Vibration/Rotation

~~Wdh.~~ Jetzt: Wir gehen zurück zur vollen Schrödinger-Gleichung und berücksichtigen die kinetische Energie der Kerne

31.5.

Hierzu: $\Psi(R_A, R_B, r_i) = \chi_K(R_A, R_B)\Psi_e(R, r_i)$

Separationsansatz; χ_K: Kern, Ψ_e: Elektronen

$$\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_{R_B}}_{K_K} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_i}}_{K_e} + V(R, r_i)\Big]\Psi = E\Psi$$

$$\left[K_K + K_e + V(R, r_i)\right]\chi_K\Psi_e$$

$$= \left[K_K + E(R)\right]\chi_K\Psi_e = E\chi_K\Psi_e$$

$E(R)$: molekulares Potential

d.h. $\left[K_K + E(R)\right]\chi_K\Psi_e = E\chi_K\Psi_e$

χ_K: Kernwellenfunktion

Nun betrachten wir K_K etwas genauer:

$$K_K = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A + \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B$$

$$= -\underbrace{\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\Delta_{R_{SP}}}_{\text{kin. Energie des Schwerpunktes}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R}_{\text{kin. Energie der Relativbewegung}}$$

$$\vec{R}_{SP} = \frac{M_A\vec{R}_A + M_B\vec{R}_B}{M_A + M_B} \qquad \vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Wir sind nur an der inneren Energie der Moleküle und deren energetische Struktur interessiert, deshalb können wir die Schwerpunktsbewegung eliminieren (setzen uns in ein Koordinatensystem, das seinen Ursprung im SP hat!

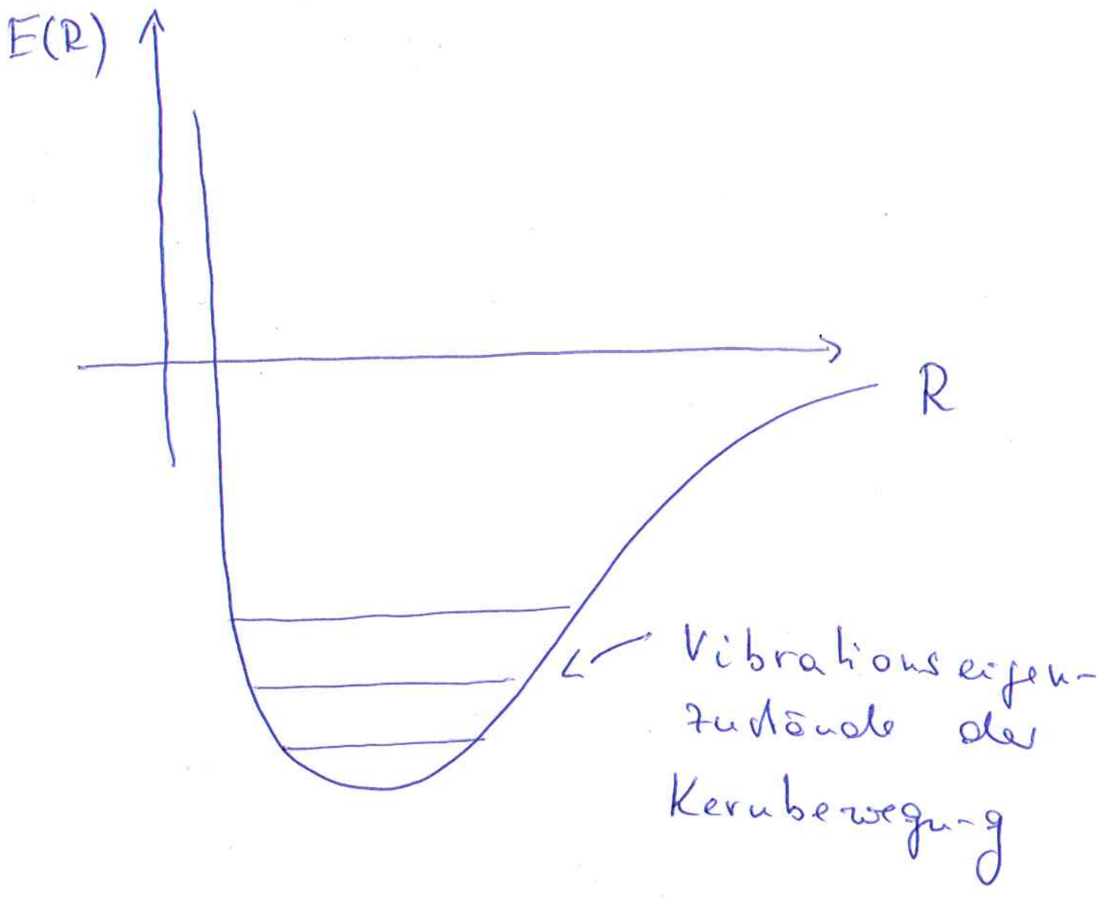
d.h. $$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E(R)\right]\chi_K\psi_e = E\chi_K\psi_e$$

nun: $\nabla_R^2 \Psi_e(R, r_i)$ und $\nabla_R \Psi_e(R, r_i)$ vernachlässigen!

Born-Oppenheimer Näherung!

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E(R)\right]\chi_K(R) = E\,\chi_K(R)$$

effektives Potential für die Relativbewegung der Kerne ist durch das elektronische Molekularp Potential gegeben!



zusätzlich Rotation!

