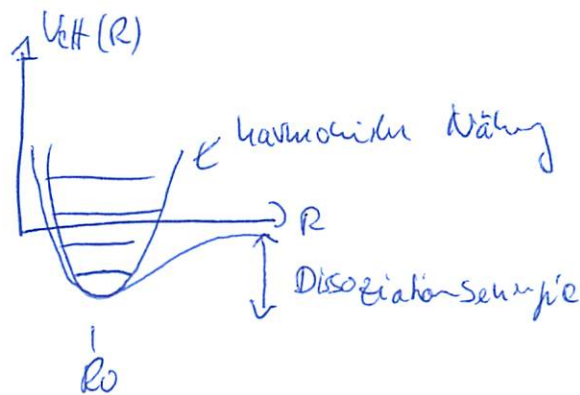


162 6.2 Schwingung- und Rotationsanregung

Diese



z.B. H_2

$$V_H \approx \frac{1}{2} D (R - R_0)^2$$

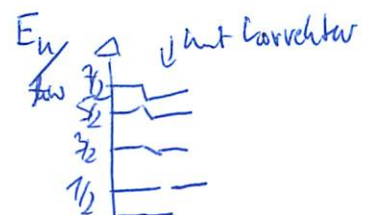
$$\rightarrow E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{\mu_r}}$$

Für kleineren Besetzungszahl des harmonischen Oszillators ist die harmonische Näherung gut. Für große n ist die Energie zu groß.

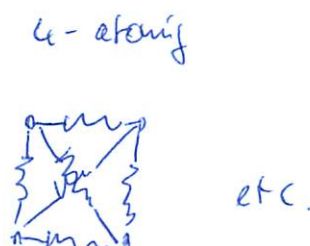
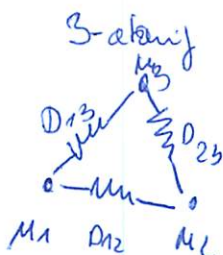
Genaue Rechnung liefert:
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4 E_D} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

(ohne Beweis)

ω ist typischerweise ca. 0.1 eV



Molekulare Rotationsanregung



etc.

163

N Keime

$\Rightarrow$ 3N gekoppelte Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \mu_1 (\vec{R}_1 - \vec{R}_1^0) &= \mu_1 \begin{pmatrix} x_1 - x_1^0 \\ y_1 - y_1^0 \\ z_1 - z_1^0 \end{pmatrix} \\ &\vdots \\ \mu_N (\vec{R}_N - \vec{R}_N^0) &= \mu_N \begin{pmatrix} x_N - x_N^0 \\ y_N - y_N^0 \\ z_N - z_N^0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \mu_1 (\vec{R}_1 - \vec{R}_1^0) &= \mu_1 \begin{pmatrix} x_1 - x_1^0 \\ y_1 - y_1^0 \\ z_1 - z_1^0 \end{pmatrix} \\ \vdots \\ \mu_N (\vec{R}_N - \vec{R}_N^0) &= \mu_N \begin{pmatrix} x_N - x_N^0 \\ y_N - y_N^0 \\ z_N - z_N^0 \end{pmatrix} \right\} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix}$$

Bewegungsgleichung

$$\ddot{\vec{q}} + D\vec{q} = 0$$

D $N \times N$ Matrix, dynamische Matrix

Ansatz: $\vec{q} = \vec{q}_0 \cos \omega t$

führt zu Eigenwertgleichung

$$(D - \omega^2) \vec{q}_0 = 0$$

liefert ω_i und $\vec{q}_i$

$i = 1, \dots, 3N$ ~~3N~~ $\rightarrow$ (3 Translationsfreiheiten)
- 3 Translationen
- 2 Rotationen
Gesamt " 5

Beispiel: dreieckiges, lineares Molekül

BAF

nicht einfach entartet

zweifach entartet

dreifach entartet

4 Moden + 3 Translationen + 2 Rotationen = 9N

$$9 - 6 = 3$$

zweifach einfach entartet

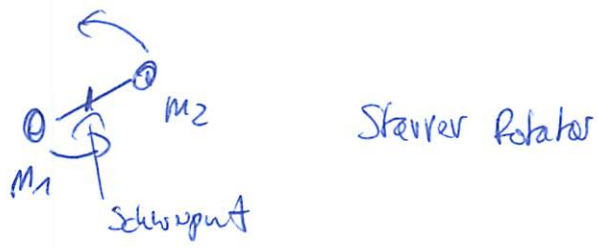
vierfach zweifach entartet

zweifach einfach entartet

8 Moden

3 Translationen

Rotationsanreizer



$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots$$

(analog Drehimpuls
des H Atoms)
 $\frac{L^2}{2I}$

I : Trägheitsmoment des Moleküls

E_{rot} typischerweise 1 meV

Wasser mit Zentrifugalkraft

$$m_r R \omega^2 = \underbrace{\Delta R}_{\text{Lennard-Jones}} \quad \text{Zentrifugalkraft}$$

