



Rotations-Spektroskopie

- **Physik der Drehbewegung:**
Winkelgeschwindigkeit, kinetische Energie,
Trägheitsmoment, Drehimpuls, Drehmoment.
- **Rotation linearer Moleküle:**
Quantisierter Drehimpuls, Spektrum des linearen Rotators,
Linienabstände und Intensitäten.
- **Messmethode:**
Experimenteller Aufbau.
- **Interpretation der Rotationsspektren:**
Bestimmung molekularer Parameter aus Rotationsspektren.
- **Rotation eines nicht starren, linearen Moleküls:**
Zentrifugalaufweitung, Molekülschwingung.
- **Rotation nicht linearer Moleküle:**
Rotation dreidimensionaler Körper, Quantenzahlen, Energie-
niveaus, Starkeffekt. Rotation



Physik der Rotationsbewegung

Eine beliebige Bewegung eines starren Körpers kann separiert werden in:

- Bewegung des Massenschwerpunktes und
- reine Rotation des Körpers um seinen Massenschwerpunkt.

Wir betrachten im Folgenden ausschließlich die Rotation um den Massenschwerpunkt!

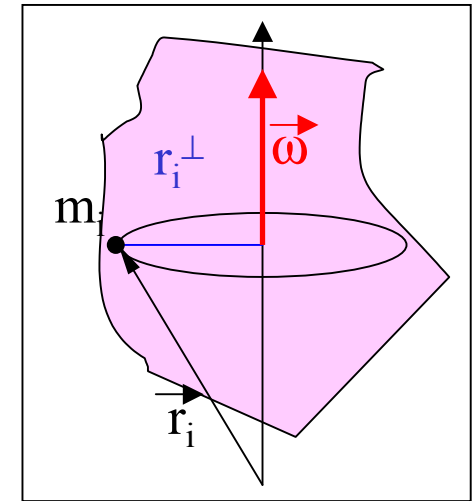
Für einen starren ausgedehnten Körper gilt dann:

- Rotation ist durch eine Drehachse festgelegt.
- Jedes Massenelement bewegt sich auf einer **Kreisbahn mit** dem Radius seines **orthogonalen Abstands** r_i^\perp zur Drehachse.
- Die Umlauffrequenz ν (Umläufe pro Sekunde) ist für jedes Massenelement identisch: ν [Hz].
- Die Umlaufzeit T ist $T=1/\nu$ [s].
- Die Geschwindigkeit v skaliert mit dem Abstand r_i^\perp :

$$|v_i| = 2\pi r_i^\perp T^{-1} = 2\pi\nu r_i^\perp = \omega r_i^\perp$$

- Die Winkelgeschwindigkeit ω ist eine vektorielle Größe:

$$\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}_i \quad (\text{gilt, wenn } 0 \text{ auf Drehachse})$$





Physik der Rotationsbewegung

Mit dieser Definition der Geschwindigkeit eines rotierenden Massenpunkts m kann dessen kinetische Energie angegeben werden:

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{r}_i \Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} m_i |(\vec{\omega} \times \vec{r}_i)|^2$$

Mit der Definition des Vektor-Produkts folgt:

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{r}_i = \omega r_i \sin \alpha \vec{e}_0 = \omega r_i^\perp \vec{e}_0$$

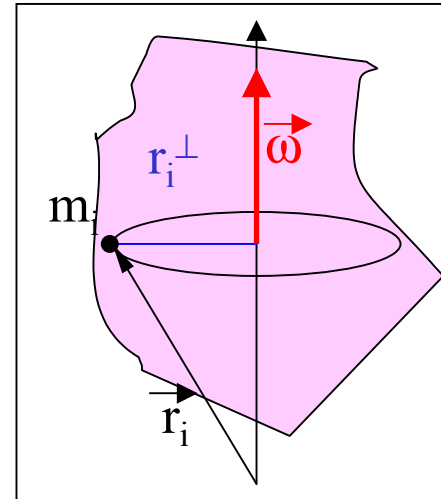
Damit gilt für die kinetische Energie der Rotationsbewegung:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m_i |(\vec{\omega} \times \vec{r}_i)|^2 = \frac{1}{2} m_i (\omega r_i^\perp)^2$$

Handelt es sich um eine Vielzahl starr verbundener Massepunkte:

$$E_{\text{rot}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i (\omega r_i^\perp)^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_i m_i (r_i^\perp)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

Die Größe $I = \sum m_i (r_i^\perp)^2$ ist das **Trägheitsmoment** des rotierenden Systems



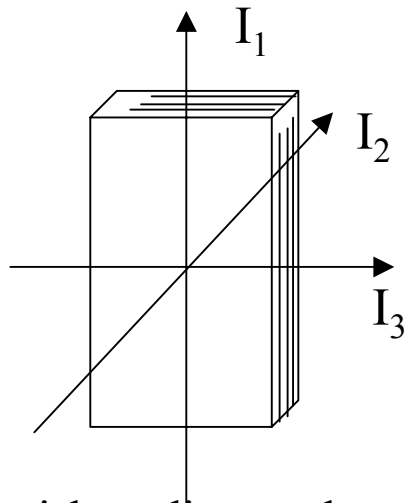


Physik der Rotationsbewegung

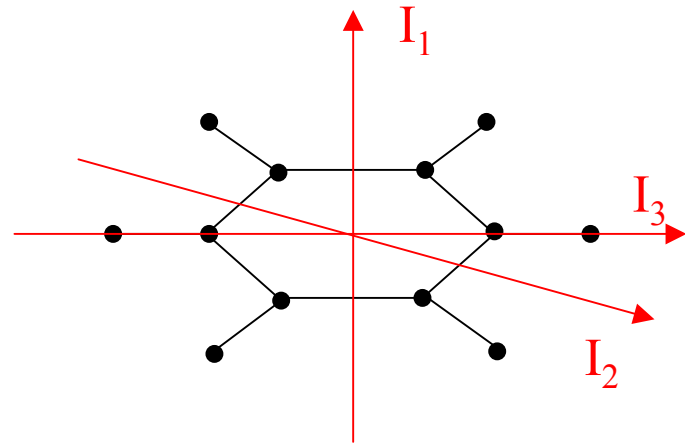
Rotationsenergie:

$$E_{\text{rot}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i (\omega r_i^\perp)^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_i m_i (r_i^\perp)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

Die Summe über $m_i (r_i^\perp)^2$ ist die Definition des **Trägheitsmoments I**. Da die Größe r_i^\perp der Abstand der Massenpunkte zur Drehachse ist, hängt das Trägheitsmoment I von der Lage der Drehachse im rotierenden Körper ab:



Basiskoordinaten der Drehbewegung in 3d



Benzol:

$I_1 > I_2 = I_3$ (Übungsaufgabe)

Rotation



Physik der Rotationsbewegung

Der **Drehimpuls** \vec{L} einer Masse m ist definiert als:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$$
$$\left[\text{m kg m / s} = \text{kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = \text{kg} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 \text{s} = \text{Js} \right]$$

Der Drehimpuls ist eine **Erhaltungsgröße**:

Im kräftefreien Raum ändert sich \vec{L} mit der Zeit nicht :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$$

Die zeitliche Änderung des Drehimpulses ist das **Drehmoment**:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d}{dt} (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F}$$
$$(\quad = \vec{v} \times m\vec{v} + \vec{r} \times m\vec{a} \quad) \quad [\text{Js / s} = \text{J}]$$

M ist die an m geleistete Arbeit, die zu einer Drehbewegung führt.

