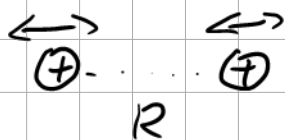


3.3. Molekül - Rotation und Vibration

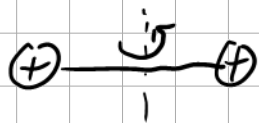
bisher: "starrs Molekül"

\leftrightarrow Kernabstand R Parameter



Vibration

quantisierte



Rotation

Verfeinerung von Born - Oppenheimer - Näherung:

Es gilt weiterhin: $m_p \gg m_e$

\Rightarrow Bewegung der Kerne ist viel langsamer,
die Elektronen folgen "instantan"

Gesamt-molekül - Ortswellenfunktion

$$\underbrace{\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})}_{\text{Elektronen}} = \underbrace{\chi_K(\{\vec{R}_j\})}_{\text{Kerne}} \cdot \underbrace{\Psi^{BO}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})}_{\substack{\text{QM-Wellenfkt. für Kerne} \\ \vec{R}_j: \text{QM-Op.}}} \cdot \underbrace{\Psi^{BO}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})}_{\substack{\text{B.O. WF für Elektronen} \\ \vec{R}_j: \text{Parameter}}}$$

Einsetzen in SZ für n Teilchen

BSP: $H_2 \rightarrow 2 \times \text{Kern } m_p, 2 \times \text{Elektron } m_e$

⇒ Separation:

1) SGL für Elektronen in BO-Näherung

⇒ siehe 3.2

2) SGL für Kernbewegung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_B} \Delta_B + E_{\text{pot}}(R, Q) \right) \chi_K(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_K \chi_K$$

• $E_{\text{pot}}(R, Q)$: BO-Potentialkurve

$R \hat{=}$ Kernabstand (Parameter)

$Q \hat{=}$ Quantenzahlen des Elektronen-zustands

⇒ Schwerpunkt-System (der Kerne) : $M = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + E_{\text{pot}}(R, Q) \right) \chi_K(\vec{R}) = E \chi_K(\vec{R})$$

↑
Parameter vs. QM-Koordinate

E_{pot} : Zentralpotential!

⇒ Lösung des Winkelanteils ist schon

fertig ⇒ Kugelflächenfunktionen

$$\chi_K(R, \theta, \varphi) = S(R) Y(\theta, \varphi)$$

\Rightarrow Radial gl.: (siehe H-Atom)

$$\left[\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[E - E_{\text{pot}}(R) - \frac{y(y+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] \right] S(R) = 0$$

y, m_y : Quantenzahlen
aus dem Winkelanteil

Zwei Grenzfälle:

1) Starrer Rotator: $R \approx R_{\min} \Leftrightarrow$ keine Vibration

\Rightarrow 1. Term in Radialgleichung verschwindet

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}(R_{\min})$$

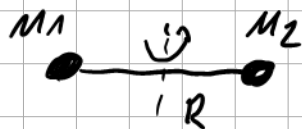
\Rightarrow direktes Auflösen des 2. Terms

$$E = E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 y(y+1)}{2MR_{\min}^2}$$

y : Rotations-QZ

\Rightarrow quantisierte Rotations-
niveaus

vgl.: klass. Mechanik



$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|y|^2}{I}$$

Trägheitsmoment $I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = M R^2$

Drehimpuls

$$|y| = I \omega$$

für H_2 : $M = \frac{m_p}{2}$, $R_{\min} = 0,742 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

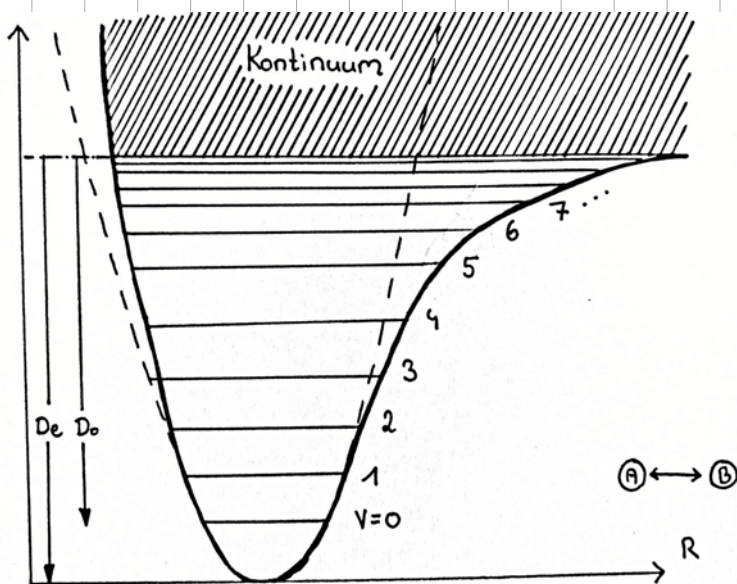
$$I = 4,6 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Rightarrow \bar{E}_{\text{rot}} \approx 7 \text{ meV} \cdot j(j+1)$$

