

Born-Oppenheimer Näherung:  $\Psi(r, R) = \chi(R) \cdot \psi(r, R)$  (99)

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 Kern                      Elektronen

mit Kerngleichung:  $\{T_N + \epsilon_n(R)\} \chi(R) = E \chi(R)$  (100)

ausgeschrieben:  $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_{pot}(R) \right\} \chi = E \chi$

2-Atomig  $\uparrow$   
nur  $|R\rangle$  abhängig

wieder wie H-Atom: Schwerpunktsystem, reduzierte Masse

$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (101)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + E_{pot}(R) \right\} \chi(R) = E \chi \quad (102)$$

$$\chi = \chi(R, \vartheta, \varphi) = S(R) Y(\vartheta, \varphi) \rightarrow \text{quantenzahl } J \quad (103)$$

Radial gl.:  $\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[ E - E_{pot}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] S = 0 \quad (104)$

Winkel gl.:  $\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + J(J+1)Y = 0 \quad (105)$

Starrer Rotator

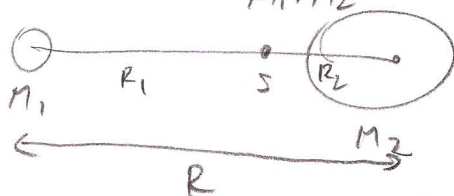
starr  $\rightarrow R = \text{fix}, \frac{d}{dR} = 0 \rightarrow [ ] \text{ in } (104) = 0, E = E_{kin} + E_{pot} = E_{rot} + E_{pot}$

$\rightarrow E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} \quad J = 0, 1, 2, \dots$  diskrete Energien (106)

erhält man auch „klassisch“  $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2$   $\omega$ : Winkelgeschw. (107)

$I = \text{Trägheitsmoment} = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$  (108)

$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  reduzierte Masse



Drehimpuls  $|J| = I \omega$  (109)

$J^2 = J(J+1)\hbar^2$  H-Atom Formel (110)

$\rightarrow E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{J^2}{I}$

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)

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

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

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

erniedrigt Rot. E

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

mit den entsprechenden Energie-Eigenwerten

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

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

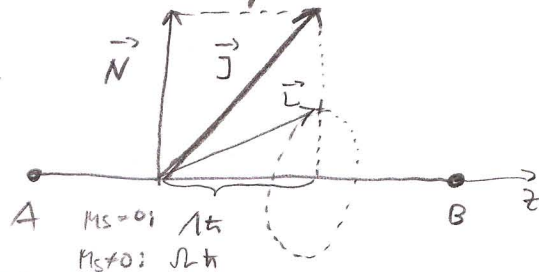
### Einfluss des Elektronen Drehimpuls + Spin

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  $\vec{N}$ : vertikal 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.

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

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

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

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

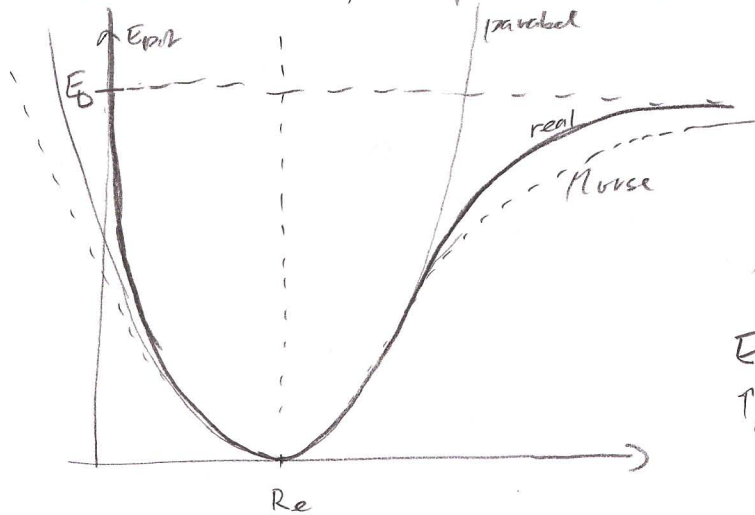
für  $J=0$  (= nichtrotierendes Molekül): Lösungen  $S(R)$  der radialen Bewegung: Träger von  $\epsilon(v)$  ab...  $\rightarrow$  parabolische Entwicklung um Minimum herum: harmonischer Oszillator:

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

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

$k$ : Entwicklungskonstante, 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: 
$$E_{pot}^M(R) = E_D [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (133)$$
  
(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 Schrödingergl. Lösung:

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

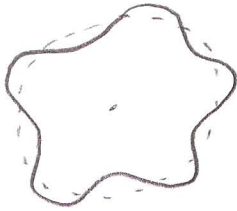
mit Energieabständen, 
$$\Delta E(v) = E(v+1) - E(v) = h \omega \left\{ 1 - \frac{h \omega}{2 E_D} (v+1) \right\} \quad (136)$$

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

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:

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

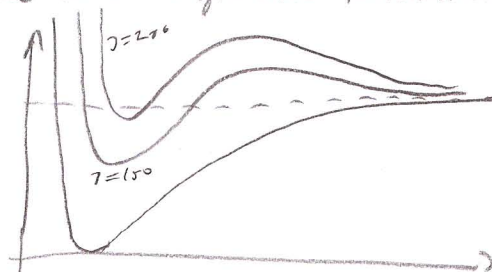
Rotationsbarriere

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

$\uparrow$  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

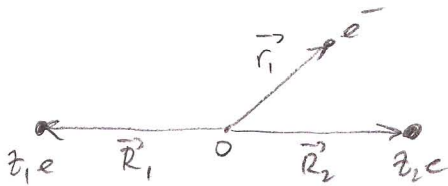
Optische Übergänge in Molekülen: Übergangsmatrixelement (Dipol)

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

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)

(B)

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.:  $\Delta\nu = \nu_i - \nu_k = 0, \pm 1$

Kerne Pol.: auch  $\Delta\nu = 2, 3, 4$  aber unverständlich mit  $\Delta\nu$

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

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

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

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