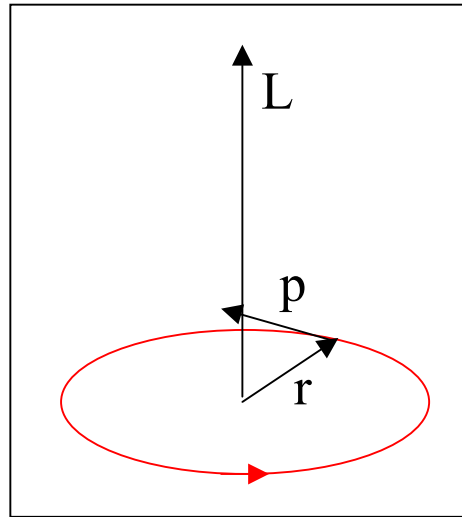
Für $F = 0$ oder $F \parallel r$ gilt **Drehimpulserhaltung**.



Physik der Rotationsbewegung

Mit $r \perp p$ als Bedingung der ebenen Kreisbewegung gilt:

$$|L| = |r| |p| = r m v = m r r \omega = I \omega .$$



Mehrteilchensystem: Gesamtdrehimpuls ist Summe der L_i

$$\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

Damit ist nicht mehr zwingend $L \parallel \omega$.

In jedem Fall gilt das aber für den linearen Rotator.

Rotation



Rotation linearer Moleküle

Drei Trägheitsachsen: Molekülachse, 2 orthogonal dazu.

Molekülachse: $r_i = 0$, also keine Beitrag zu I .

Rotationsbewegung um Achsen \perp zu Molekülachse und durch den Schwerpunkt:

Trägheitsmoment:

$$I = \sum_{i=1}^3 m_i r_i^2$$

Drehimpuls:

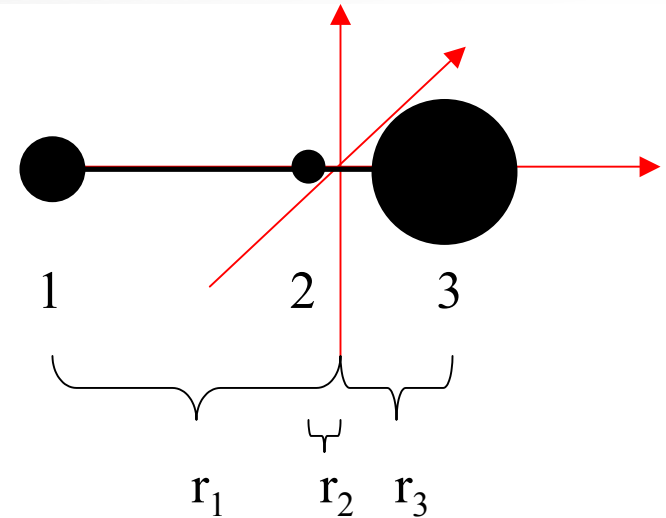
$$\vec{L} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i$$

r_i sind orthogonal zu p_i . Damit sind die L_i parallel.

$$|L| = \sum_{i=1}^3 m_i r_i v_i = \sum_{i=1}^3 m_i r_i^2 \omega = I \omega$$

Rotationsenergie:

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



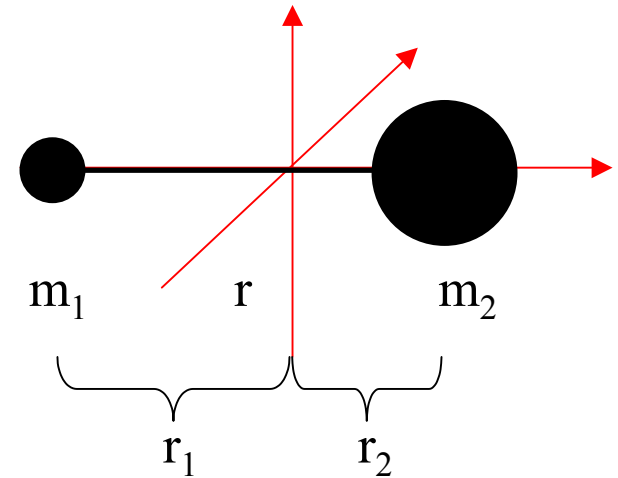
Rotation linearer zweiatomiger Moleküle

Koordinatenursprung im Schwerpunkt

Abstand der Massen vom Schwerpunkt

$$r_1 = m_2 / (m_1 + m_2) r$$

$$r_2 = m_1 / (m_1 + m_2) r$$



Trägheitsmoment:

$$\begin{aligned}
 I &= \sum_{i=1}^2 m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \\
 &= \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 \\
 &= \frac{(m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 = \mu r^2
 \end{aligned}$$

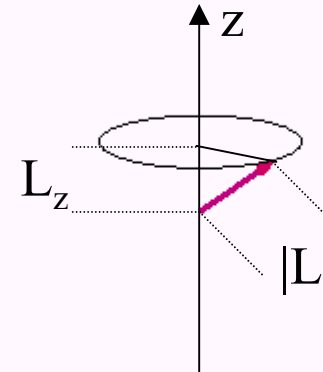
Rotation



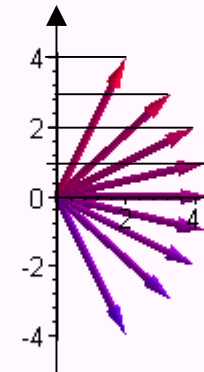
Quantisierter Drehimpuls

Betrag und Richtung des Drehimpulses sind quantisiert:

- Betrag: $|\mathbf{L}| = \hbar (J(J+1))^{1/2}$
mit $J=0,1,2,3 \dots \infty$ Rotations-Quantenzahl
- z-Komponente des Drehimpulses:
 $L_z = \hbar M_J$ mit $M=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm J; (2J+1)$



- $2J+1$ mögliche Orientierungen.
Orientierung heißt:
z-Komponente, L_x und L_y unbestimmt.





