

## VI. 2. A Rotationspektren

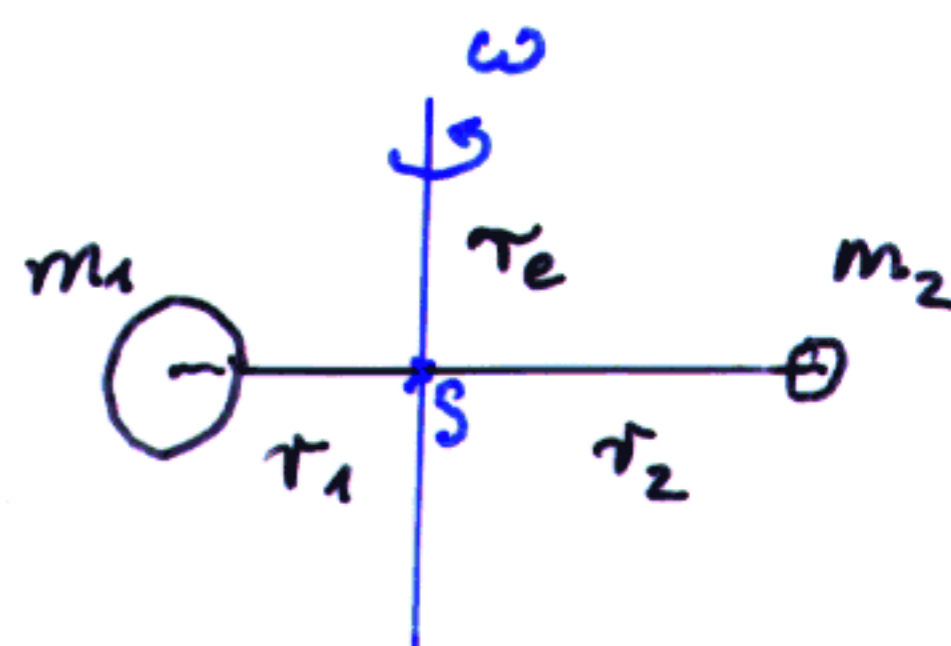
### a) Starrer Rotator

#### i) klassische Behandlung

$$W_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_e^2$$

$$\vec{J} = I \vec{\omega} = \mu r_e^2 \vec{\omega}$$



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

$$W_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \cdot \vec{J}^2$$

$$\langle \vec{J}^2 \rangle = J(J+1) \hbar^2; \quad \langle J_z \rangle = M \hbar$$

#### ii) Ergebnis der quantenmechanischen Behandlung

$$W_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hc B J(J+1)$$

$$F_J = \frac{W_J}{hc} = B J(J+1)$$

$(2J+1)$ -fach entartet

Rotationskonstante

$$B = \frac{\hbar^2}{2hc I} = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

