

Spektroskopie

17.11.2016

Folien Einführung in die Rotationspektroskopie

### 3. Rotationspektroskopie

#### 3.1 Quantenmechanischer Starrer Rotator

Energie klassisch  $L = E_{kin} = \frac{L^2}{2I} = \frac{p^2}{2\mu}$

QM  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(\vartheta, \varphi, r)$   
 $= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} f(\vartheta, \varphi) \quad r=r_0$

Lösungen:

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

$J = 0, 1, 2, \dots$   
 $g_J = 2J + 1$   
 $m = 0, \dots, \pm J$

Eigenfunktionen  $\Psi(\vartheta, \varphi) = Y_J^m(\vartheta, \varphi)$  Kugelflächenfunktion

$= \Theta(\vartheta, m) \Phi(\varphi)$   
↑  
zugeordnete Legendre-Polynome  
↑  
 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$

# Spektroskopie

17.11.2016

Folien Einführung in die Rotationspektroskopie

## 3. Rotationspektroskopie

### 3.1 Quantenmechanischer starrer Rotator

Energie klassisch:  $I = E_{\text{kin}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{p^2}{2\mu}$

QM:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(\vartheta, \varphi, r)$   
 $= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} f(\vartheta, \varphi) \quad r=r_0$

Lösungen:

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

$J = 0, 1, 2, \dots$   
 $g_J = 2J + 1$   
 $m = 0, \dots, \pm J$

Eigenfunktionen  $\Psi(\vartheta, \varphi) = Y_J^m(\vartheta, \varphi)$  Kugelflächenfunktion

$= \Theta(\vartheta, m) \Phi(\varphi)$   
↑  
zugeordnete Legendre-Polynome  
↑  
 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$

$J$	$m$	$\Theta(J, m)$
0	0	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \vartheta$
1	$\pm 1$	$\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \vartheta$

### 3.2 Rotationspektren zweiatomiger Moleküle

Auswahlregeln:  
(starrer Rotator)

$$\Delta J = \pm 1$$

aus Drehimpuls-  
erhaltung; Absorp-  
tion eines Photons

$$Q.M. \quad \langle \mu_z \rangle_{21} = \int \psi_2^* \mu_z \psi_1 d\tau \neq 0$$

Übergang von  $J=0$  zu  $J=1$   $\begin{matrix} 2\hbar & J=1, m=0 \\ 1\hbar & J=0, m=0 \end{matrix}$

$$\langle \mu_z \rangle_{21} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \vartheta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mu_z \frac{1}{2} \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$\parallel$  Projektion von  $\mu$  auf die z-Achse  $\rightarrow \mu \cos \vartheta$

$$\langle \mu_z \rangle_{21} = \underbrace{(\mu)_{21}}_{\substack{\text{permanentes} \\ \text{Dipolmo-} \\ \text{ment muss} \\ \text{vorhanden sein}}} \underbrace{\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}}_{\text{Konst}} \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \vartheta$$

$$= \left. -\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right|_0^{\pi} \neq 0$$

Auswahlregeln: permanentes Dipolmoment  
 $\Delta J = \pm 1$

Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus

$$\begin{aligned}
 E' - E'' &= \frac{\hbar^2}{2I} [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad J' = J'' + 1 \\
 &= \frac{\hbar^2}{2I} [(J''+1)(J''+2) - J''(J''+1)] \\
 &= \frac{\hbar^2}{2I} [J''^2 + J'' + 2J'' + 2 - J''^2 - J''] \\
 &= \frac{\hbar^2}{2I} 2(J''+1)
 \end{aligned}$$

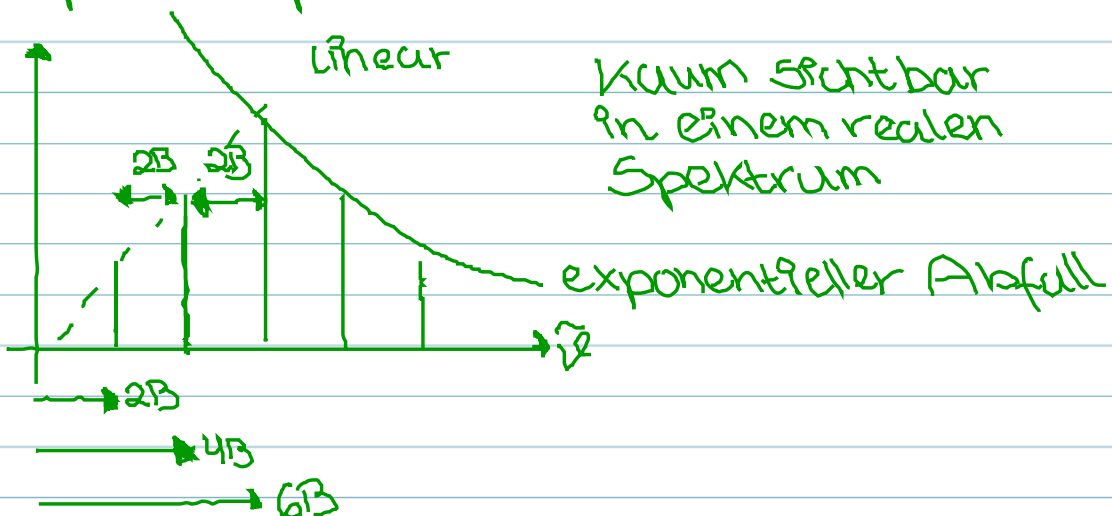
$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{\hbar^2}{2hcI} 2(J''+1)$$

$$= \underbrace{\frac{h}{8\pi^2 c I}}_{B} 2(J''+1)$$

$B$  = Rotationskonstante (in  $\text{cm}^{-1}$ )