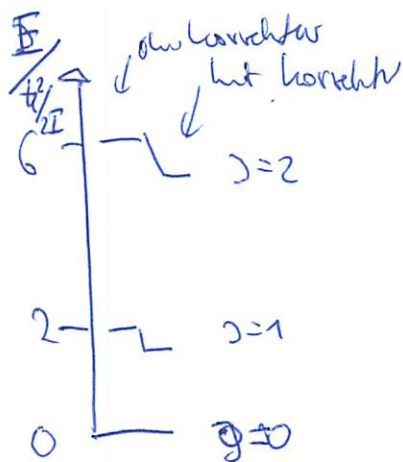
mit $\Delta R \ll R$

$$R^3 = (R_0 + \Delta R)^3 = R_0^3 \left(1 + \frac{\Delta R}{R_0} + \dots \right)$$

$$R - R_0 = \frac{m_r R \omega^2}{k} = \frac{m_r^2 R^4 \omega^2}{k R^3 m_r} = \frac{(I \omega)^2}{k m_r R^3} = \frac{L^2}{k m_r R^3} \approx \frac{\hbar^2 L^2}{k m_r R_0^3}$$

$$\Rightarrow E_{\text{rot}} \approx \hbar^2 \frac{J(J+1)}{2 m_r R_0^2} - \frac{\hbar^4 (J(J+1))^2}{2 k I^2 R_0^2}$$

165



Beispiel H_2 Molekül

$$M_H = 0.5 m_H = 8.35 \times 10^{-28} \text{ kg} \quad R_0 = 0.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Rightarrow I_H = M_H R_0^2 = 4.6 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{2I} J(J+1) = B_e J(J+1)$$

$$B_e = \frac{(1.05 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s})^2}{2 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2} \approx 7 \text{ meV } J(J+1)$$

Grundzustand $E_{J=0} = 0$

Vibration

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \nu = \sqrt{\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2}} \bigg|_{R_0} = 1.3 \times 10^{14} \text{ Hz} \quad h\nu = 81 \text{ meV}$$

Grundzustand : $E_{n=0} = 40.5 \text{ meV}$

1. angeregter Zustand der Vibration : $\Delta E = 81 \text{ meV}$

1. " " Rotation : $\Delta E = 14 \text{ meV}$

Bei 300 K (25 meV) ist also kaum eine Vibration angeregt,
 aber die ^{1.} Rotation ^{ist} ~~stark~~ angeregt, da $14 \text{ meV} < 25 \text{ meV}$

$$\Delta E_3 < k_B T$$

Zweite Rotation liegt bei $6 \times 7 = 42 \text{ meV}$, auch kaum angeregt.

Quantenmechanisch

Protonen haben Spin $1/2$, sind also Fermionen.

Es gilt bei der Quantenmechanik ~~also~~ also zwei Möglichkeiten
 für den Gesamtspin

Singulett : $I_p = 0$ $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ antisymmetrisch

Triplett : $I_p = 1$ $|\uparrow\uparrow\rangle$
 $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ symmetrisch
 $|\downarrow\downarrow\rangle$

$\Rightarrow$ Ist $I_p = 1$, muss die Orbitalwellenfunktion (d.h. Parität ~~von~~
 gegeben durch $\vec{R} \Rightarrow -\vec{R}$ unter Vertausch) antisymmetrisch sein.

Zu Erinnerung : Parität $(-1)^{\text{Drehimpuls}}$

Orthowasserstoff

$\Rightarrow$ Grundzustand des Triplett H_2 Moleküls ist $J=1$

Ist $I_p = 0$, so muss die Orbitalwellenfunktion gerade Parität haben

$\Rightarrow$ Grundzustand des Singulett H_2 Moleküls Parawasserstoff
 ist $J=0$.

167

Ein Rotationsübergang mit $\Delta J = 1$ ist nur möglich, wenn die Kernspins den Übergang haben.

Kernspins von Wasserstoff haben sehr lange Lebenszeiten (> 14 Tage bei 20 K)!

$\Rightarrow$ nicht alle Übergänge sind beobachtbar

$\Delta J = \pm 1, 3, 5, \dots$
($\Delta J = \pm 1$ auch verboten)

Dies führt zu folgenden Problemen:

Wird keine H_2 von RT auf 20 K (Siedepunkt) ab.