Drehimpuls-Quantenzahl J;  $J = 0, 1, 2, \dots$

Orientierungs-Quantenzahl M;  $M = +J, J-1, \dots, -J$   
( $2J+1$ )-Werte

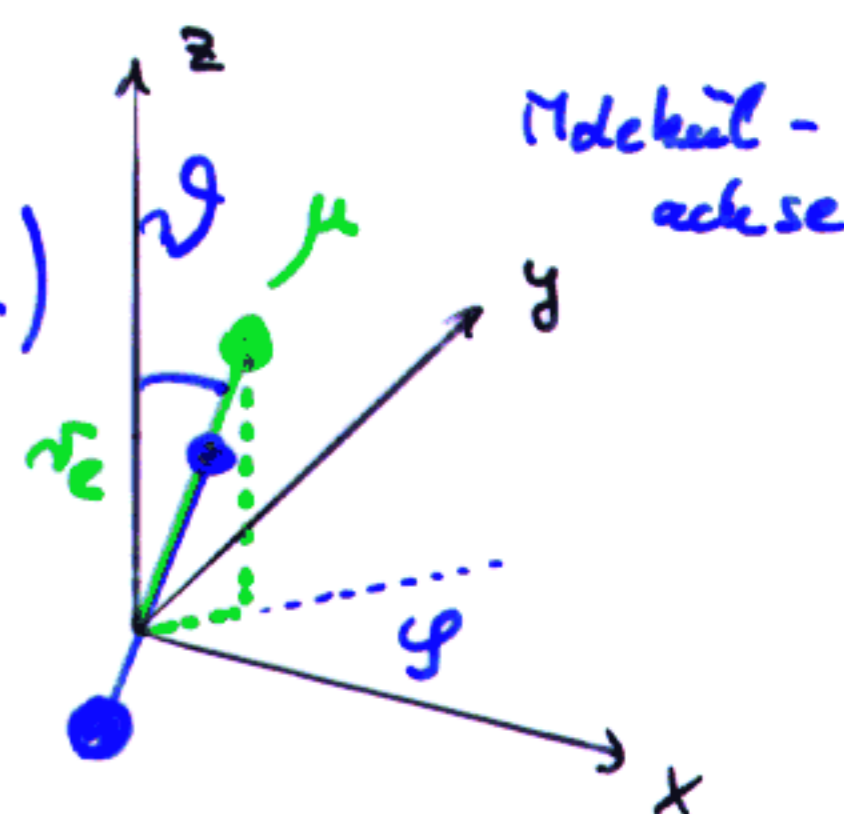
Eigenfunktionen  $\psi_{\text{rot}} = Y_{J,M}(\vartheta, \varphi)$

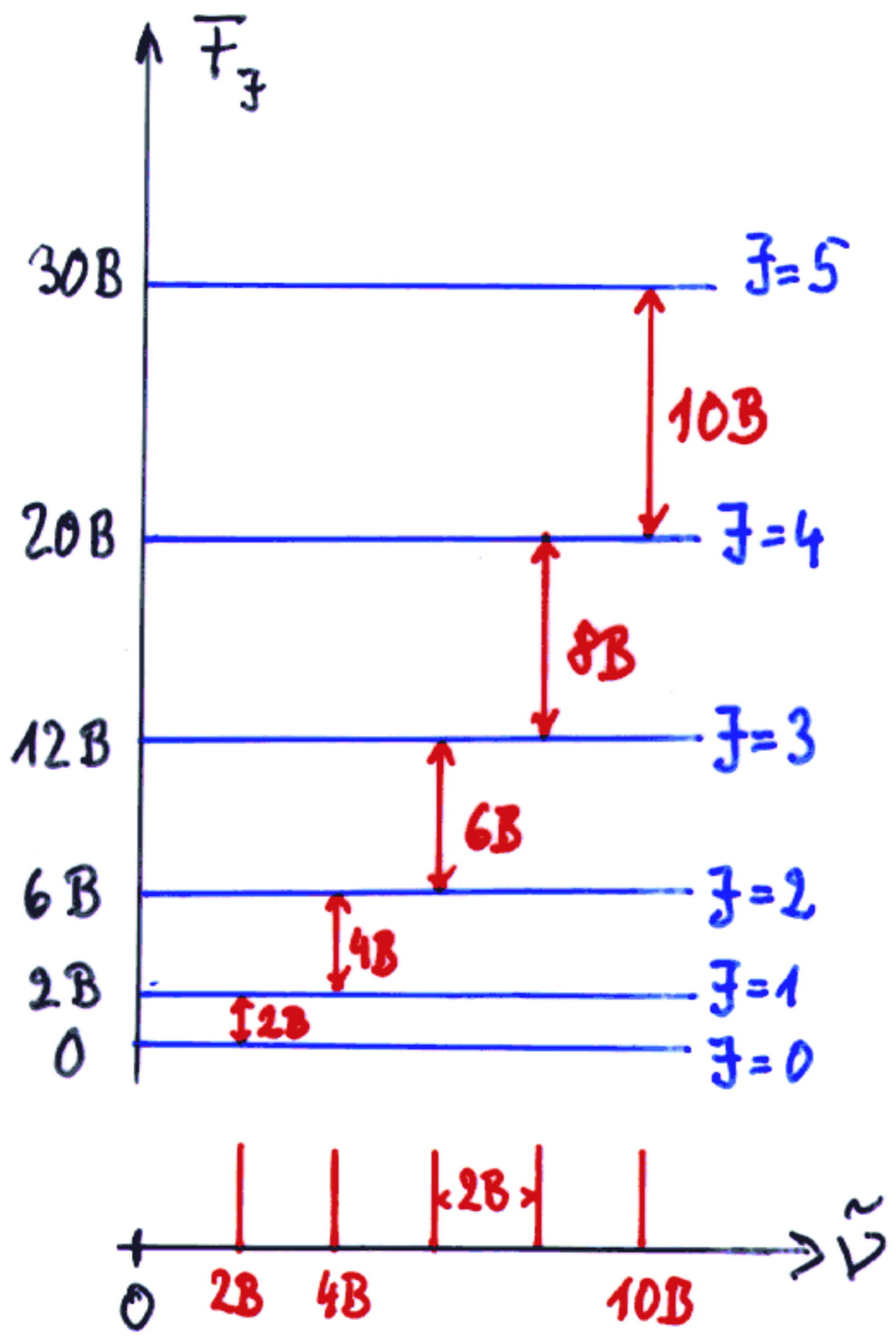
(wie  $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ ; Schrödinger-Gl.)

