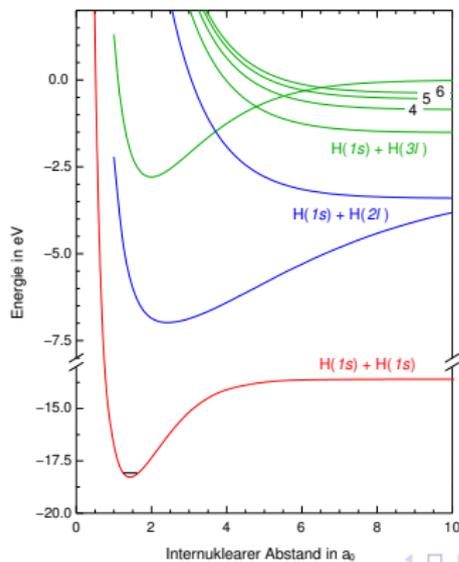


Grundlagen

- Bei der Bestimmung der elektronischen Struktur von Molekülen haben wir bis jetzt den Fall betrachtet, daß die Kerne fest sind.
- Lösung der elektronischen Schrödingergleichung in einem festen Kernpotential $V(R)$
- H_2 Molekül

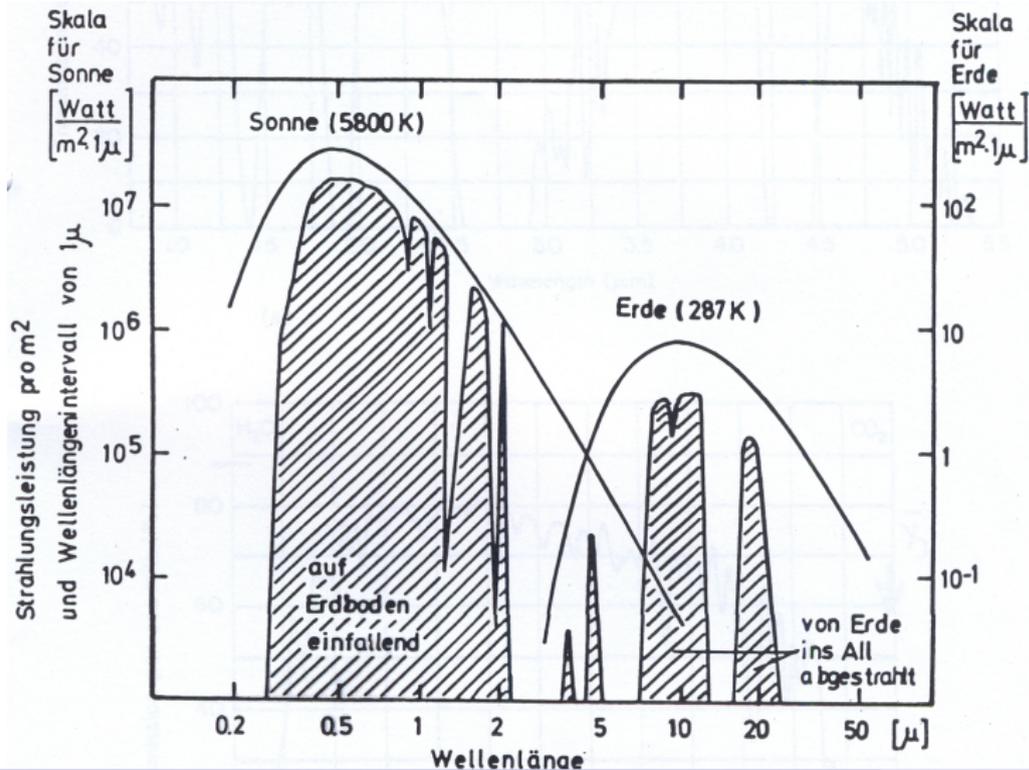


Grundlagen

- Was geschieht nun, wenn sich die Kerne bewegen können ?
- Zwei Möglichkeiten:
 - Rotation
 - Vibration – Schwingung