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

Gasphasenspektrum



aus  $B \rightarrow$  Bindungslängend  $r$

## Intensitätsverteilung?

→ thermische Besetzung (Boltzmann)

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \frac{2J+1}{1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \begin{matrix} E_I = 0 \\ E_{II} = \end{matrix}$$

$$= \underbrace{2J+1}_{\text{linear}} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{hcB^{\circ}J(J+1)}{k_B T}\right)}_{\text{exponentieller Abfall}}$$

Intensitätsmaximum: → Übung 5

Flüssigkeit / Festkörper: Linien überlappen!

Folgen → Übergang zum nicht starren Rotator

## 3.3 Nichtstarrer Rotator

chemische Bindung nicht starr, sondern elastisch  
→ Schwingungsbewegung: ~100 Mal schneller als Rotation

→ Zentrifugaldehnung ↑ J ↑

Rückstellkraft = Zentrifugalkraft

$$k(r=r_0) = \mu \omega^2 r$$

↑  
GZW-  
Bindungs-  
länge von  
J=1 (GZ)

Energie klassisch:  $E = \underbrace{\frac{L^2}{2I}}_{E_{kin}} + \underbrace{\frac{1}{2} k(r-r_0)^2}_{E_{pot}}$

$$= \frac{L^2}{2I} + \frac{\mu \omega^4 r^2}{2k}$$

$$L = \cancel{\mu \omega r^2} = \mu r = \mu \omega r^2 = \mu \omega r^2$$

$$= \frac{L^2}{2I} + \frac{L^4}{2k \mu^2 r^2 r^4}$$

$$= \frac{L^2}{2I} + \frac{L^4}{2k I^2 r^2}$$

Energie QM:  $L^2 = \hbar^2 J(J+1)$  Drehimpuls-  
 und  $r^2 = f(r_0^2)$  quantenlänge &  
 Richtung

$$\rightarrow E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k I^2 r_0^2} J^2(J+1)^2 + \dots$$

Herleitung Übung 5

$$\underbrace{\quad}_{hcB}$$

$$\underbrace{\quad}_{hcD}$$

$$E_{rot} = hcB J(J+1) - hcD J^2(J+1)^2$$

D - Zentrifugaldehnungskonstante  
 ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$D = \frac{\hbar^4}{2k I_0^2 r_0^2 hc} = \frac{\hbar^3}{8\pi^4 I_0^2 hc^3} = \underbrace{\left( \frac{\hbar^3}{8\pi^4 I_0^2 c^3} \right)}_{B^3} \cdot 4 \cdot \left( \frac{4\pi^2 \mu c^2}{k} \right)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu}^2 = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{k}{\mu}$$

$$\Rightarrow \boxed{D = 4 \frac{B^3}{\tilde{\nu}^2}} \quad \text{schwächere Bindung - stärkere Dehnung}$$

Bsp Abschätzung CO

$$2B = 3,84 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1,92 \text{ cm}^{-1} \approx 2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$$

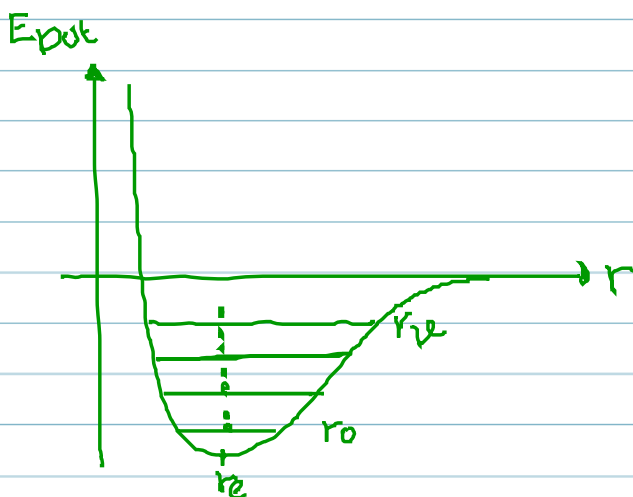
$$\rightarrow D \approx 4 \frac{8 \text{ cm}^{-3}}{(2 \cdot 10^3)^2 \text{ cm}^{-2}} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Modell des starren Rotators für Spektreninterpretation gut

$$\boxed{\Delta \tilde{\nu} = 2B (J+1) - 4D (J+1)^3} \quad \text{Spektrum des nicht-starren Rotators}$$

→ Herleitung Übung 5

Schwingungszustände



$$l_e < l_0 < l_v$$

$$B_e > B_0 > B_v$$

Position & Abstand der Linien beeinflusst