→ Parität  $(-1)^J$

$J = 0, 2, 4, \dots$  gerade

$J = 1, 3, 5, \dots$  ungerade





Term system

$$B_{HCl} \approx 10,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{kT}{hc} \approx 200 \text{ cm}^{-1} \quad (300K)$$

Spektrum (Quel.)

Auswahlregeln

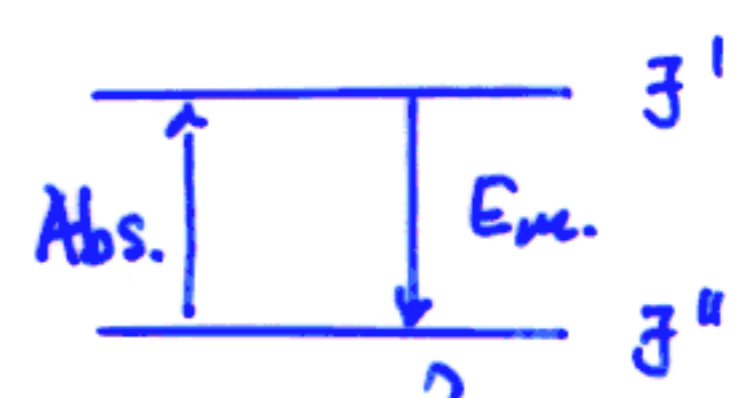
(Elektr. Dipol-Strahlung)  $p_{el} \neq 0$   
 $\Delta J = \pm 1$

$\rightarrow 2B \text{ HCl, CO}$

$$\begin{cases} \Delta M = 0 & (\pi\text{-Pol.}) \\ \Delta M = \pm 1 & (\sigma\text{-Pol.}) \end{cases}$$