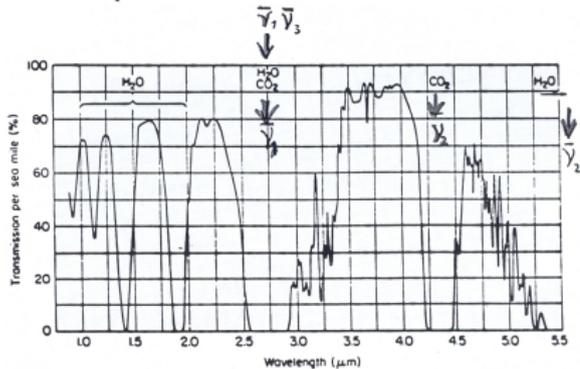
Bedeutung von Schwingungen und Rotationen

- Spektrum Sonne und Erde → Treibhauseffekt

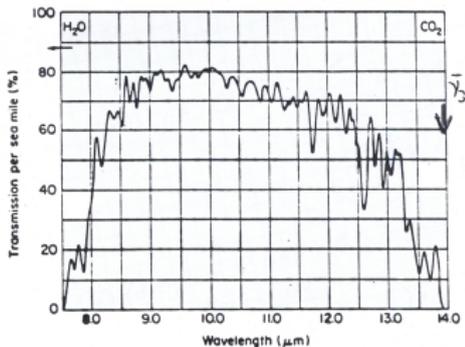


Bedeutung von Schwingungen und Rotationen

- Absorption Luft mit Wasser und CO₂

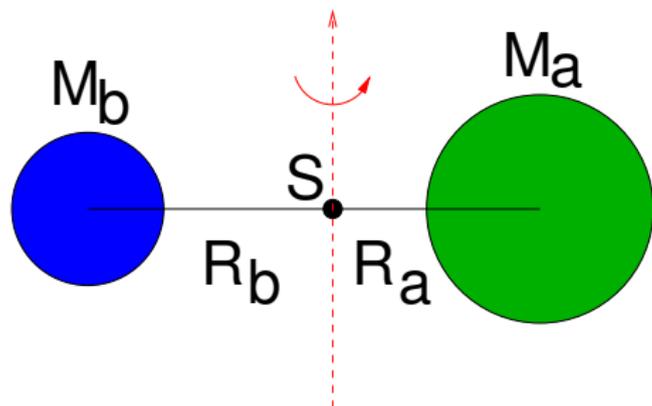


(a)



Rotation

- Rotation eines zweiatomigen Moleküls um seinen Schwerpunkt



- Die Kerne werden als punktförmig angenommen
- Schwerpunkt

$$R_B \cdot M_B = R_A \cdot M_A \quad (1)$$

Rotation

- Trägheitsmoment

$$I = M_A R_A^2 + M_B R_B^2 \quad (2)$$

$$= \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \cdot (R_A + R_B)^2 \quad (3)$$

$$= M_{red} \cdot R^2 \quad (4)$$

- Klassische Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (5)$$

- Quantenphysik: Der Rotationsdrehimpuls L ist gequantelt

$$L^2 = J(J + 1) \hbar^2 \quad (6)$$

Rotation

- Damit wird die Rotationsenergie

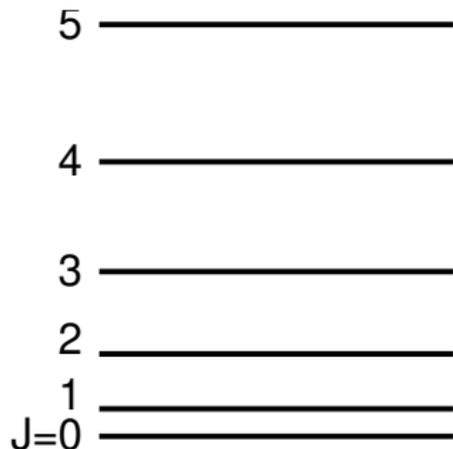
$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (7)$$

$$= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2M_{red}R^2} \quad (8)$$

J ist die Rotationsquantenzahl

Rotation

- Das Energiediagramm eines starren Rotators (R ist festgehalten) hat damit die Form



Rotation

- Wie sieht der Abstand zweier benachbarter Rotationsniveaus aus ?