Quantisierte Rotationsenergie

Energie zum Drehimpuls J:

$$E = L^2/2I = \hbar^2/2I J(J+1) \quad [J] = E(J)$$

Umrechnung in Wellenzahlen $\nu=E/hc$:

$$E_J/hc = \hbar/(4\pi cI) J(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}] = B J(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Spektroskopie: Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Probe. Hier: Absorption von Photonen.

Auswahlregel für Absorption:

Permanentes el. Dipolmoment der Probe.

Änderung der Rotationsquantenzahl nur um 1.

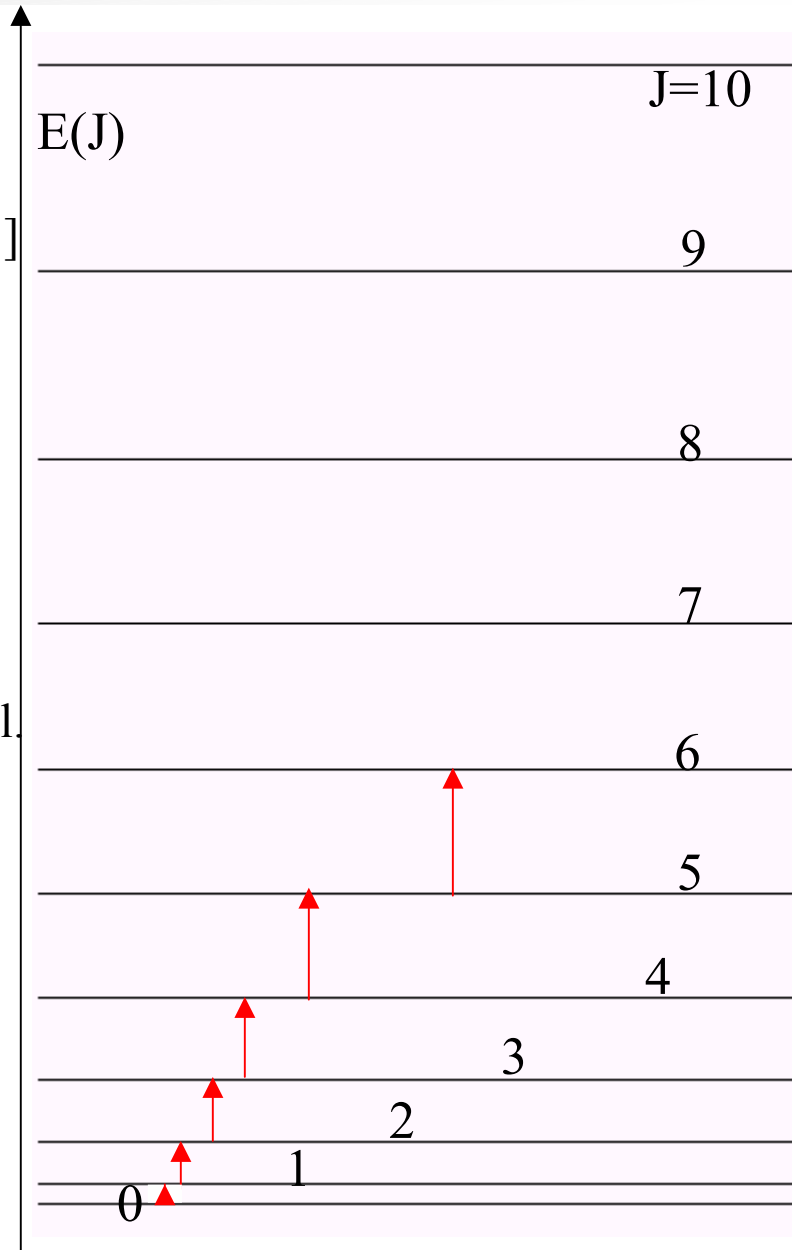
Keine Änderung der magnetischen Quantenzahl.

$$\mu_{\text{el}} \neq 0 \quad \Delta J = 1 \quad \Delta M = 0$$

Resonanzbedingung: $h\nu = E(J+1) - E(J) =$

$$B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1).$$

Übergangsenergie nimmt linear mit J zu.

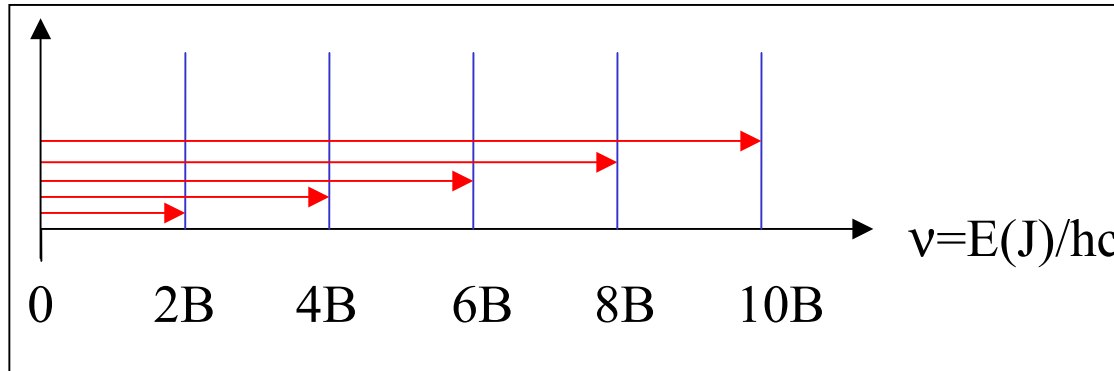


Rotation



Spektrum der Rotationsübergänge

Resonanzbedingung: $h\nu = E(J+1)-E(J) = B (J+1)(J+2) - B J(J+1)=2B (J+1)$



$$E(1)-E(0) = 2B-0 = 1 \cdot 2B$$

$$E(2)-E(1) = 6B - 2B = 2 \cdot 2B$$

$$E(3)-E(2) = 12B - 6B = 3 \cdot 2B$$

..

..

..