Formal:

Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung der Kerne:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E(R)\right]\chi(\vec{R}) = E\,\chi(\vec{R})$$

Standardverfahren zur Separation von Winkel und Radialteil der Wellenfunktionen

$$\chi(R,\vartheta,\varphi) = R^{-1} f(R)\, g(\vartheta,\varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{\hbar^2\vec{J}^2}{2\mu R^2} + E(R) - E\right] R^{-1} f g \stackrel{!}{=} 0$$

hier: $\vec{J}^2 = -\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$

es gilt: $\vec{J}^2\, Y_{J,M_J}(\vartheta,\varphi) = J(J+1)\, Y_{J,M_J}$

d.h. wir können $g = Y_{J,M_J}$ setzen

und erhalten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\left(\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)\right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E(R) - E\right] R^{-1} f \stackrel{!}{=} 0$$

Term: $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ Rotationsenergie des Moleküls:

$R \approx R_0$ Gleichgewichtsabstand

d.h. $E_{rot}(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}$

Interpretation: Klassisch: $E_{rot} = \frac{\vec{J}^2}{2I}$

$$I = \mu R_0^2$$

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

Häufig schreibt man:

$$E_{rot}(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} = B_e J(J+1)$$

mit $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ Rotationskonstante!

d.h. Rotationsenergieniveauabstände

$J=3$ ______

$J=2$ ______

$J=1$ ______

$J=0$ ______

Zeige Typische Rotationskonstanten

Tabelle 9.5. Demtröder

Rotationskonstante berechnen

Bsp.: H_2-Molekül

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{2} \quad \text{mit } m_1 = m_2$$

$$R_0 = 0{,}742 \cdot 10^{-10}\,\text{m}$$

$$I = \mu R_0^2 \approx 4{,}6 \cdot 10^{-48}\,\text{kg m}^2$$

$$E_{rot} = 1{,}2 \cdot 10^{-21}\, J(J+1)\ \text{Joule}$$

$$= 7\,\text{meV}\, J(J+1) \qquad B_e = 60{,}80\,\text{cm}^{-1}$$

$$
\begin{aligned}
\nu_{+1}(J) &= \left[E(J+1) - E(J) \right] / h \\
&= B_e \left[(J+2)(J+1) - J(J+1) \right] \\
&= 2 B_e (J+1)
\end{aligned}
$$

Zeige Abb. 9.32

Zurück zur Radialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\left(\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)\right)+\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}+E(R)-E\right]R^{-1}f=0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}+E(R)-E\right]f(R)=0$$

Löse näherungsweise:

a) $R \approx R_0$ vernachlässige Zentrifugalkorrektur

b) $E(R)$ in Taylor Reihe um R_0

$$E(R) \approx E(R_0)+\underbrace{\left.\frac{dE(R)}{dR}\right|_{R_0}}_{\substack{= \\ 0 \\ \text{@ Minimum}}}(R-R_0)$$

$$+\frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(R)}{dR^2}\right|_{R=R_0}(R-R_0)^2+\ldots$$

Schwingung zweiatomiger Moleküle

d.h. $E(R) \approx E(R_0) + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2 + \ldots$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + E(R_0) + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2 - E \right] f(R) \stackrel{!}{=} 0$$

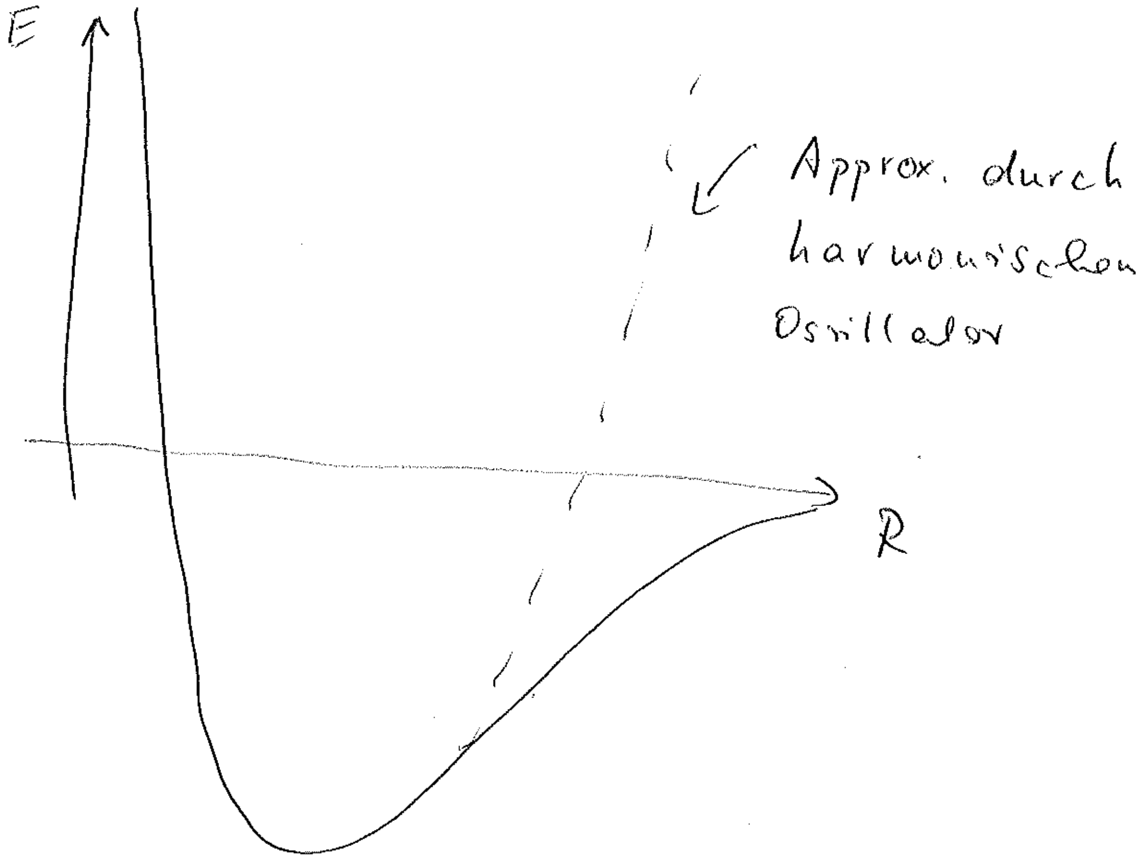
Definiere: $E := E(R_0) + \underbrace{\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}}_{\text{Rotationsenergie}} + E_{Schwingung}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2 - E_{Schw.} \right] f(R) = 0$$

