

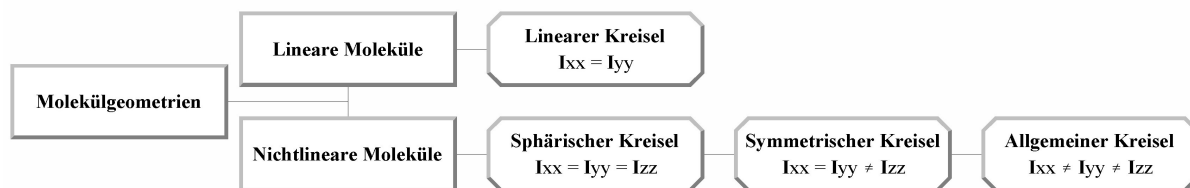
Die Rotationspektroskopie analysiert die quantenmechanisch erlaubten Energieübergänge von Molekülen bei Rotation um eine Achse durch den Schwerpunkt des Moleküls.

Eine mögliche Translation des Moleküls, z.B. in einem Gas, wird abgetrennt.

Die Trägheitsmomente des Moleküls sind maßgeblich. Für ein nicht-lineares Molekül ist die allgemeine Form des Trägheitsmomentes ein 3x3-Tensor. Durch geeignete Wahl der Achsen lässt sich dieser Tensor diagonalisieren, d.h. der Tensor enthält dann nur noch Elemente in der Diagonalen, alle anderen sind Null. Die verbleibenden drei Trägheitsmomente bezeichnet man als  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  und  $I_{zz}$ . Die Trägheitsmomente für ein Molekül aus  $N$  Atomen ist allgemein definiert als:

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i x_i^2; \quad I_{yy} = \sum_{i=1}^N m_i y_i^2; \quad I_{zz} = \sum_{i=1}^N m_i z_i^2$$

Für die Anregung von Rotationen eines Moleküls ist die Geometrie des Moleküls wichtig.



Der sphärische Kreisel hat nur ein Trägheitsmoment  $I$ , der symmetrische Kreisel besitzt zwei unterscheidbare Trägheitsmomente  $I_2$  und  $I_z$ .

Die **Rotationsenergie** für einen **sphärischen Kreisel** in der klassischen Mechanik ist:

$$E_{rot}^{klass} = \frac{J^2}{2I} = \frac{J_x^2 + J_y^2 + J_z^2}{2I}$$

Für die quantenmechanische Formulierung wird  $J^2 \mapsto J(J+1)\hbar^2$  (Operator!) substituiert. Es folgt:

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

Ein Molekül besitzt eine einzige Wellenfunktion. Für die gelten die quantenmechanischen Randbedingungen analog zu denen die wir für ein einzelnes Elektron aufgestellt haben.

Mit  $B := \frac{\hbar}{4\pi c I}$  ergibt sich:

$$E_J = hcB \cdot J(J + 1)$$

Für die Energieabstände zwischen zwei aufeinander folgenden Niveaus ( $\Delta J = +1$ ) ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} \Delta E_{rot}^{\Delta J=+1} &= E_{\text{Endzustand}} - E_{\text{Ausgangszustand}} = E_J - E_{J-1} = hcB \cdot [J(J+1) - (J-1)(J-1+1)] \\ &= 2hcBJ \end{aligned}$$

Ausgedrückt in der Einheit Wellenzahl =  $\text{cm}^{-1}$  ergibt sich:  $\Delta \tilde{\nu} = 2BJ$

Die Absorption eines Photons ist nur möglich, wenn gleichzeitig dessen Spin und dessen Energie erhalten wird. (**Drehimpuls- und Energieerhaltung**)

Die Erhöhung des Drehimpulses ist "1". Je nach dem in welchem Aufgangsrotationszustand ("J-1") das Molekül war, ist die zugehörige (passende) Energie durch die obige Formel gegeben. Nur Photonen dieser Energie können absorbiert werden.

Der Abstand  $\Delta E_{rot}$  erlaubter Energieniveaus nimmt mit zunehmender Rotationsquantenzahl J zu.

### Zentrifugaldehnung

Mit zunehmender Rotationsquantenzahl kommt es zu Verformungen des Moleküls. Um die Zentrifugaldehnung eines linearen Moleküls bzw. eines sphärischen Kreisels zu berücksichtigen, muss eine Ergänzung der obigen Formel eingeführt werden.

$$E_J = hcB \cdot J(J + 1) - hcD \cdot J^2 (J + 1)^2$$

Große Zentrifugalkonstanten D zeigen leicht verformbare Bindungen an.

### Symmetrischer Kreisel

In der QM ist die Projektion des Drehimpulses auf die Rotationsachse quantisiert und von der Größe  $K\hbar$ .

$$E_{J,K} = hcB \cdot J(J+1) + hc(A-B)K^2; \quad 2\text{-fach entartet in } K$$

$$J = 0, 1, 2, \dots \text{ und } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J; \quad A = \hbar/4\pi c I_{\text{par}}; \quad B = \hbar/4\pi c I_{\text{sekr}}$$

### Auswahlregeln, Übergangsdipolmoment, Linienstärken

Die Auswahlregel für einen Rotationsübergang ist  $\Delta J = \pm 1$ .

Molekulare Voraussetzung: permanentes Dipolmoment.

Es zeigt sich bei Raumtemperatur eine charakteristische Intensitätsverteilung der Linien die

1. aus der Anfangsbesetzungszahl der Zustände (Boltzmannverteilung)
  - und 2. dem zunehmenden Entartungsgrad der Zustände (Niveau-Entartung)
- resultiert.