..

$$2B(J+1)$$

Der **Abstand der Linien** ist:

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

äquidistant.

$$\text{Energie: } E = B J(J+1)$$

$$\text{Energieabstand: } \Delta E = 2B(J+1)$$

$$\text{Linienabstand: } \Delta \Delta E = 2B$$



Intensitätsmuster des linearen Rotators

Intensität der Linie von $J \rightarrow J+1$:

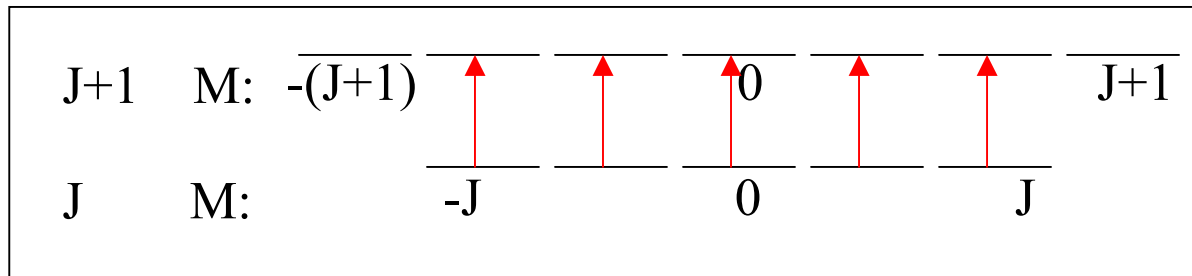
$$I_{J,M \rightarrow J+1,M} = (N_{J,M} - N_{J+1,M}) |\mu_{J,M - J+1,M}|^2$$

Besetzungsdichte:

$$N_{J,M} = N_0/Z \exp(-E(J)/kT)$$

Übergangsmoment:

$$\mu_{J,M - J+1,M} = \mu_0^2 (J+1)/(2J+1)$$



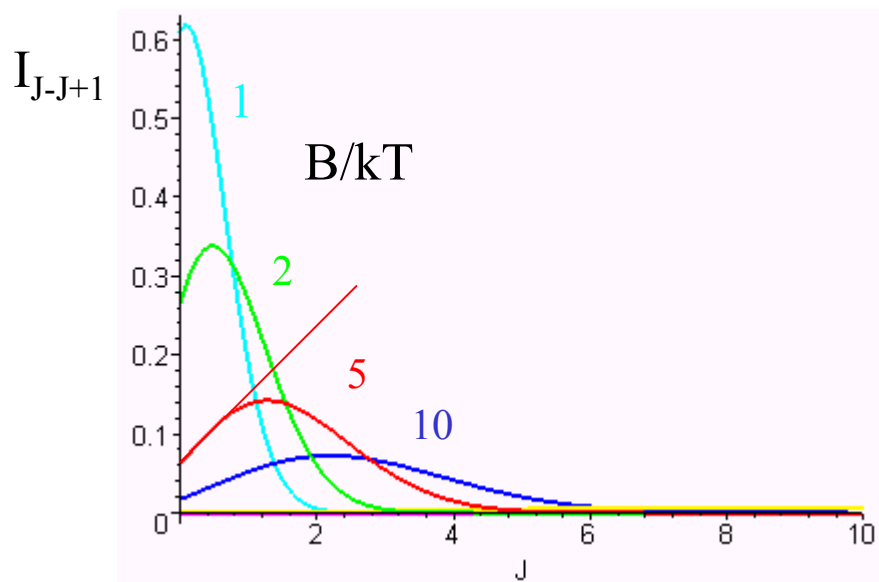
$$I_{J \rightarrow J+1} = (2J+1) I_{J,M \rightarrow J+1,M} = N_0/Z \mu_0^2 (J+1) \{ \exp(-E(J)/kT) - \exp(-E(J+1)/kT) \}$$



Intensitätsmuster des linearen Rotators

$$\begin{aligned} I_{J \rightarrow J+1} &= (2J+1) I_{J,M \rightarrow J+1,M} \\ &= N_0/Z \mu_0^2 (J+1) \{ \exp(-E(J)/kT) - \exp(-E(J+1)/kT) \} \\ &= N_0/Z \mu_0^2 (J+1) \exp(-E(J)/kT) \{ 1 - \exp(-2B(J+1)/kT) \} \end{aligned}$$

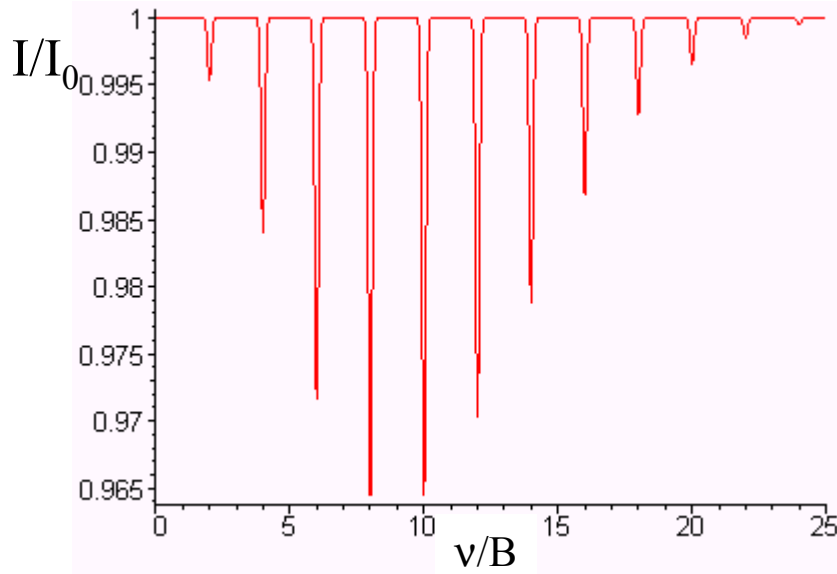
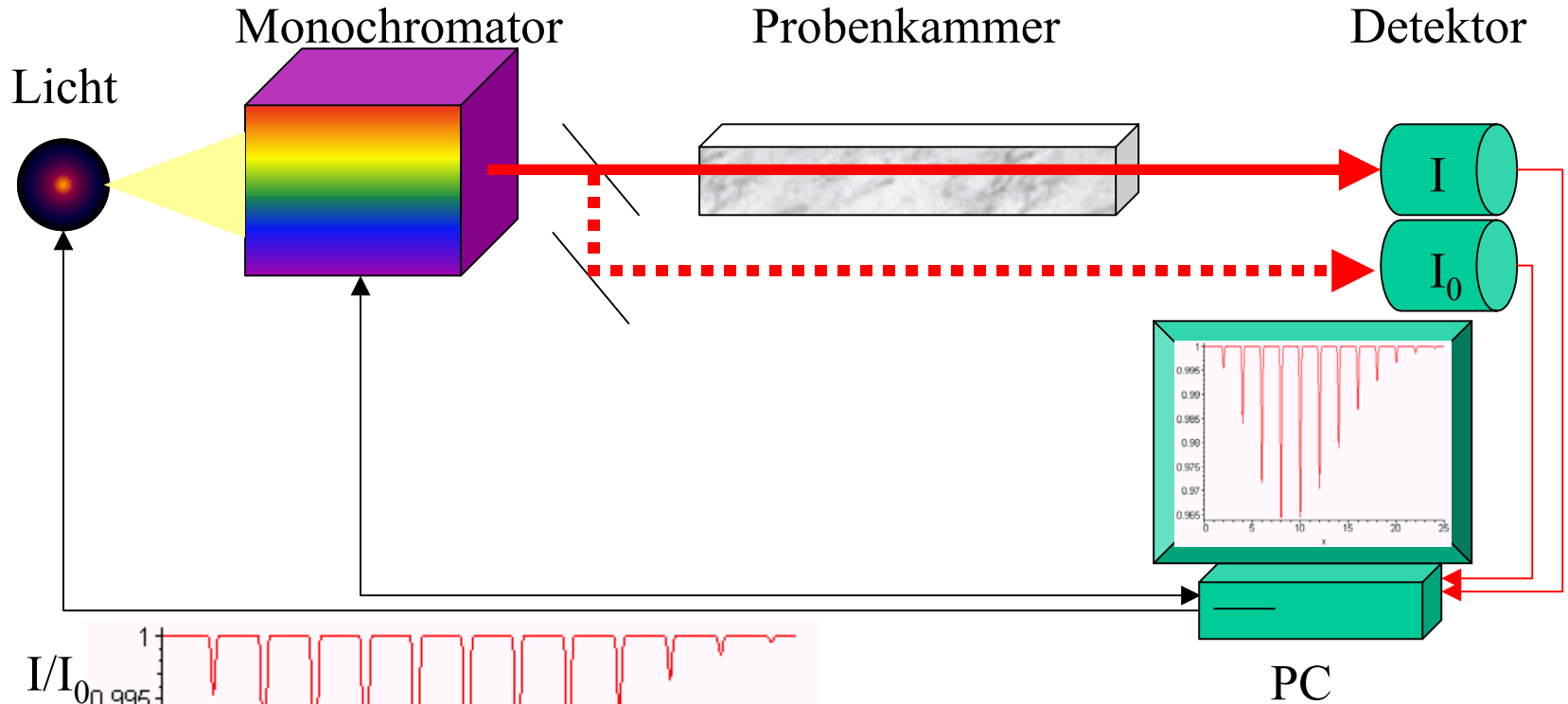
Intensitätsmuster durchläuft ein Maximum, da $J+1$ monoton steigend und $\exp(-E(J)/kT)$ monoton fallend miteinander konkurrieren.