$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2M_{red}R^2} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (9)$$

$$= \frac{\hbar^2}{M_{red}R^2} \cdot (J+1) = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \quad (10)$$

- Die Masse eines Moleküls und damit auch M_{red} ist bekannt, so daß aus den Rotationsspektren somit der Abstand R bestimmt werden kann

Rotation

- Die Wellenfunktion des starren Rotators sind die Kugelflächenfunktionen

$$\Psi_{rot}(R) = Y_{JM}(\vartheta, \varphi) \quad (11)$$

Die Parität der Kugelflächenfunktionen ist durch $(-1)^J$ gegeben

- Die typischen Energien von Rotationsspektren liegen im Bereich von $10^{-3} - 10^{-4}$ eV
- Zur Untersuchung von Rotationsspektren ist somit die (Fern)-Infrarotspektroskopie geeignet
- Auswahlregeln sind daher identisch denen der optischen Spektroskopie für Dipolübergänge durch das Dipolmatrixelement gegeben

$$\langle \psi_{end} | e(Z_1 R_1 + Z_2 R_2) | \psi_{anf} \rangle \quad (12)$$

- Der Operator $r = R_1 + R_2$ hat negative Parität, d.h. die Parität von Anfangs- und Endzustand sind unterschiedlich

Rotation

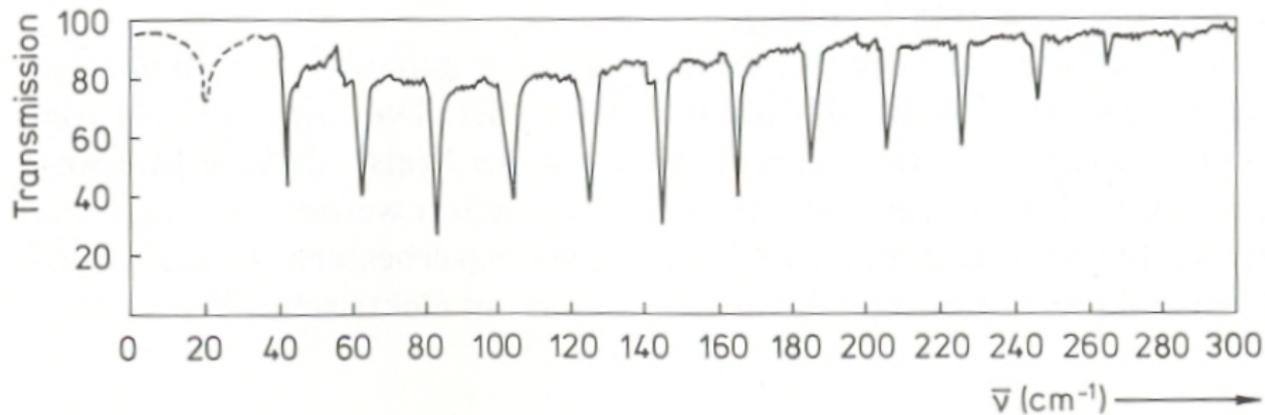
- Damit folgt die Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad (13)$$

- Die Ankopplung an eine elektromagnetische Welle erfordert ein elektrisches Dipolmoment
 - O_2 , N_2 , ... können daher nicht Dipol-angeregt werden, aber
 - $NaCl$, CO , OH^- können untersucht werden
- IR Spektren sind sehr einfach und zeigen in erster Näherung äquidistante Linien

$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{M_{red} R^2} (J + 1) \quad (14)$$

Rotation



- Rotationspektrum eines HCl Moleküls

Rotation

- Konvention in der Spektroskopie
Angabe der Energie der Niveaus als Termwerte

$$F = \frac{E}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (15)$$

$1/\lambda = \bar{\nu}$ ist die Wellenzahl gemessen in cm^{-1} und entspricht der Zahl der Wellenlängen pro cm

- Wellenzahl eines Rotationsniveaus

$$F_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2hcM_{red}R^2} = B_e J(J+1) \quad (16)$$

mit

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2hcM_{red}R^2} \quad (17)$$

- Diese Werte sind in der Literatur tabelliert

Rotation

	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$R_0(10^{-12}\text{m})$
H ₂	60.8	74.16
N ₂	2.010	109.4
O ₂	1.446	120.7
Li ₂	0.673	267.3
NO	1.705	115.1
HCl	10.59	127.4

$$1\text{cm}^{-1} \hat{=} 2.99 \cdot 10^{10}\text{s}^{-1} \hat{=} 1.23992 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$$