Nomenklatur für Spektren

Abs. wie Em.  $\Delta J = J' - J'' = +1$



$$h\nu = W_{J'} - W_{J''} = hcB \{ (J'+1)(J'+2) - J''(J''+1) \}$$

$$\boxed{\tilde{\nu} = 2B(J+1)}$$

Linienabstand:  $\Delta \tilde{\nu} = 2B$

$$\sim r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B}}$$

2B HCl

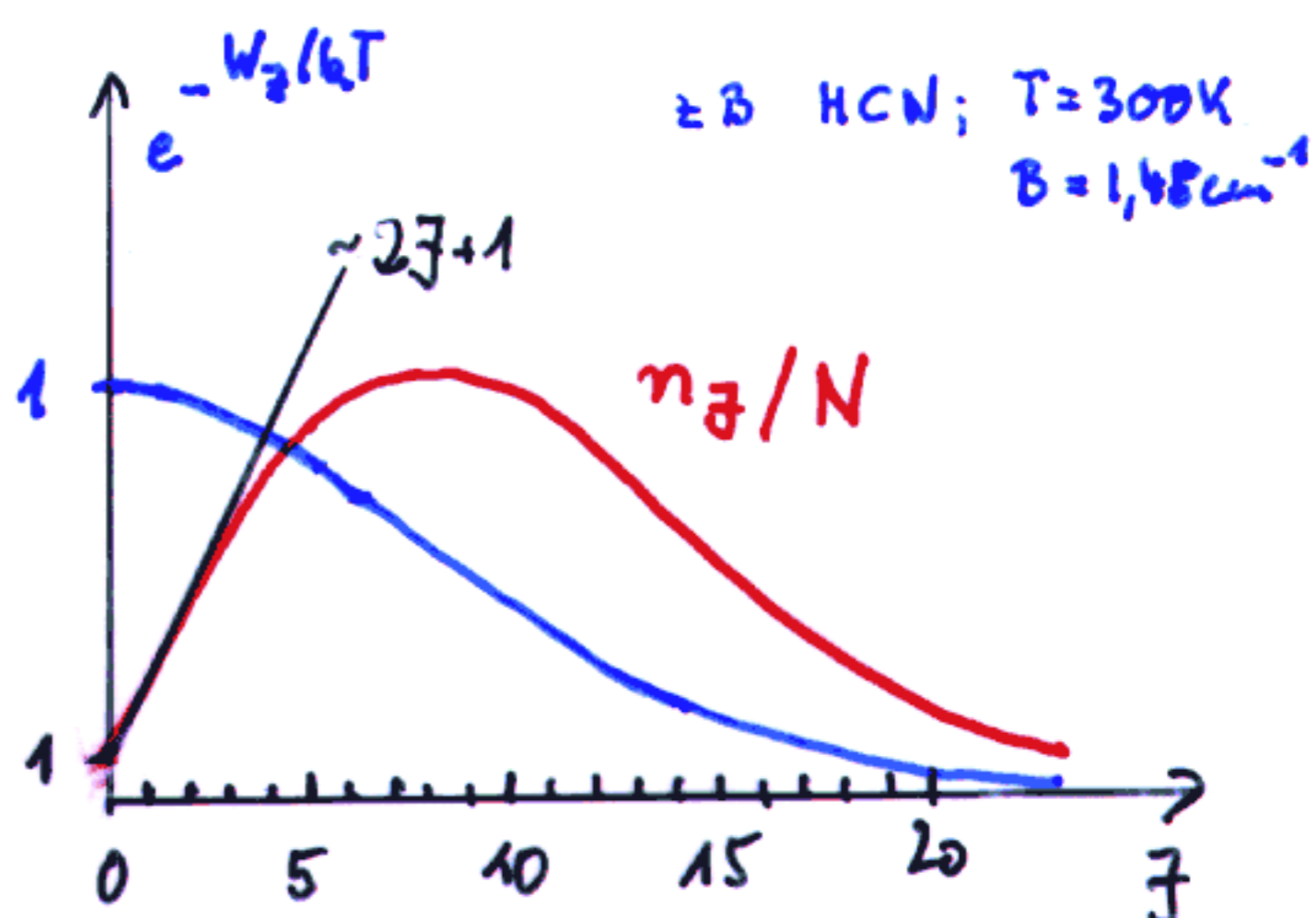
- $B = 10,59 \text{ cm}^{-1}$
- $I = 2,65 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$
- $\mu = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $r_e = 1,275 \text{ \AA}$

iii) Besetzungszahlen

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{(2J+1)}{1} \cdot e^{-hcB J(J+1)/k_B T}$$