Rotation



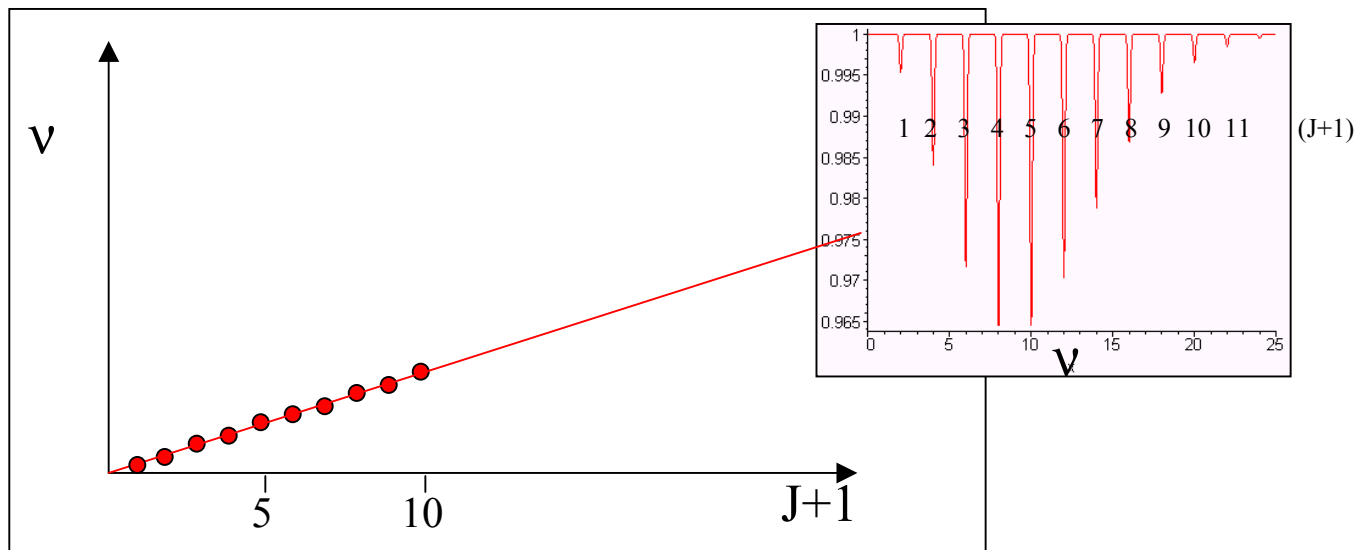
Fern-IR Absorptionsexperiment





Interpretation der Rotationsspektren

Bestimmung der Bindungslänge eines zweiatomigen Moleküls:



$\nu = 2B (J+1)$ Gerade mit Steigung $\Delta\nu = 2B$

$B = \Delta\nu/2 = \hbar/(4\pi cI)$ mit $I = \mu R^2 \Rightarrow R = (\hbar/(4\pi c\mu B))^{1/2}$

Beispiel:

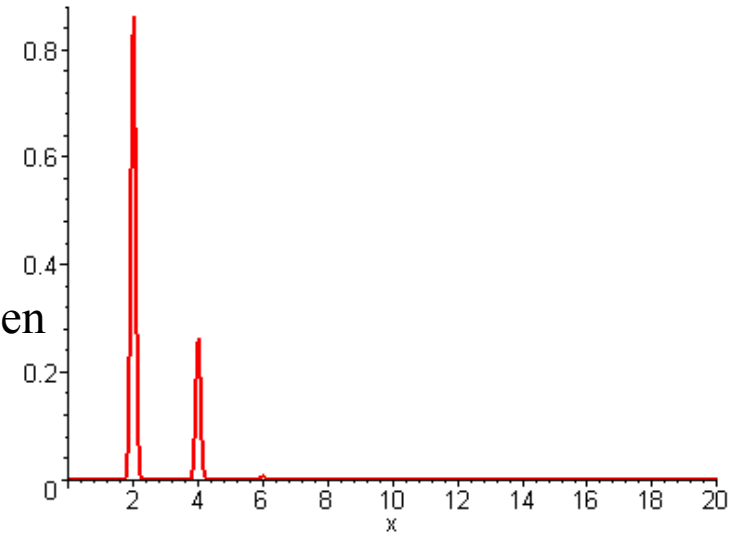
Molekül	μ [10^{-27} kg]	R [Å]
$^1\text{H}^{19}\text{F}$	1.5893	0.9172
$^2\text{H}^{19}\text{F}$	3.0238	0.9173
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	1.6267	1.275
$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	3.162	1.275
$^{16}\text{O}^1\text{H}$ Rotation	1.5744	0.9707
$^{16}\text{O}^2\text{H}$	2.9704	0.9707



