu_i}(R) S_{\nu_k}(R) R^3 dR}_{\text{Radialteil}} \cdot \underbrace{\int Y_{J_i}^{M_i} Y_{J_k}^{M_k} \hat{p} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi}_{\text{Winkelteil}} \quad (156)$$

Kern. Osz.:  $\Delta v = \nu_i - \nu_k = 0, \pm 1$

Morse Pot.: auch  $\Delta v = 2, 3, 4$  aber unmerklich mit  $\Delta v$

$$\Delta J = J_i - J_k = \pm 1$$

(denn absorb./emitt. Kultur hat Drehimpuls  $1\hbar$ )

$\Delta J = +1$  : R-Linien

$\Delta J = -1$  : P-Linien