$$N = \sum_{J=0}^{\infty} n_J = n_0 \cdot \frac{k_B T}{hcB}$$

$$\frac{n_J}{N} = \frac{hcB (2J+1)}{k_B T} e^{-hcB J(J+1)/k_B T}$$



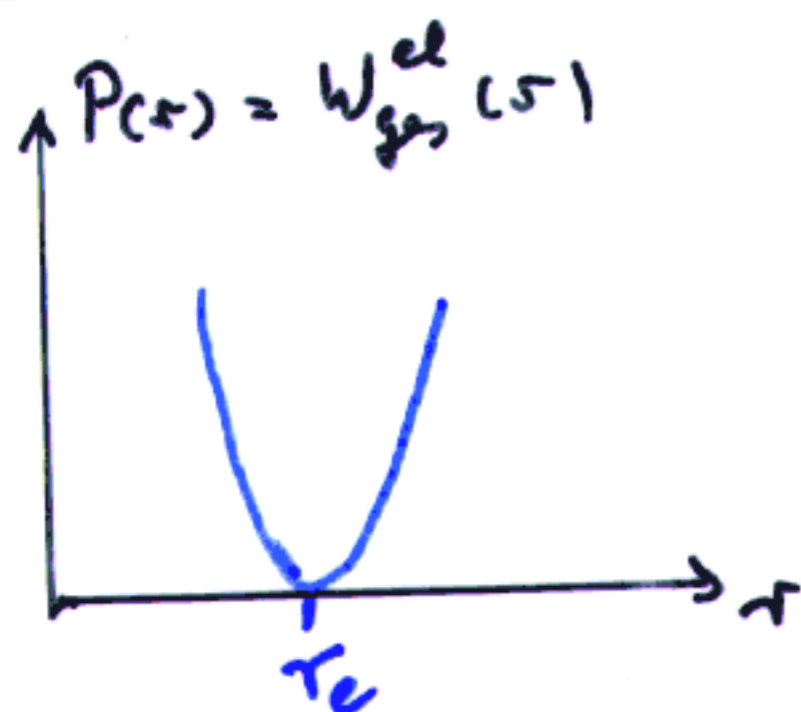
$$\text{Maximum: } \hat{J} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

z.B.

$$W_{\hat{J}} = hcB \hat{J}(\hat{J}+1) = \frac{1}{2} k_B T - \frac{1}{4} hcB$$

b) nicht-starrer Rotator

z.B.

i) klassisch: Dehnung; harmon. Kraftgesetz

$$k(r-r_e) = \mu \omega^2 r = \frac{J^2}{\mu r^3}$$

$$W_{\text{ges}} = W_{\text{kin}} + W_{\text{pot}}$$

$$= \frac{1}{2\mu r^2} J^2 + \frac{k}{2} (r-r_e)^2$$

$$\approx \frac{J^2}{2\mu r_e^2} - \frac{J^2}{\mu r_e^3} (r-r_e) + \frac{k}{2} (r-r_e)^2$$

$$W_{\text{ges}} \approx \frac{J^2}{2\mu r_0^2} - \frac{J^4}{2k\mu^2 r_0^6}$$

$r_e \rightarrow r_0$  für Schwingungsgrundzustand

ii) quantenmechanisch

$$F_J = \frac{W_J}{hc} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2$$

Rotationskonstante

$$B_0 = \frac{h^2}{2hc I_0} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_0^2}$$

Rotations-Dehnungskonstante ( $D_0 \ll B_0$ )

$$D_0 = \frac{h^4}{2hc k \mu^2 r_0^6} = \frac{h^3}{4\pi^2 c k \mu^2 r_0^6}$$

Spektrum ( $\Delta J = +1$ )

$$\tilde{\nu}_{J+1/2} = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3$$

z.B.

c) Detailliertere Analyse

i) Isotopie-Effekt

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

gut messbar bei 2-atomigen Molekülen  
 ↳ Isotopenverhältnisse bestimmbar!