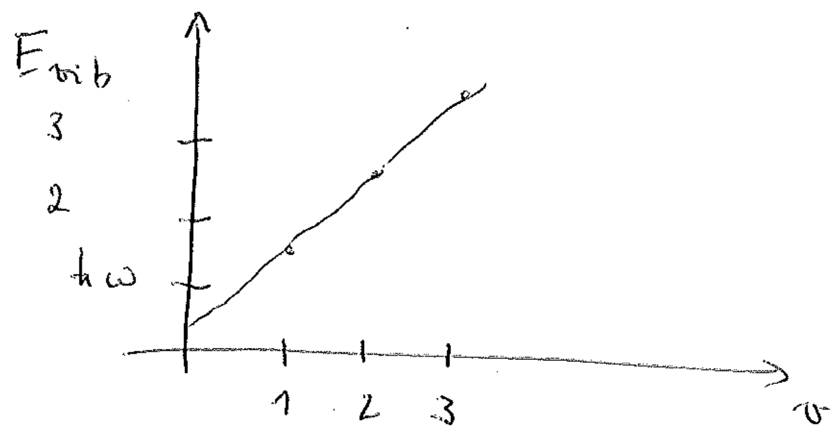
Harmonischer Oszillator

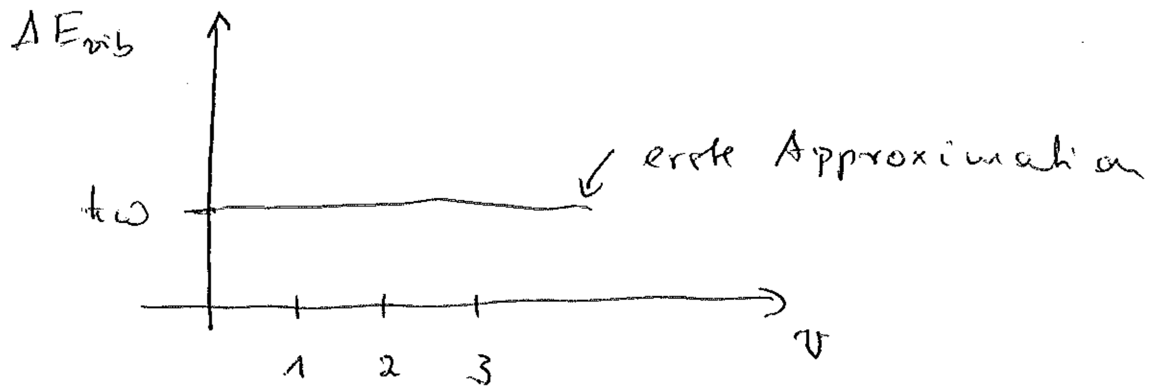
$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar\omega \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Grobe energetische Struktur:



$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$$





Entspricht nicht der Realität

Parabelpotential ist keine gute Näherung

Bessere Näherung:

Morse-Potential

$$E_{pot}(R) = E_D\left(1 - e^{-a(R-R_0)^2}\right)$$

siehe Abb. 9.35

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

$$\Delta E(v) = E(v+1) - E(v)$$
$$= \hbar\omega\left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_D}(v+1)\right]$$

$\omega = 1{,}3 \cdot 10^{+14}\ \frac{1}{s}$ für H_2-Molekül

$T_{vib} = 4{,}8 \cdot 10^{-14}\ s$

$T_{rot} = 2{,}7 \cdot 10^{-13} / \sqrt{J(J+1)}\ s$

ca. 10 Schwingungen während Rotationsperiode

$\omega = 4{,}5 \cdot 10^{12}\ \frac{1}{s}$ für Na_2

$T_{vib} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}\ s$

$T_{rot} = 1{,}1 \cdot 10^{-10} / \sqrt{J(J+1)}\ s$ 100 Schw. pro Rot.

Experimentelle Bestimmung von E_D (Dissoziationsenergie) und ω

$\Longrightarrow$ a im Morsepotential

$$\omega = a\sqrt{\frac{2E_D}{M}}$$

Abstand benachbarter Schwingungs-niveaus wird mit zunehmender Energie kleiner.

Aber: endliche Anzahl von Schwingungsniveaus.

Rotation und Zentrifugalaufweitung

bisher $E_{rot}(J) = B\, J(J+1)$

$$B = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2}$$

Annahme hier: $R \overset{!}{=} R_0$ d.h. starrer Rotator

Aber: In einem realen Molekül wird die Bindungslänge durch die Rotation gestreckt.