Bei 300 K sind in thermischen Gleichgewicht alle drei Zustände etwa gleich besetzt:

Singulett H_2 mit $J=0$, ein Zustand

Triplet H_2 mit $J=1$ (drei Zustände)

also Singulett zu Triplet = 1:3

Da 20 K wird es nun für thermodynamisches Gleichgewicht nach ≈ 14 Tagen erreicht

$$\frac{3}{4} \cdot 41 \text{ mol} = 1091 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E = 41 \text{ mol} \quad \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{l} I=1, J=1 \\ I=0, J=0 \end{array}$$

Verdampfungswärme: 904 J/mol

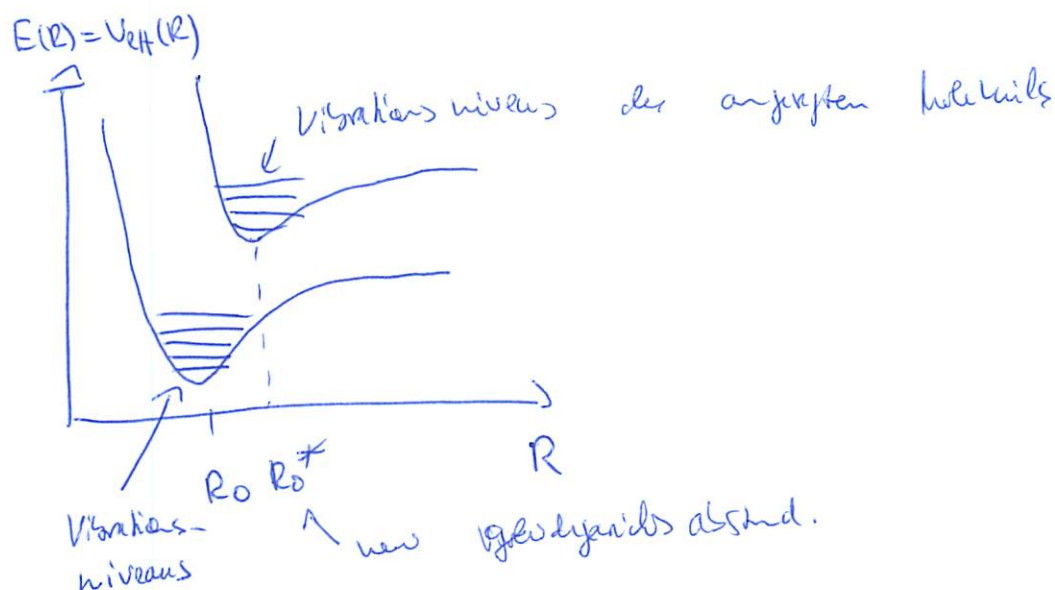
$\Rightarrow$ Energie reicht aus, ~~fast~~ alles H_2 zu verdampfen!

Wichtig: Hyperfeinstruktur, in der H an eine magnetisches Atom angeschlossen wird.

Optische Übergänge nach dem Franck-Condon Prinzip

Molekül wird elektronisch angeregt durch ein Photon. Elektronenkonfiguration ändert sich.

⇒ Atom-Atom Wechselwirkung $E(R)$ ändert sich, Es stellt sich ein neues Atom Abstand R ein.



Born-Oppenheimer $\Rightarrow$ R ändert sich langsam im Vergleich zu den elektronischen Zuständen.

$$\psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_n)$$

~~Für Zustände lokalisiert auf~~

$$\text{Dipol moment } \vec{d} = -e \sum_{i \neq n} \vec{r}_i + e \sum_j \vec{R}_j, z_j$$

Dipolmoment dient für den optischen Übergang wobei sich also

aus Integration von $\psi(r_i, R_j)$ aus

$$\langle \psi(r_i, R_j) | d | \psi(r_i, R_j) \rangle$$

169

Born-approximation: wie trennen die Elektronen und Kern Wellenfunktion

$$\psi(r_i, R_j) = \psi_e(r_i) \cdot \psi_k(R_j)$$

$\uparrow$ elektronisch $\uparrow$ kernsch

$\Rightarrow$

$$\langle \vec{d} \rangle_{fi} = \langle \psi_{ef} \psi_{kf} | \vec{d} | \psi_{ei} \psi_{ki} \rangle$$

$$= -e \langle \psi_{ef} \psi_{kf} | \sum \vec{r}_i | \psi_{ei} \psi_{ki} \rangle +$$

$$+ e \langle \psi_{ef} \psi_{kf} | \sum z_j \vec{R}_j | \psi_{ei} \psi_{ki} \rangle$$



elektronische well
Dipol-übergänge
vibronische Dipol-übergänge $\sim 10 \text{ meV}$

1. elektronische Übergänge

$$\langle \vec{d} \rangle_{fi} = -e \langle \psi_{ef} \psi_{kf} | \underbrace{\sum \vec{r}_i}_{\text{wirkt nur auf } \psi_e} | \psi_{ei} \psi_{ki} \rangle$$

$$\underbrace{\langle \psi_{ef} \psi_{kf} | \psi_{ki} \rangle}_{\text{überlapp der Kern-Wellenfunktionen}} \underbrace{\langle \psi_{ef} | \sum \vec{r}_i | \psi_{ei} \rangle}_{\text{wie bei Atomen}}$$

überlapp der

Kern-Wellenfunktionen

Bsp.

$\rightarrow$ Hönl-Landau-Feldstar
Rotation

bzw. Frank-Condon-
Feldstar
Vibrationen

$\Rightarrow$ Frank-Condon Prinzip

Klassisch findet die Übergang also im festen Re statt!

$\rightarrow$ Folie

Fragestunde