$$B \sim \frac{1}{\mu} \quad (r_0 \approx \text{konst.})$$

$$D \sim \frac{1}{\mu^2} \rightarrow \text{stärkere Abhängigkeit}$$

	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$
$\frac{B_0 \cdot c}{\text{GHz}}$	57,6	52,4
$\frac{D_0 \cdot c}{\text{kHz}}$	183,6	151,4

iii) Stark-Effekt

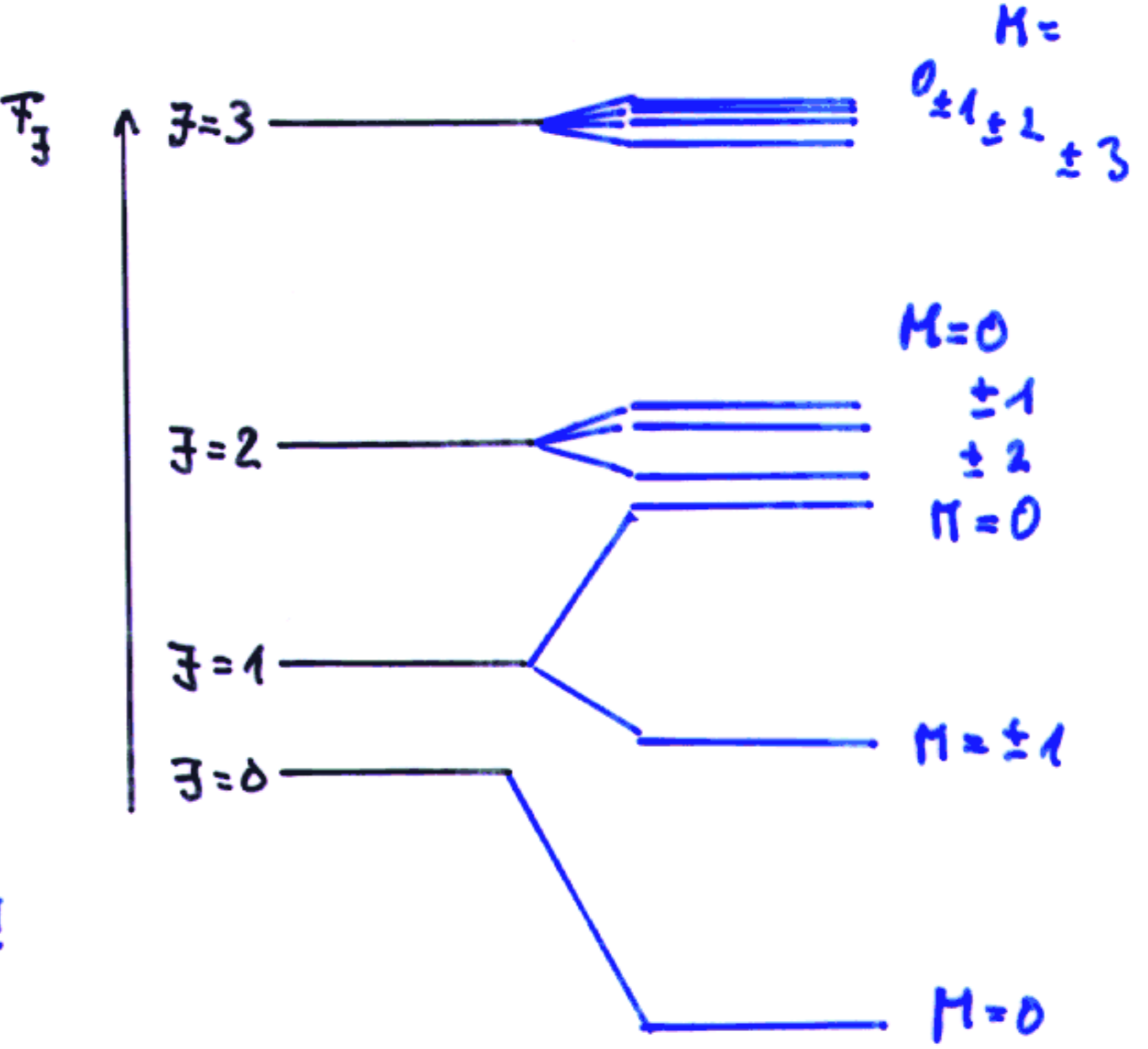
analog zu Atomen

Auswahlregel

$$\Delta J = +1$$

$$\Delta M = \pm 1; 0$$

↳ Größe von J aus Niveauganzahl ablesbar!