Zugehörige Zentrifugalkraft

$F_Z = \mu R \omega^2$ ω: Winkelgeschwindigkeit

Rücktreibende Kraft durch das Potential

$$E_n(R) = E_n(R_0) + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2 + \dots$$

$$F_r = k(R-R_0)$$

Kräftegleichgewicht

$$\mu R \omega^2 = k(R-R_0)$$

Bestimmung der Rotationsenergie:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 |J|^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2$$

potentielle Energie durch Änderung der Bindungslänge

(5)

$$E_{rot} = \frac{k^2|y|^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k\,\frac{\mu^2 R^2 \omega^4}{k^2}$$

~~vorwrkole kri~~ mit

$|\vec{y}| = \mu R^2 \omega$

$$= \frac{k^2|\vec{y}|^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2k}\cdot\frac{k^4|\vec{y}|^4 \cancel{\mu^2} \cancel{R^2}}{\cancel{\mu^4}\mu^2\, R^{\cancel{8}6}}$$

$$= \frac{k^2|\vec{y}|^2}{2\mu R^2} + \frac{k^4|\vec{y}|^4}{2k\mu^2 R^6}$$

Nun schätze R ab.

$$R = \frac{k R_0}{k - \mu \omega^2}$$

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{k^2 R_0^2}\left(k - \mu\omega^2\right)^2 = \frac{1}{R_0^2}\left(1 - \frac{\mu\omega^2}{k}\right)^2$$

$$\approx \frac{1}{R_0^2}\left(1 - \frac{2\mu\omega^2}{k}\right)$$

$$= \frac{1}{R_0^2}\left(1 - \frac{2\mu\, \hbar^2 |\vec{J}|^2}{k\,\mu^2 R^4}\right)$$

$$= \frac{1}{R_0^2}\left(1 - \frac{2\hbar^2 |\vec{J}|^2}{k\,\mu R^4}\right) \qquad \Big|\; R \to R_0$$

$$\approx \frac{1}{R_0^2}\left(1 - \frac{2\hbar^2 |\vec{J}|^2}{k\,\mu R_0^4}\right)$$

$$= \frac{1}{R_0^2} - \frac{2\hbar^2 |\vec{J}|^2}{k\,\mu R_0^6}$$

$$\longrightarrow \quad E_{rot} \approx \frac{\hbar^2 J^2}{2\mu R_0^2} + \frac{1}{2}\frac{\hbar^2 |\vec{J}|^4}{\cancel{2} k \mu^2 R_0^6} - \frac{\cancel{2}\hbar^4 J^4}{\cancel{2}\mu^2 k R_0^6} - \dots$$

$$E_{rot}(J, M_J) \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} - \frac{1}{2}\frac{J^2 (J+1)^2 \hbar^4}{k \mu^2 R_0^6}$$

$$\approx B J(J+1) - D J^2 (J+1)^2$$

D: Zentrifugalaufweitungskonstante

Durch die Zentrifugalaufweitung wird das Trägheitsmoment größer → Rotationsenergie bei gleichem Drehimpuls kleiner

$$\frac{E_{rot}(J, M_J)}{hc} \simeq B_e\, J(J+1) - D_e\, J^2(J+1)^2$$

Spektroskopische Konstanten in der Literatur meist in cm^{-1}

Illustration!

Größenordnung siehe Präsentation!

Bisher: nur Rotation oder Vibration betrachtet

Wechselwirkung zw Rotation und Vibration

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_n(R) - E + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}\right] f_{nvJ} = 0$$

Analytisch lösbar für Morse-Potential

Reihenentw. ergibt:

$$\frac{E_{nvJ}}{hc} = \omega_e \left(v+\tfrac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2$$

harm. Osz. Anharmonizität

$$+ B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2$$

Zentrifugalstreckung der Bindung

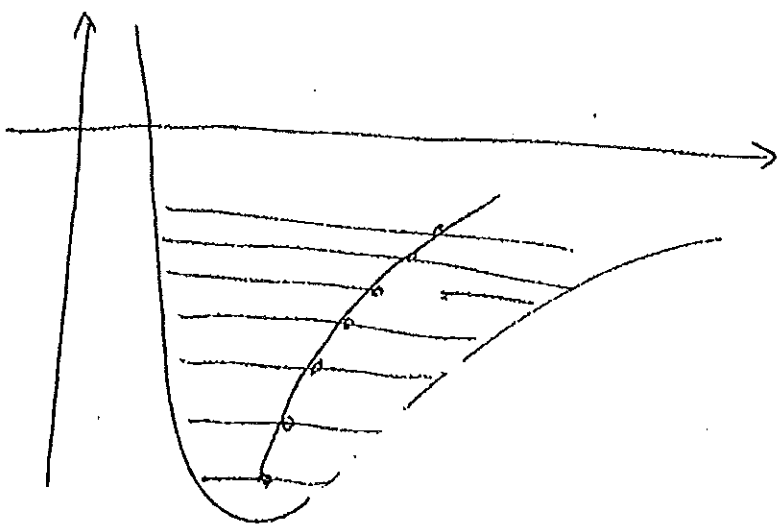
$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v+\tfrac{1}{2}\right)$$

Starrer Rotator

Veränderung des Trägheitsmoments durch Vibrations

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v+\tfrac{1}{2}\right)$$

Interpretation



$$E_{rot}(v) \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu}\,\frac{1}{\langle R_0^2\rangle_v} - \frac{1}{2}\,\frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{8\mu^2\langle R_0^6\rangle_v}$$

$$\langle R^n\rangle_v = \langle v|R^n|v\rangle$$

Exp.: Man braucht 7 spektroskopisch best. Konstanten

$T_e,\ \omega_e,\ x_e,\ B_e,\ D_e,\ \beta_e,\ \alpha_e$

Wiederholung:

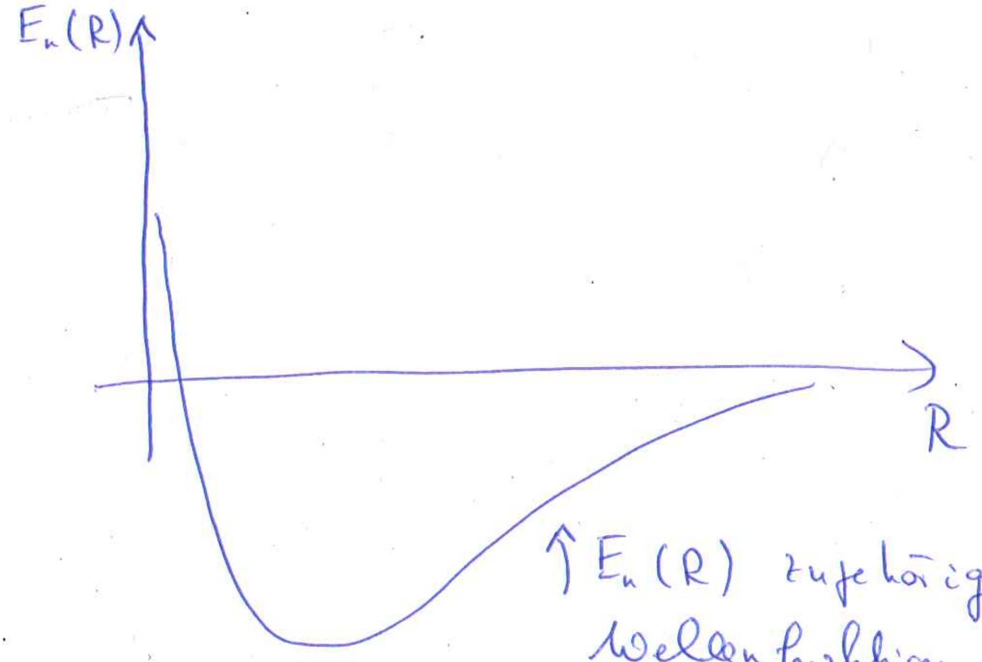
Die Wellenfunktion zwei-atomiger Moleküle

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_{R_A}-\frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_{R_B}-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_i}+V(R,r_i)\right]\Psi=E\Psi$$

Elektronischer Wellenfunktionsanteil und elektronische Energie

$$\Psi=\Psi_e(R,r_i)\,\chi_K(\vec{R})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_i}+V(R,r_i)\right]\Psi_e^n(R,r_i)=E_n(R)\,\Psi_e^n(R,r_i)$$



$E_n(R)$ zugehörige Wellenfunktion $\Psi_e^n(R,r_i)$

Kernwellenfunktion

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E_n(R)\right]\chi_K^n(\vec{R}) = E\,\chi_K^n(\vec{R})$$

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

Δ_R

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Separation von Winkelkoordinate und R
durch Separationsansatz $\chi_K^n(\vec{R}) = \frac{f_{n\nu}(R)}{R} Y_{JM}(\vartheta,\varphi)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R} + E_n(R) - E\right]\chi_K^{n\nu JM} = 0$$

Kernwellenfunktion

$$\chi_K(\vec{R}) = \chi_K(R, \vartheta, \varphi)$$

$$\chi_K = \chi_K^{n\nu J, M_J}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E_n(R)\right]\chi_K^{n\nu J, M_J} = E\chi_K^{n\nu J M_J}$$

$$\chi_K^{n\nu J M_J} = \frac{f_{n\nu}(R)}{R} Y_{J, M_J}(\vartheta, \varphi)$$

$f_{n\nu}(R)$: Vibrationsanteil

$Y_{J, M_J}(\vartheta, \varphi)$ Rotationsanteil

$f_{n\nu}(R)$: Lösung der Radialgleichung nach Separation der Winkelkoordinaten

mit $E_n(R) \approx E_n(R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_n(R)}{dR^2}\Big|_{R_0} (R-R_0)^2 + \ldots\ldots$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_n(R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_n(R)}{dR^2}\Big|_{R_0} (R-R_0)^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} - E \right] f_{n\nu}(R) = 0$$

$$E := E_n(R_0) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + E_{vibration}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_n(R)}{dR^2}\Big|_{R_0} (R-R_0)^2 - E_{vibration} \right] f_{n\nu}(R) = 0$$

$f_{n\nu}$: Vibrationsanteil der Kernwellenfkt.

Im Boden des Potentials approximiert durch Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators

$$\Psi = \Psi_e^n(\vec{R},\vec{r}_i)\,\chi_K^{nvJM_J}$$

$$= \Psi_e^n(R,\vec{r}_i)\,\frac{f_{nv}(R)}{R}\,Y_{JM_J}(\vartheta,\varphi)$$

elektronische WF

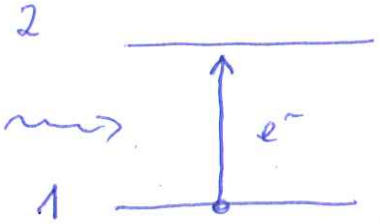
Vibration mit v Quanten

Rotation mit Drehimpuls J, M_J

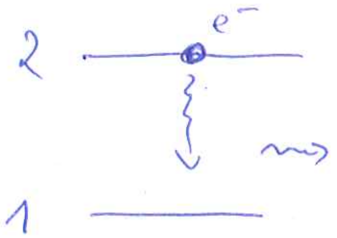
8. Vibrations- und Rotationsspektren

Erinnerung:

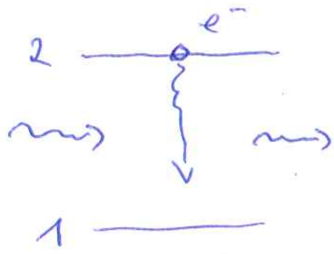
Wechselwirkung von Licht und Atomen



Absorption



spontane Emission



induzierte Emission

Wann sind solche Übergänge möglich?
Von Niveau $i \rightarrow k$?

$$\vec{d}_{ik} = \int \psi_i^* e \vec{r} \psi_k \, d\tau \neq 0$$

Bsp.: Wasserstoffatom

$i = n^{*} l m_e \longrightarrow k = n' l' m_e'$

$$\vec{d}_{ik} = e \int \psi_i^{*} \vec{r} \psi_k^{*}$$

$$\psi_i = \psi_{nlm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\psi_k = \psi_{n'l'm_e'} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n'l'}(r) Y_{l'm_e'}(\vartheta, \varphi)$$

Wieso Übergangsdipolmoment?

