

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

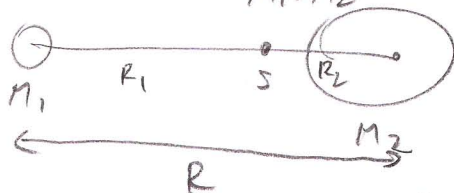
starr $\rightarrow R = \text{fix}, \frac{d}{dR} = 0 \rightarrow [] \text{ in } (104) = 0, E = E_{kin} + E_{pot} = E_{rot} + E_{pot}$

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

erhält man auch „klassisch“ $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2$ ω : 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 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_{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)

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

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

erniedrigt Rot. E

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

mit den entsprechenden Energie-Eigenwerten

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

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

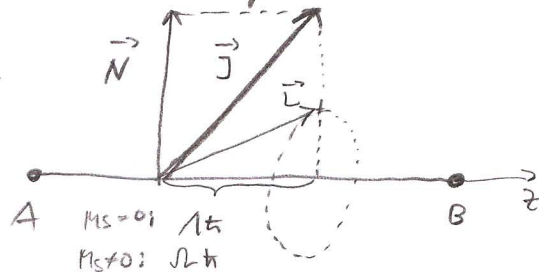
Einfluss des Elektronen Drehimpuls + Spin

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} : verläuft auf Kernverbindungsachse



(127)

Gesamtdrehimpuls \vec{J} (= Vektorsumme \vec{N} + Projektion Ωh) 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

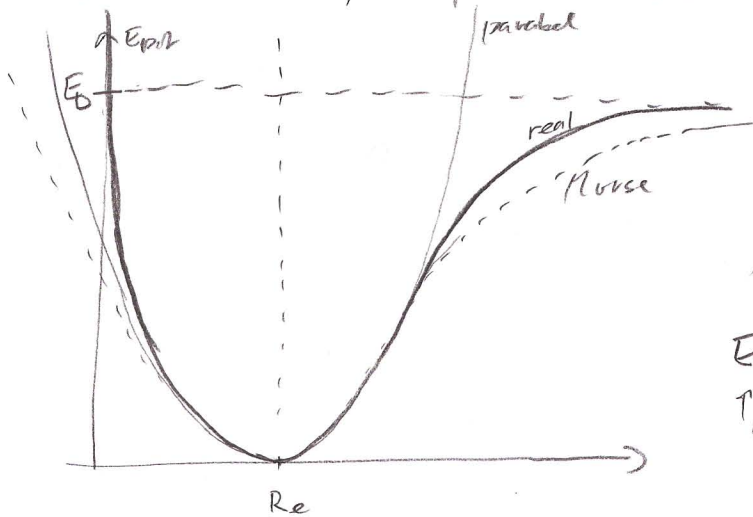
für $J=0$ (= nichtrotierendes Molekül): Lösungen $S(R)$ der radialen Bewegung: Mägen von $\epsilon(R)$ ab... \rightarrow parabolische Entwicklung um Minimum herum: harmonischer Oszillator:

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

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

k : Entwicklungskonstante, Rückstellende Kraft.

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



E_D : Dissoziationsenergie (133a)

Wobei:

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

\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:

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

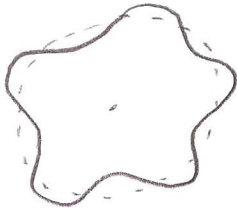
mit Energieabständen,
$$\Delta E(v) = E(v+1) - E(v) = \hbar \omega \left\{ 1 - \frac{\hbar \omega}{2 E_D} (v+1) \right\} \quad (136)$$

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 $\omega = \sqrt{\frac{k_r}{M}} = \sqrt{\frac{2a^2 E_D}{M}} = a \sqrt{\frac{2 E_D}{M}}$) (138)
d.h. aus Messung von ω 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 ω_{rot} im Takt der Schwingungsfrequenz ω_{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 \equiv 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:

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

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

Analog für die Zentrifugal aufweitung:

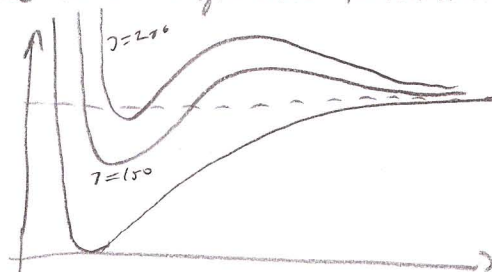
$$D_v = D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2}) \quad \beta_e \ll D_e \quad (142)$$

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 \uparrow 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

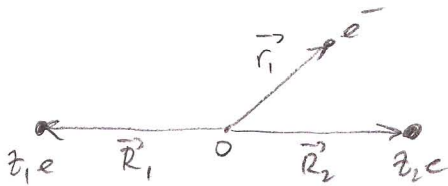
Optische Übergänge in Molekülen: Übergangsmatrixelement (Dipol)

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

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 ψ_i und ψ_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

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

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

Mome. Pol.: auch $\Delta v = 2, 3, 4$ aber unterbünd mit Δv

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

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

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

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