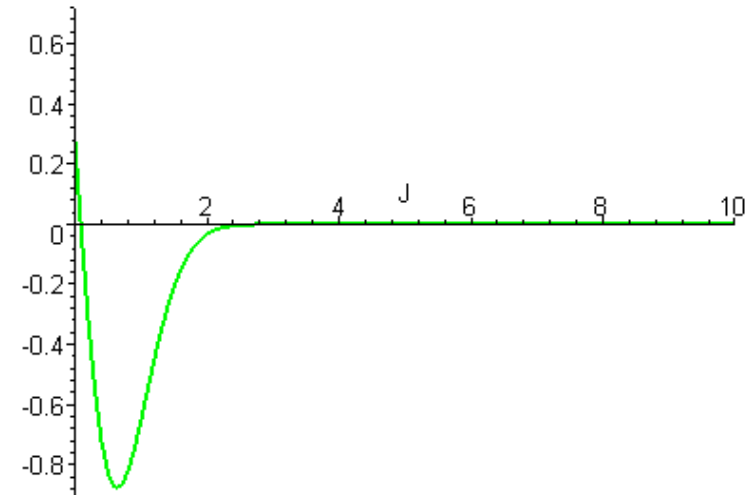
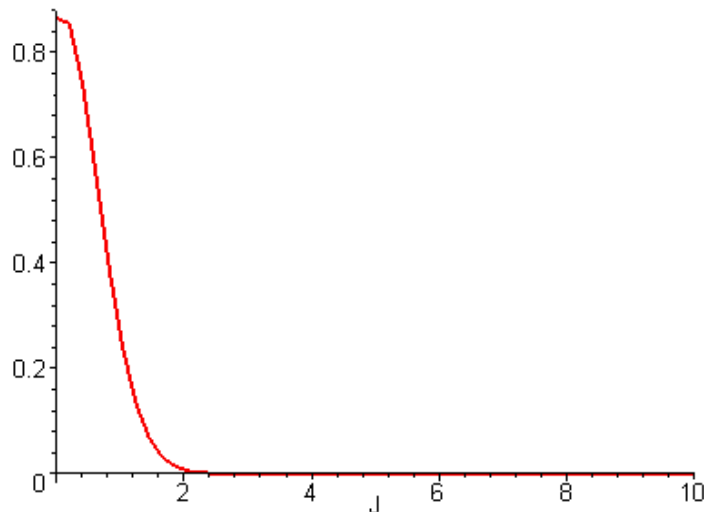
Interpretation der Rotationsspektren

Das Lichtthermometer

- Mit steigender Temperatur zunehmende Zahl von Rotationszuständen besetzt.
- Mehr Linien im Spektrum.
- Maximum wandert zu höheren Frequenzen



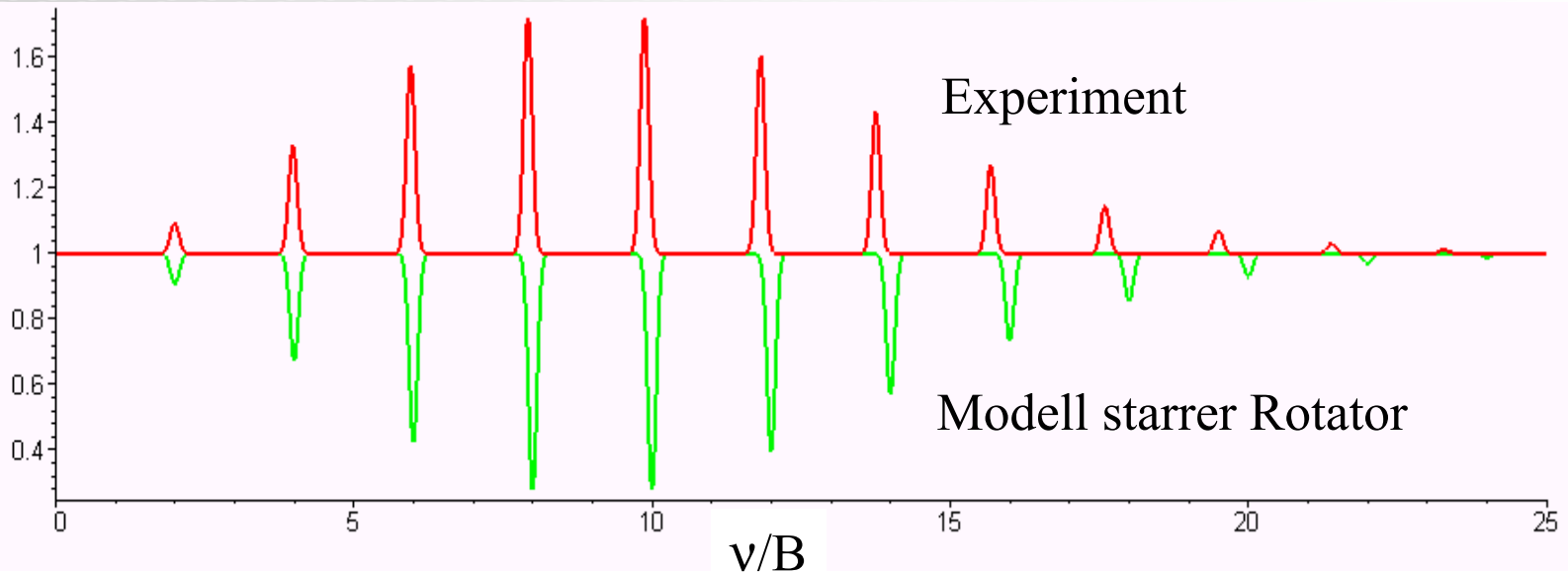
Intensitätseinhüllende zeigt Maximum. Nullstelle der Ableitung ist temperaturabhängig



Rotation



Der nicht-starre lineare Rotator



Linienabstand bleibt nicht konstant $2B$ sondern nimmt ab.