Erinnerung:
Klassischer schwingender Dipol
(Hertzscher Dipol) mit einem
Dipolmoment $\vec{p} = q\vec{r} = \vec{p}_0 \sin\omega t$
strahlt mittlere Leistung ab

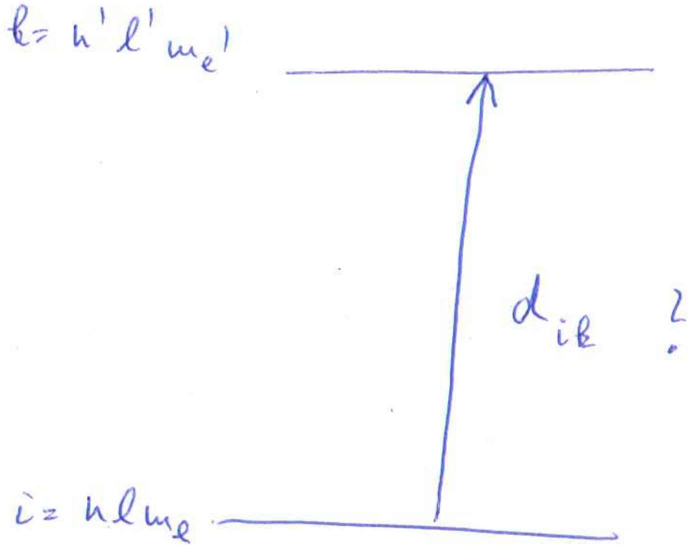
$$\overline{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{\vec{p}^2}\, \omega^4}{4\pi\varepsilon_0 c^3} \qquad \overline{p^2} = \frac{1}{2} p_0^2$$

Wird der klassische Dipol durch
Übergangsdipolmoment $\vec{p}_{ik}$ ersetzt

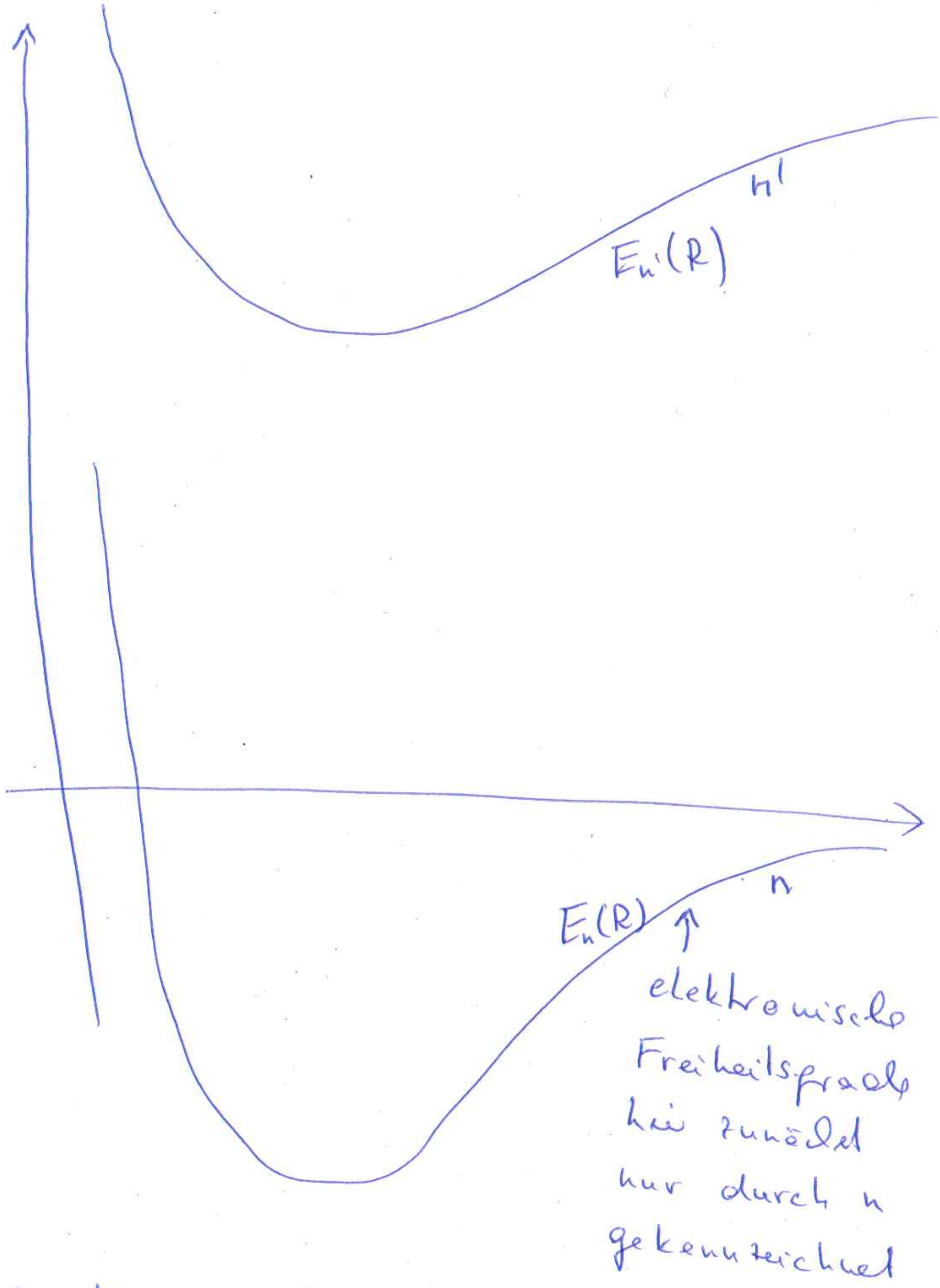
$$\longrightarrow \langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\varepsilon_0 c^3} |d_{ik}|^2$$