iii) Kernspin - Rotation - Kopplung

$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$   
 $\langle |\vec{F}| \rangle = \sqrt{F(F+1)} \hbar$        $F = J+I, J+I-1, \dots, J-I (>0)$   
 $M_F = +F, F-1, \dots, -F$   
 Auswahlregeln:  $\Delta F = 0, \pm 1$  ;  $\Delta J = +1$

iv) Ortho- und Para-Wasserstoff H<sub>2</sub>

Gesamtzustand von Fermionen muss antisymmetrisch sein!

zwei  $S = 1/2$  - Elektronen       $\sigma_g \sigma_g \quad \overset{1}{\sum}_g^+$       Singulett  $\rightarrow$  antisymmetrisch ( $\uparrow\downarrow$ )  
 zwei Protonen       $I_a = I_b = 1/2$  (d.h. Fermionen)

$I_{sym} = 1$  Triplett ( $\uparrow\uparrow$ )      |       $I_{anti} = 0$  Singulett ( $\uparrow\downarrow$ )

$\rightarrow$  Rotationszustand muss antisymmetrisch      |      symmetrisch  
 sein!

$J_{(sym)} = 1, 3, 5, \dots$       |       $J_{(anti)} = 0, 2, 4, \dots$   
 3 faches Gewicht      |      1 faches Gewicht  
 $3 \times (2J+1)$       |       $1 \times (2J+1)$

"Ortho-Wasserstoff"

"Para-Wasserstoff"

tieftes zulässiges Rotationszustand  $J=1$  ! ( $121,6 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 175\text{K}$ )      |      keine  $J=0 \rightarrow J=1$  Anregung!

Ohne Katalysatoren: Ortho  $\rightarrow$  Para-Umwandlung dauert Monate bis Jahre! Wichtig für Lagerfähigkeit von flüssigem H<sub>2</sub>, bei tiefen Temperaturen. Einfluss auf molare Wärmekapazität

d) Mehratomige Moleküle

i) Kreisel, allgemein: Hauptträgheitsmomente  $I_A, I_B, I_C$

symmetrische Kreisel (hier behandelt)

asymmetrische Kreisel

$I_A; I_B = I_C$

$I_A \neq I_B \neq I_C$

Kugelkreisel

lineares Molekül

$I_A = I_B = I_C$

$I_A \rightarrow 0; I_B = I_C$   
(bisher behandelt)

$$W_{rot} = \frac{\vec{J}_A^2}{2I_A} + \frac{\vec{J}_B^2}{2I_B} + \frac{\vec{J}_C^2}{2I_C} \Rightarrow \frac{\vec{J}_A^2}{2I_A} + \frac{1}{2I_B} (\vec{J}_B^2 + \vec{J}_C^2)$$