- Masse m ist mit Feder an Rotationszentrum befestigt. (nicht starr)
- Feder hat Rückstellkraft $K_1 = -\kappa (R-R_0)$. (Hook'sches Gesetz)
- Rotation erzeugt Zentrifugalkraft $K_2 = -\mu R \omega^2 = -L^2 / (\mu R^3)$
- Feder dehnt sich mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit.
- Trägheitsmoment keine Konstante mehr, sondern abhängig von J .
- Bei konstantem ω , d.h. stabiler Kreisbahn sind $K_1=K_2$.

$$R-R_0 = L^2 / (\mu R^3 \kappa)$$

Rotation



Der nicht-starre lineare Rotator

Kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = L^2/(2\mu R^2) \quad L^2/(2\mu R_0^2) - L^2/(\mu R_0^3) (R-R_0) + \dots$$

(Taylor-Entwicklung)

Potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = \kappa/2 (R-R_0)^2 \quad L^4/(2\kappa \mu^2 R^6) \quad (\text{konst. Kreisbahn})$$

Energie:

$$E = L^2/(2\mu R^2) + L^4/(2\kappa \mu^2 R^6)$$

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

$$E = \hbar^2/(2\mu R^2) J(J+1) + \hbar^4/(2\kappa \mu^2 R^6) J^2 (J+1)^2 \quad (\text{R ist J-abh\u00e4ngig})$$

Mathematische Alternative:

Taylor-Entwicklung um $R=R_0$

(s. kinetische Energie)

Ersetze $R-R_0$ durch $L^2/(\mu R^3 \kappa)$

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

$$E_J = \hbar^2/(2\mu R_0^2) J(J+1) + \hbar^4/(2\kappa \mu^2 R_0^6) J^2 (J+1)^2$$

$$= hcB_0 J(J+1) - hcD_0 J^2(J+1)^2$$

(Konstanten nicht mehr J-abh\u00e4ngig)



Spektrum des nicht-starren linearen Rotators

$$\bar{E}_J = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2$$

Zustandsenergie ist reduziert

$$\Delta\bar{E}_J = 2B_0 (J+1) - 4D_0 (J+1)^3$$

Übergangsenergie ist reduziert

$$\Delta\Delta\bar{E} = 2B_0 - 4D_0(3J^2+9J+7)$$

Linienabstand ebenfalls reduziert

Interpretation der spektroskopischen Daten:

$$B_0 = \frac{\hbar}{4\pi c I_0} \quad \text{mit } I_0 = mR_0^2 \quad \text{im Gleichgewichtsabstand}$$

$$D_0 = \frac{\hbar^3}{(4\pi c I_0^2 R_0^2 \kappa)} = 4B_0^3 / \bar{\nu}_e^2$$

denn nach dem harmonischen Oszillator gilt:

$$\omega_e = (\kappa/\mu)^{1/2} = 2\pi c \bar{\nu}_e$$

Aus der Konstanten D_0 kann die Schwingungsfrequenz ν_e und damit die Kraftkonstante κ der Bindung bestimmt werden.



Nicht-linearer Rotator

Gesamtdrehimpuls eines rotierenden mehratomigen Moleküls:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i = \sum_i m_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i = \sum_i \vec{L}_i$$

Drehimpuls \vec{L} und Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ sind nicht notwendig parallel. Die Achse der Winkelgeschwindigkeit rotiert um den Drehimpuls.

Aber ein Körper im dreidimensionalen Raum hat immer 3 ausgezeichnete orthogonale Rotationsachsen (a,b,c), für die gilt $\vec{L}_i \parallel \vec{\omega}_i$. Nur für diese ausgezeichneten

Hauptträgheitsachsen gilt:

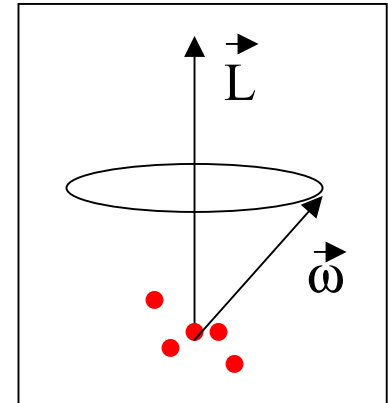
$$L_i = I_i \omega_i ; i=a,b,c$$

Man kann das in einer Formel schreiben:

$$\begin{pmatrix} L_a \\ L_b \\ L_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega_a \\ \omega_b \\ \omega_c \end{pmatrix}$$

Die Rotationsenergie ist dann

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \vec{\omega} \vec{L} = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$





Trägheitsachsen und Molekülsymmetrie

Jede Symmetrieoperation des Moleküls muß die drei Hauptträgheitsachsen unverändert lassen.

- Jede **Drehachse** des Moleküls C_n ($n \geq 2$) **muß mit** einer **Hauptträgheitsachse zusammenfallen**.
- Hat das Molekül eine **Drehachse C_n mit $n \geq 3$** (die parallel zu einer Trägheitsachse ist), **dann sind die beiden anderen Trägheitsmomente gleich**. Ein solches Molekül heißt **symmetrischer Kreisel**. Diese Haupt symmetrieachse C_n heißt auch **Figurenachse**. (NH_3 , Benzol etc.).
- Im Falle mehrerer Drehachsen C_n mit $n \geq 3$ sind alle drei Trägheitsmomente gleich. Ein solches Molekül heißt **sphärischer Kreisel**. (CH_4 , SF_6).
- Rotationsenergie des symmetrischen Kreisels:

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_a^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_b^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_c^2}{2I_{\parallel}} + \frac{L_c^2}{2I_{\perp}} - \frac{L_c^2}{2I_{\perp}} = \frac{1}{2I_{\perp}} L^2 + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_c^2$$