Nichtstarrer Rotator – Zentrifugalaufweitung

- Im Gleichgewichtsabstand R_0 eines nichtrotierenden Moleküls (Minimum des Potentials $V(R)$) ist die resultierende Kraft auf beide Kerne null
- Im rotierenden Molekül mit Rotationsdrehimpuls $L = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ existiert eine zusätzliche Zentrifugalkraft mit dem Betrag:

$$F_Z = M_{red}\omega_{rot}^2 R \quad (18)$$

- Dies führt zu einer Vergrößerung des Kernabstandes von R_0 auf R und damit zu einer elektrostatischen Rückstellkraft mit dem Betrag:

$$F_R = k(R - R_0) = -\frac{\partial}{\partial R}(V(R)) \quad (19)$$

Nichtstarrer Rotator – Zentrifugalaufweitung

- Im Gleichgewicht ist $F_Z = -F_R$
- Durch die Zentrifugalaufweitung tritt also zusätzlich zur kinetischen Energie der Rotation beim starren Rotator noch eine potentielle Energie aufgrund der Rückstellkraft auf, sodass für die Gesamtenergie gilt:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2M_{red}R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (20)$$

- Taylor-Reihenentwicklung im Bereich R_0 ergibt:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2M_{red}R_0^2} - \frac{L^4}{2kM_{red}^2R_0^6} + \frac{3L^6}{2k^2M_{red}^3R_0^{10}} + \dots \text{bzw.} \quad (21)$$

$$F_{rot} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 + \dots \quad (22)$$

mit den Zentrifugalkonstanten D_e und H_e

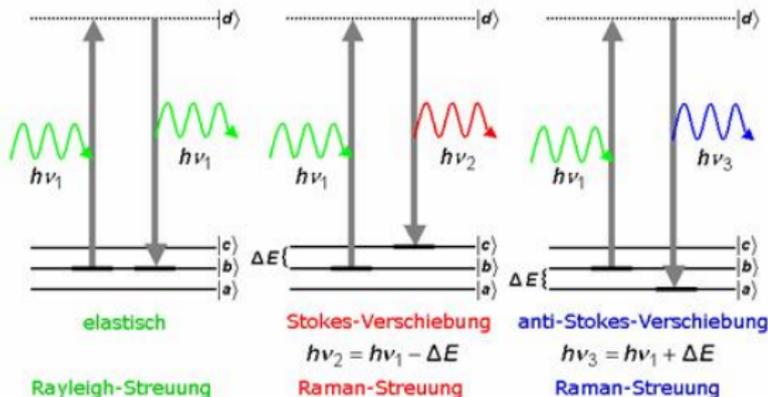
Nichtstarrer Rotator – Zentrifugalaufweitung

	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$	$H_e(\text{cm}^{-1})$
H ₂	60.85	$1.6 \cdot 10^{-2}$	-
Li ₂	0.67	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
HCl	10.59	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$

- Die heutige Messgenauigkeit ist so groß, dass D_e und H_e für größere Werte von J berücksichtigt werden müssen

Raman-Übergänge

- Inelastische Streuung eines Photons $\hbar\omega_1$ an einem Molekül im Anfangszustand $|\psi_b\rangle$ mit der Energie E_b , bei der das Molekül in den Energiezustand E_c (E_a) übergeht und das gestreute Photon die Energie $\Delta E = E_c - E_b$ verloren bzw. $E_a - E_b$ gewonnen hat.
- Die Energiedifferenz ΔE kann in Rotations-, Schwingungs- oder elektronische Energie des Moleküls umgewandelt werden
- $E_d = E_b + \hbar\omega_1$ ist im Allgemeinen ein "virtueller Zwischenzustand"