emittierte Leistung auf Übergang $i \to k$

Atome :



jetzt: Moleküle



zugehörige elektronische Wellenfkt.

$$\psi_n(R, r_i)$$

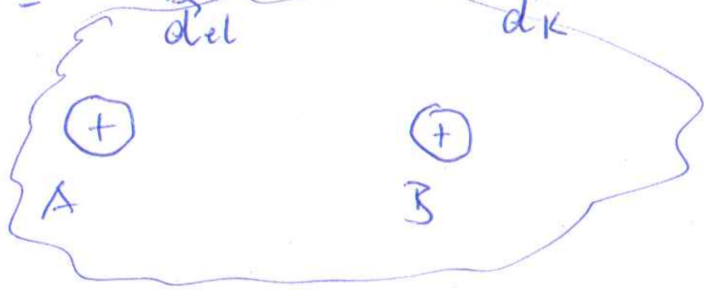
R: internuklearer Abstand

r_i: elektronische Koordinaten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_i} + V(R, r_i)\right]\psi_n^e(R, r_i) = E_n(R)\,\psi_n^e(R, r_i)$$

Dipolmoment:

$$\vec{d} = \underbrace{-\sum_i e\,\vec{r}_i}_{\vec{d}_{el}} + \underbrace{Z_A \vec{R}_A + Z_B \vec{R}_B}_{\vec{d}_K}$$



Berechne nun:

$$\vec{d}_{i \to f} = \int \Psi_i^* \, \vec{d} \, \Psi_f \, d\tau_{el} \, d\tau_K$$

$d\tau_{el}$: elektronische Koordinaten

$d\tau_K$: Kernkoordinaten

$i: \; n \; v \; J \; M_J$

n: elektron. Freiheitsgrade; v: Vibration; $J \; M_J$: Rotation

$j: \; n' \; v' \; J' \; M_J'$

$$\Psi_i = \psi_e^n(R, r_i) \, \frac{f_{nv}(R)}{R} \, Y_{J M_J}(\vartheta, \varphi)$$

$$\vec{d}_{i\to k} = \int \left(\Psi_i^* \left(\vec{d}_{el} + \vec{d}_K \right) \Psi_K \right) d\tau_{el}\, d\tau_K$$

$$= \int \Psi_e^{n}(R, r_i)\, \chi_K^{n\nu J M} \left(\vec{d}_{el} + \vec{d}_K \right) \Psi_e^{n'*}\, \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_{el}\, d\tau_K$$

$$= \int \chi_K^{*n\nu J M} \left(\underbrace{\int \Psi_e^{n}(R, r_i)^* \vec{d}_{el}\, \Psi_e^{n'*}(R, r_i)\, d\tau_{el}}_{=0 \text{ für } n = n'} \right) \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

$$+ \int \chi_K^{*n\nu J M}\, \vec{d}_K \left[\underbrace{\int \Psi_e^{n}(R, r_i)^* \Psi_e^{n'}(R, r_i)\, d\tau_{el}}_{\delta_{nn'}} \right] \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

* $n = n'$ Vibrations-/Rotationsübergänge in einem molekularen Potential

$$\vec{d}_{i\to K} = \int \chi_K^{n\nu J M}\, \vec{d}_K\, \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

* $n \neq n'$

$$\vec{d}_{i\to k} = \int \chi_K^{*n\nu J M} \left(\int \Psi_e^{n}(R, r_i)^* \vec{d}_{el}\, \Psi_e^{n'*}(R, r_i)\, d\tau_{el} \right) \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

$$= \int \chi_K^{*n\nu J M}\, \vec{d}_{ik}^{\,el}(R)\, \chi_K^{n'\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

$n = n'$ Schwingungs- und Rotations-übergänge

$$\vec{d}_{ik} = e \int \chi^{*n\nu J M} \underbrace{\left(Z_A \vec{R}_A + Z_B \vec{R}_B \right)}_{\cancel{\vec{d}_0(\vec{R})}} \chi^{n'\nu' J' M'} d\tau_K$$

Für $Z_1 = Z_2$ und $M_A = M_B$

gilt $\vec{R}_A = - \vec{R}_B$

$$\Longrightarrow \quad \vec{d}_{ik} = 0$$

d.h. homonukleare Moleküle haben in dieser Dipolnäherung keine Schwingungs-Rotationsübergänge innerhalb eines elektronischen Zustandes.