Rotation



Quantenzahlen im symmetrischen Kreisler

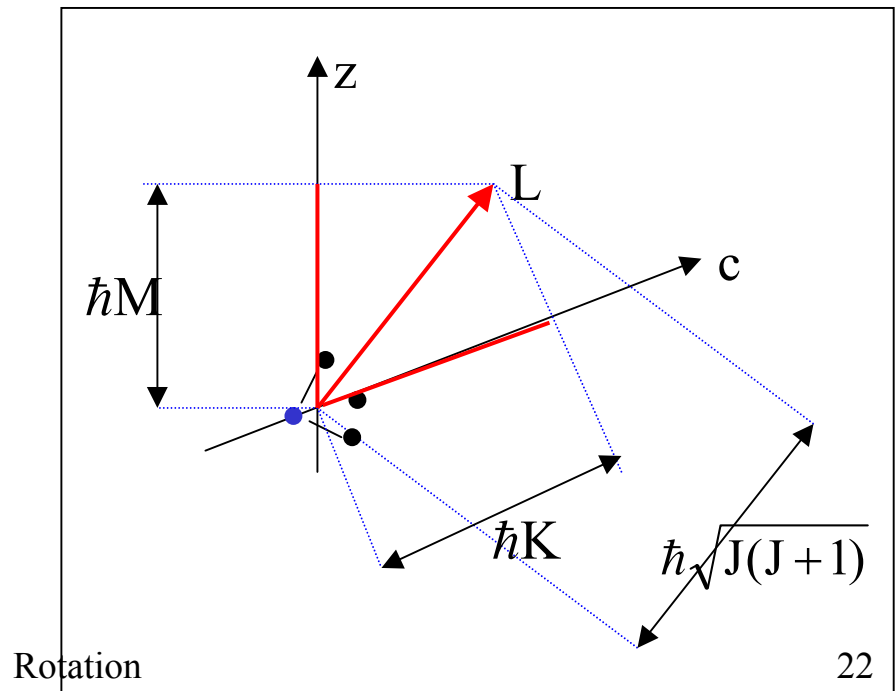
- Der Drehimpuls ist gequantelt im Betrag und der Projektion auf eine raumfeste Achse z.

$$|L| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad ; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$
$$L_z = \hbar M \quad ; \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

- Zudem ist die Projektion auf die Figurenachse c quantisiert:

$$L_c = \hbar K \quad ; \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

- Für den linearen Rotator gilt $I_c=0$ und damit ist $L_c=0$.
- Damit ist $K=0$ und L steht senkrecht auf der Figurenachse.
- 2 Quantenzahlen J und M reichen.





Energieniveaus symmetrischer Kreisel

Einführung quantenmechanischer Größen für den Drehimpuls:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_{\perp}} L^2 + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_c^2 = \frac{1}{2I_{\perp}} \hbar^2 J(J+1) + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \hbar^2 K^2$$

In Wellenzahlen schreibt man:

$$\bar{E}_{J,K} = B J(J+1) + (A - B) K^2 \quad \text{mit } B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \quad \text{und } A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$$

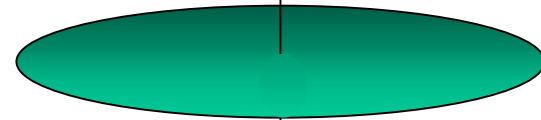
Zwei Sorten symmetrischer Kreisel:

Zigarrenform heißt prolat, $A > B$



$$\bar{E}_{J,K} = B J(J+1) + C K^2$$

Diskusform heißt oblat, $A < B$.



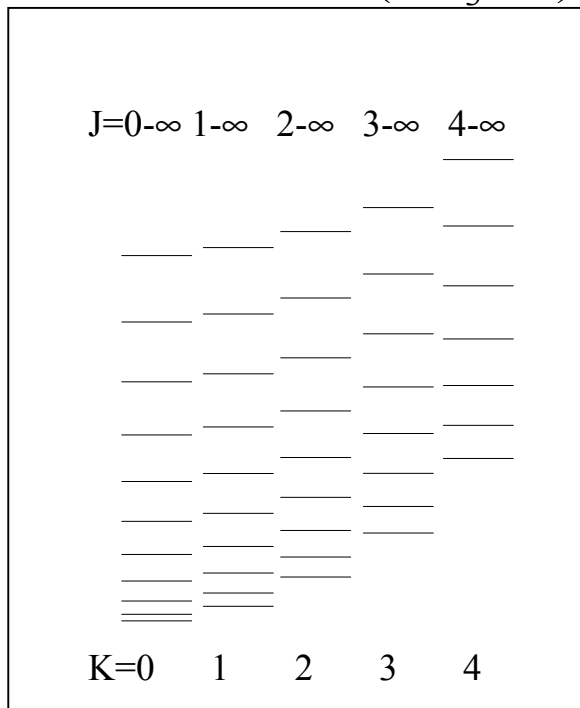
$$\bar{E}_{J,K} = B J(J+1) - C K^2$$

Rotation

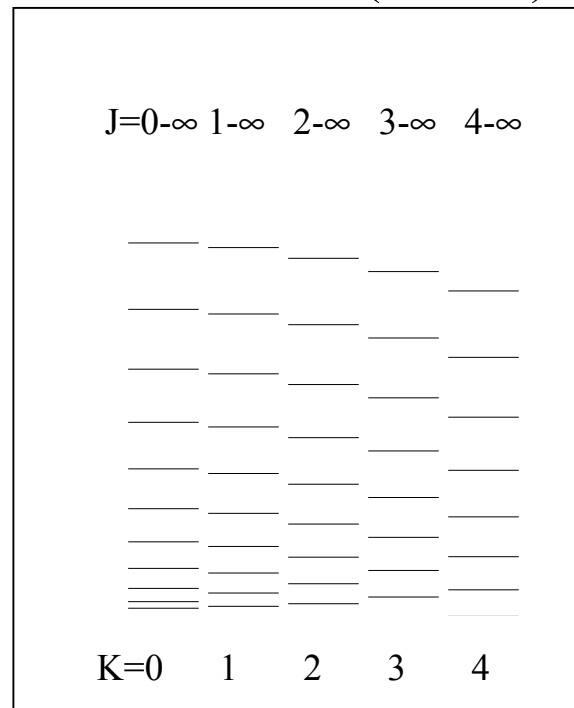


Energieniveaus symmetrischer Kreisel

Prolater Kreisel (CH_3CN)



Oblater Kreisel (Benzol)



Auswahlregel: $\mu_{el} \neq 0$; $\Delta J = 1$; $\Delta M = 0$; $\Delta K = 0$

Übergangsfrequenz: $\bar{\nu}_J = \bar{E}_{J+1,K} - \bar{E}_{J,K} = 2B(J+1)$

Das ist identisch zum linearen Rotator:
man kann im Mikrowellenspektrum nur I_{\perp} ablesen.

Rotation



Der Stark-Effekt

Rotierender Dipol im elektrischen Feld:

Stark-Effekt

(Stark-Effekt ist das elektrostatische Analoge zum Zeeman-Effekt (magnetisch))

Energie des Dipols im elektrischen Feld:

$$E_{\text{pot}} = - \langle \mu_z \rangle E$$

Für den symmetrischen Kreisel gilt:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{KM}{J(J+1)}$$

Noch mal langsam:

$$\mu_L = \bar{\mu} \frac{|\vec{L}|}{|L|} = \mu \frac{L_c}{|L|}$$

$$\mu_z = (\mu_L \vec{e}_L) \vec{e}_z = \mu_L \frac{L_z}{|L|}$$

$$\mu_z = \mu \frac{L_c L_z}{L^2} = \mu \frac{KM}{J(J+1)}$$

Rotation