Rotationsperiode: $T = \frac{2\pi}{\omega_{\text{rot}}} = \frac{2\pi I}{\sqrt{j(j+1)} \hbar} = \frac{2,7 \cdot 10^{-13} \text{ s}}{\sqrt{j(j+1)}}$

2) reine Vibration: $j=0$

Radialagl.: 1d-SGL mit $V(R) = E_{\text{pot}}(R, Q)$



• Um $R = R_{\min}$
 \approx harmonisch

• allg.: anharmonischer
 Oszillator

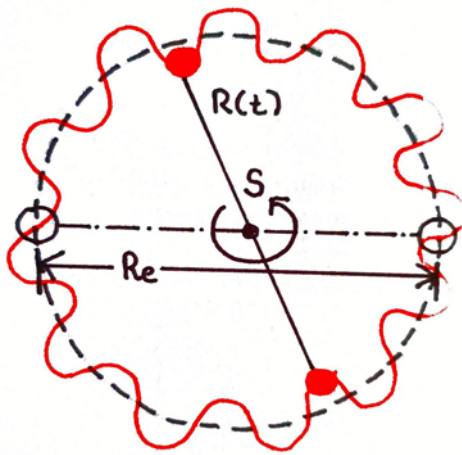
BSP: H_2 $V=0$

Nullpunktschwingungsenergie $E_0^{Vib} = \hbar \cdot 1,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$$\Rightarrow T_0^{Vib} \approx 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Allgemein: Schwingender Rotator

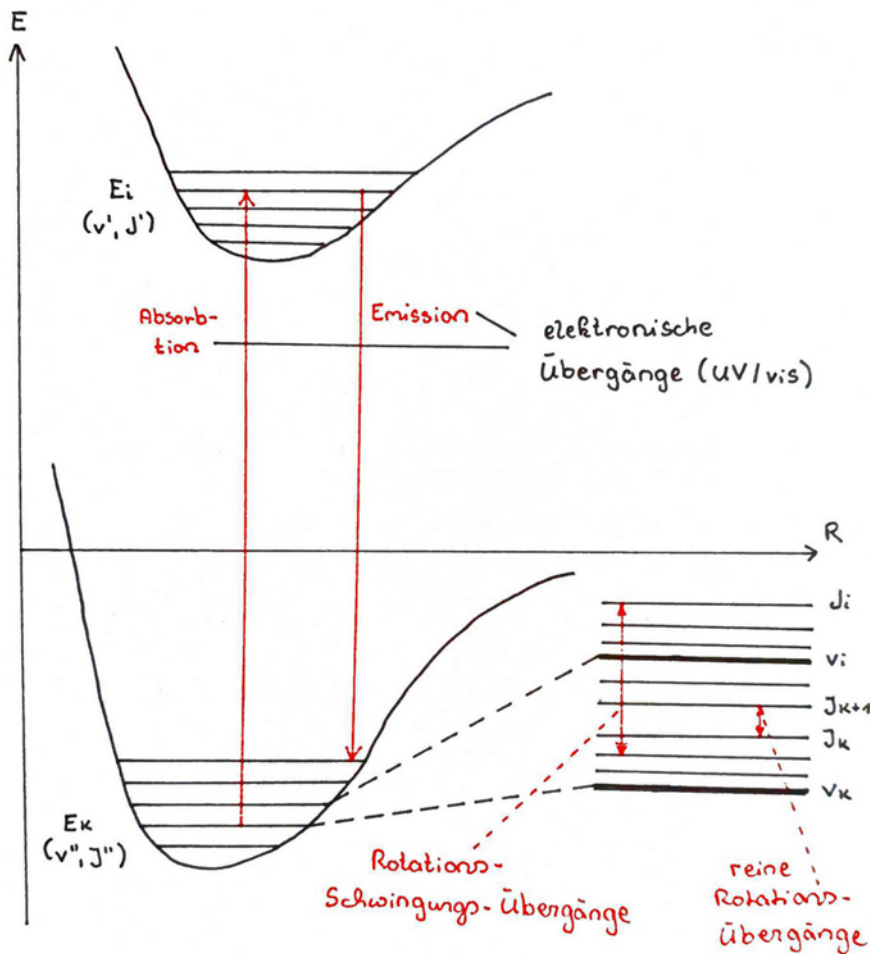
$$\text{mit } E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{pot}} = \text{const}$$



\Rightarrow Rotationszustände

allg.: $E_{\text{rot}} < E_{\text{vib}} < E_{\text{eoulons}}$

\Rightarrow Beobachtbar in Absorptions- und Emissions-Spektren



\sim Mikrowellen - Frequenzbereich