Definiere $e\left(Z_A \vec{R}_A + Z_B \vec{R}_B \right) := \cancel{\vec{d}_0(\vec{R})}$
$:= d_0^n(R)\, R\, \hat{R}$

$$\vec{d}_{ik} = \int \chi^{*n\nu J M}\, d_0^n(R)\, \hat{R} R\, \chi^{n\nu' J' M'}\, d\tau_K$$

$$= \int \frac{f_{n\nu}}{R} Y_{JM}(\vartheta, \varphi)\, d_0^n(R)\, \hat{R}\, R\, \frac{f_{n\nu'}}{R} Y_{J'M'}\, R^2 dR\, \cancel{\sin} d\vartheta\, d\varphi$$

$\vec{d}_{M}$

$$= \underbrace{\int f_{n\nu}(R)\, R\, f^*_{n'\nu'}(R)\, dR}_{(1)}$$

$$\cdot \underbrace{\int \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\; Y^*_{JM}(\vartheta,\varphi)\, \hat{R}\, Y_{J'M'}(\vartheta,\varphi)}_{(2)}$$

(1) Auswahlregeln für Vibrationsübergänge
Für harmonischen Oszillator gilt
$\Delta\nu = \pm 1$

- Es gibt also Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus.
- Im anharmonischen Potential auch $\Delta\nu = 2, 3, 4, \dots$ aber mit stark abnehmender Intensität

(2): Rotation

$\Delta J = \pm 1$

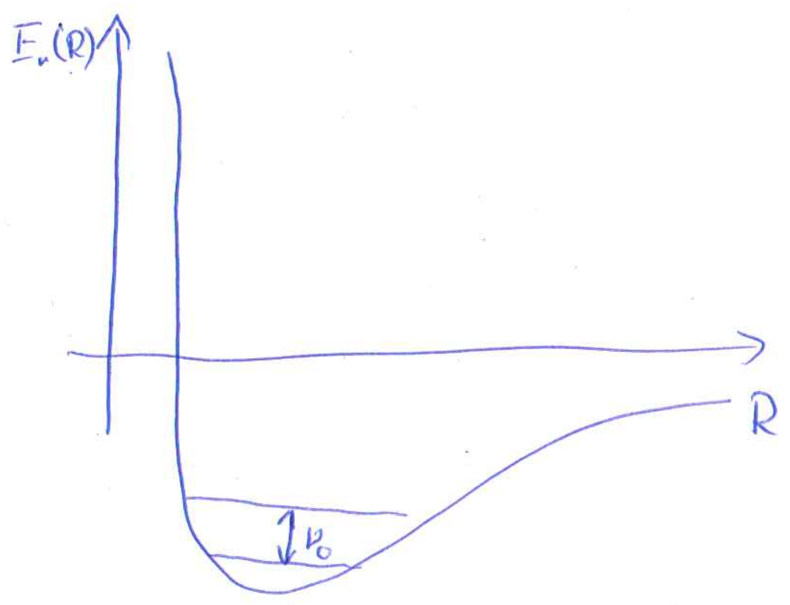
$\Delta M = 0, \pm 1$

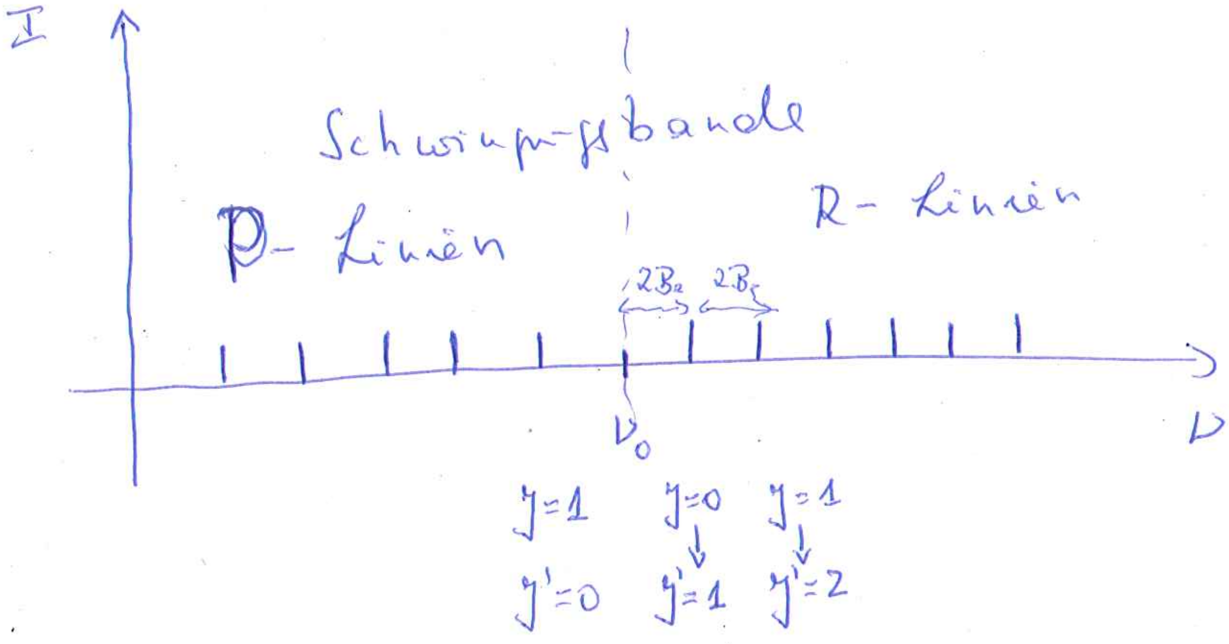
Der Drehimpuls absorbierter, emittierter Photonen hat den Drehimpuls $1 \cdot \hbar$

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

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

Spektrum eines Vibrations/Rotationsübergangs





$$\nu(J', J'') = B_e J'(J'+1) - B_e J''(J''+1)$$

$J' = J+1$

$$= -B_e J(J+1) + B_e (J+2)(J+1)$$

$$= 2B_e(J+1)$$

$$\nu(J', J) = -2B_e(J+1)$$

$J' = J-1$