ii) quantenmechanisches Ergebnis

z.B. CH3F

Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$

$\langle |\vec{J}| \rangle = \sqrt{J(J+1)} \hbar; J = 0, 1, 2, \dots$

Drehimpulskomponente  $\vec{K}$

um ausgezeichnete (Figur) Achse

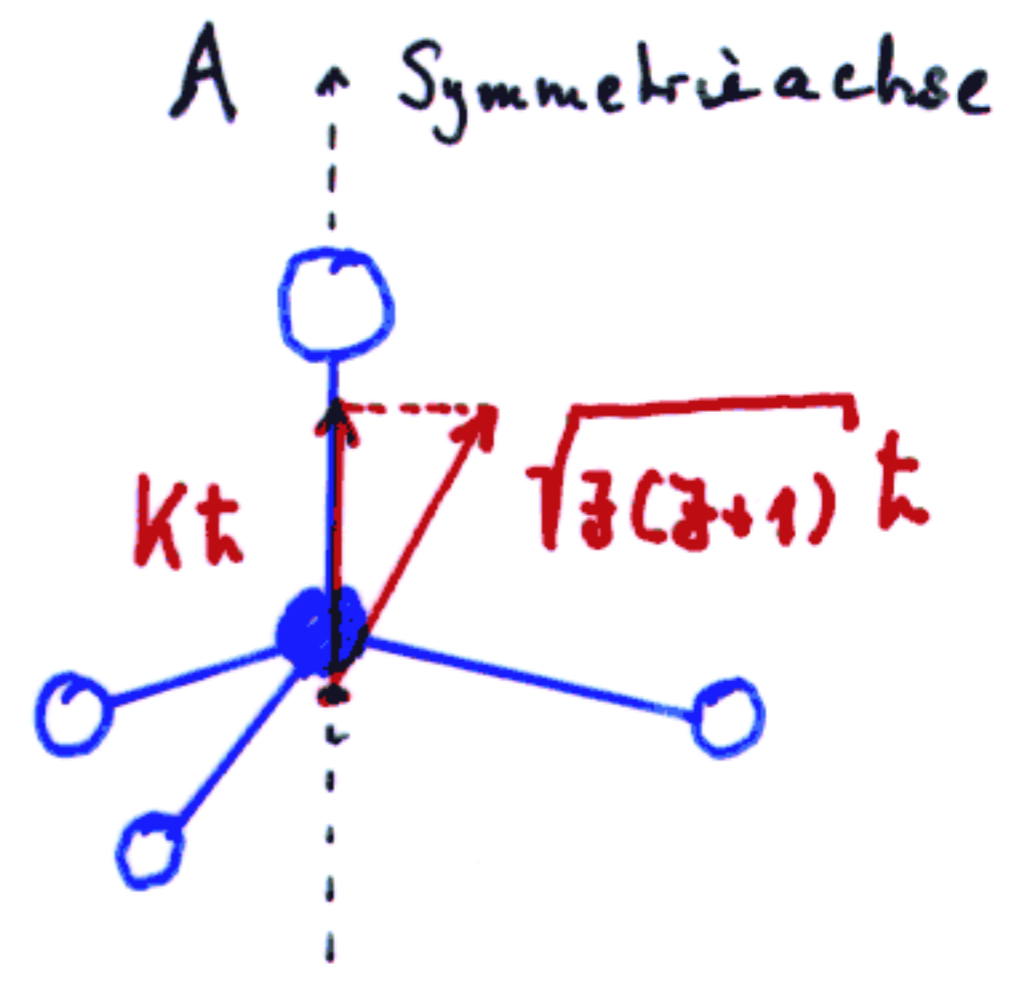
$\langle |\vec{K}| \rangle = K \hbar; K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$

↑ 2 Rotationsinne

(K: Figurrenache; M: äußeres - z.B. elektrisches - Feld!)

damit  $\vec{J}_A^2 \rightarrow K^2 \hbar^2$

$(\vec{J}_B^2 + \vec{J}_C^2) \rightarrow J(J+1) \hbar^2 - K^2 \hbar^2$



$$W_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2I_B} J(J+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right) K^2$$

Rotationskonstanten:  $B = \frac{\hbar^2}{2hc I_B}$

$$A = \frac{\hbar^2}{2hc I_A}$$

$$F_{J,K} = B J(J+1) + (A-B) K^2$$

z.B.

aufes  $K=0$  alle Terme 2-fach entartet

- Auswahlregeln: 1)  $p_{el} \neq 0$  [bei sym. Kreisel & Figurenrotse]  
 (el. Dip. Strahlung) 2) für  $K=0$   $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta K = 0$   
 für  $K \neq 0$   $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K = 0$

$$\tilde{\nu}_{(J+1)-J} = 2B(J+1)$$

Spektrum wie bisher!

Spezialfälle

Kugelkreisel ( $CH_4, SF_6, \dots$ )  $A=B$  kein Rotations-Absorptions-Spektrum, da  $p_{el} = 0$ .

lineares Molekül:  $I_A \rightarrow 0$ ;  $A \rightarrow \infty$   
 $\rightarrow K=0$   $\rightarrow C_v$  von Zebomigen Gasen!

nicht-starrer Kreisel:

$$\tilde{\nu}_{(J+1,K)-(J,K)} = 2B(J+1) - 2D_{JK}(J+1)K^2 - 4D_J(J+1)^3$$

erlaubt Unterscheidung von linearem Molekül in Spektrum!