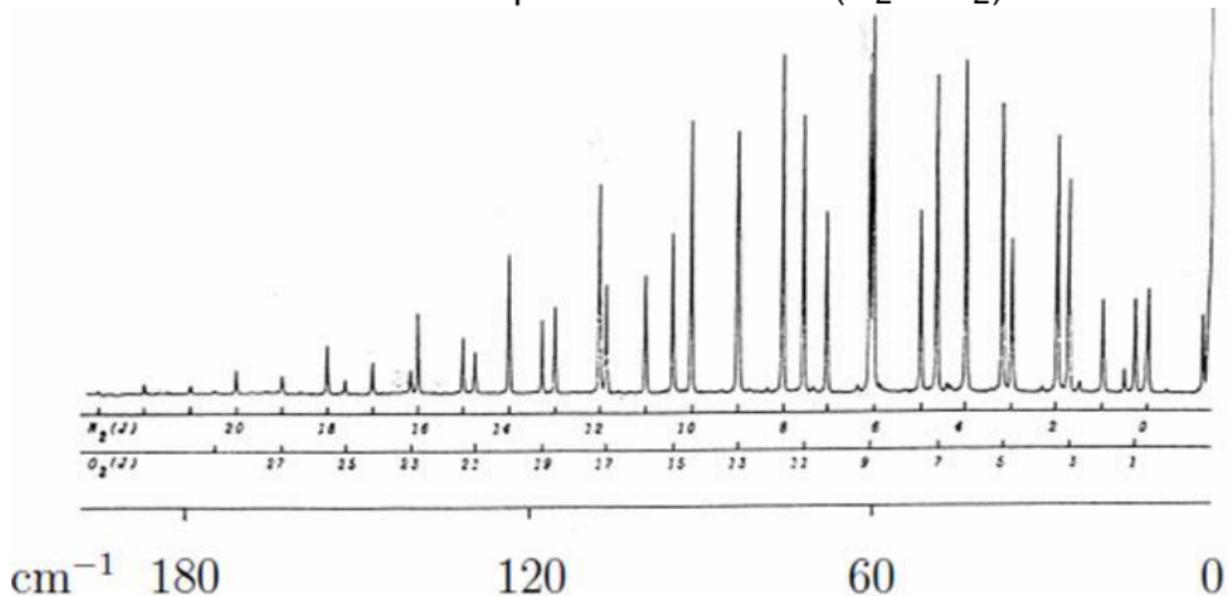
- spezieller Fall: resonante Ramanstreuung

Raman-Übergänge

- Klassische Beschreibung: einfallende Lichtwelle induziert in einem Molekül mit der Polarisierbarkeit α ein oszillierendes Dipolmoment $\mu_{ind}^{\vec{}} = \alpha \vec{E}$
- Man kann zeigen, dass auch homonukleare Moleküle "Raman-aktiv" sind, falls $\frac{\partial \alpha}{\partial R} \neq 0$
- Quantenmechanische Beschreibung des Raman-Prozess als 2-Photonen-Übergang \rightarrow Auswahlregel: $\Delta J = \pm 2$

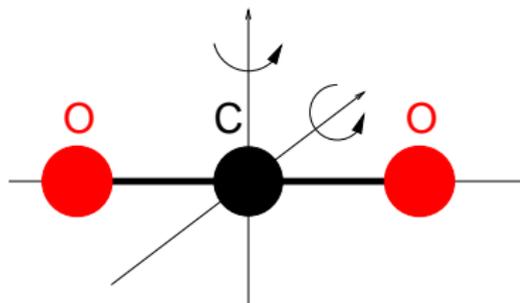
Raman-Übergänge

- Reines Rotations-Raman-Spektrum von Luft ($\text{N}_2 + \text{O}_2$)



Rotation dreiatomiger Moleküle

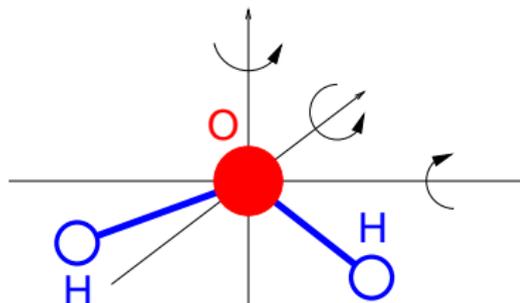
- Lineare Moleküle : z.B. O–C–O CO_2



- Drei Orthogonale Rotationsachsen
- Die Trägheitsmomente um die beiden Achsen \perp zur Molekülachse sind gleich, die Rotation um die Molekülachse entfällt

Rotation dreiatomiger Moleküle

- Nichtlineare (gewinkelte) Moleküle : z.B. H_2O



- Drei Orthogonale Rotationsachsen durch den Schwerpunkt
- Alle drei Trägheitsmomente sind verschieden
- → komplizierte Spektren