

Rotation zweiatomiger Moleküle

Schrödingergleichung für die Kernbewegung In der **Born Oppenheimer Näherung** kann die Wellenfunktion als Produkt einer Wellenfunktion für die Kernbewegung $\chi_k(\{\vec{R}_i\})$ und einer Wellenfunktion für die Elektronenbewegung bei starren Kernkoordinaten $\Psi_k^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\})$ dargestellt werden. Der Index $k = \{n, L, \Lambda\}$ gibt dabei den Satz von Quantenzahlen für die Wellenfunktion an.

$$\Psi_k(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = \chi_k(\{\vec{R}_i\}) \cdot \Psi_k^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (1)$$

Mit diesem Produktansatz separiert die Schrödingergleichung in eine Schrödingergleichung für das Elektronenproblem und eine Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne. Diese lautet

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \frac{-\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_{pot}(\{\vec{R}_j\}; \{k\}) \right) \chi_n(\{\vec{R}_j\}) = E \chi_n(\{\vec{R}_j\})$$

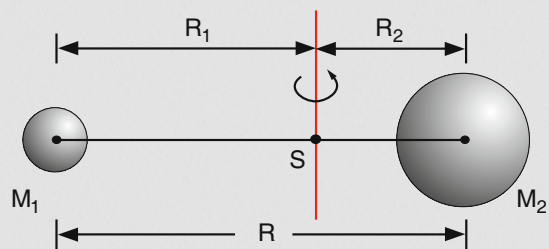
und beinhaltet mit XX die Potentialkurve aus dem Elektronen-Problem des starren Moleküls im Elektronischen Zustand mit dem Satz von Quantenzahlen $\{k\}$ und dem Parameter-Satz von Kernkoordinaten $\{\vec{R}_j\}$. Im Schwerpunktsystem lautet die Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne im zweiatomigen Molekül damit

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta + E_{pot}(R; k) \right) \chi_n(\vec{R}) = E \chi_n(\vec{R}) \quad (2)$$

wobei $M = M_A M_B / (M_A + M_B)$ die reduzierte Masse ist. Die potentielle Energie für die Kernbewegung

hängt damit allein vom Abstand nicht aber von den Winkeln ab.

Abbildung 2.1 Definition der Abstände der Atome in einem zweiatomigen Molekül im Schwerpunktsystem [aus Demtröder].



HINWEIS 2.1

Die potentielle Energie $E_k^0(R)$ für die Kernbewegung im elektronischen Zustand $k = (n, L, \Lambda)$ hängt nur vom Kernabstand R , nicht von den Winkeln ϑ, ϕ ab und ist deshalb kugelsymmetrisch!

Damit ergibt sich wie für das Wasserstoffatom ein kugelsymmetrisches Problem. Allein die Massen (beim Wasserstoff Elektronenmasse und Protonenmasse) sind hier anders.

Deshalb kann auch für dieses Problem die Wellenfunktion in ein Produkt aus radialer und winkelabhängiger Wellenfunktion zerlegt werden.

$$\chi_n(R, \vartheta, \phi) = S(R)Y(\vartheta, \phi) \quad (3)$$

Beim Wasserstoffatom wird bei der Separation die Quantenzahl l eingeführt. Bei der Bewegung der Kerne bezeichnet man diese als J .

Die Differentialgleichung für den Radialteil der Wellenfunktion $S(R)$ lautet dann

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

Diese Differentialgleichung kann man wie bereits bei den Berechnungen zum Wasserstoffatom lösen. Hier benötigen wir nur die Energieeigenwerte die man einerseits über einen kleinen klassischen Umweg oder direkt aus der obigen Gleichung erhält.

Der starre Rotator Betrachtet man die obige Differentialgleichung für einen konstanten Kernabstand R , dann verschwindet der erste Term in dieser Gleichung. Damit muss dann der Term in der eckigen Klammer auch verschwinden. Die Differenz aus Gesamtenergie E und potentieller Energie E_{pot} ist die kinetische Energie der Rotation, die sich zu

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2MR^2} \quad (4)$$

ergibt. In einer klassischen Betrachtung erhält man für die Rotationsenergie des Systems

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|J|^2}{I} \quad (5)$$

mit dem Trägheitsmoment

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$$

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (6)$$

und dem Betrag des Drehimpulses $|J| = I\omega$. Erweitert man diese klassische Beschreibung durch Übertragen der Größen in quantisierte Größen, so muss man für den Betrag des Drehimpulses

$$|J| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

eingeführen, wodurch man auch zum quantenmechanischen Ausdruck gelangt. Die Energieniveaus des starren Rotators stellen damit eine Folge von diskreten Werten dar deren Abstände

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J) = (J+1)\hbar^2/I$$

linear mit J zunehmen. In der Spektroskopie werden die Termwerte in der Regel in cm^{-1} angegeben. Dies erhält man durch

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = B_e J(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

mit der Rotationskonstanten

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2} = \frac{\hbar}{4\pi c I} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

beim Gleichgewichtsabstand $R = R_e$. Bei Absorption einer elektromagnetischen Welle (für Rotationen im Mikrowellenbereich) werden Übergänge zwischen Niveaus mit $J \rightarrow (J+1)$ stattfinden. Die Übergangsfrequenz in cm^{-1} ist dann

$$\bar{\nu}(J) = 2B_e(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Aus der Tabelle sieht man, dass die Rotationsenergien zweiatomiger Moleküle im Bereich von $(10^{-6} - 10^{-2}) \cdot J(J+1) \text{ eV}$ liegen, d.h. Wellenlängen von $10^{-5} - 10^{-1} \text{ m}$ also im Mikrowellenbereich.

Da die Rotationskonstante als einzige Abhängigkeit die vom Trägheitsmoment des Moleküls I hat, lassen sich mit Hilfe der Rotationsspektren die Trägheitsmomente von Molekülen sehr genau bestimmen.

Tabelle 2.1 Gleichgewichtsabstände, Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen für einige zweiatomige Moleküle [aus Demtröder].

Molekül	R_e/pm	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}
H ₂	74,16	60,8	4395
Li ₂	267,3	0,673	351
N ₂	109,4	2,010	2359
O ₂	120,7	1,446	1580
NO	115,1	1,705	1904
I ₂	266,6	0,037	214
ICl	232,1	0,114	384
HCl	127,4	10,59	2990

Bei der Behandlung der Intensitäten der Übergänge wird sich zeigen, dass nur Moleküle mit einem Dipol-

BEISPIEL 2.1 [aus Demtröder]

- Das H₂-Molekül hat die reduzierte Masse $M = 0,5 M_H = 8,35 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$ und den Gleichgewichtsabstand $R_e = 0,742 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow I = 4,60 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2$. Seine Rotationsenergien sind damit

$$E_{\text{rot}} = 1,2 \cdot 10^{-21} J(J+1) \text{ Joule} \\ \approx 7 \text{ meV} \cdot J(J+1),$$

und die Rotationskonstante B_e ist

$$B_e = 60,80 \text{ cm}^{-1}.$$

- Für das H³⁷Cl-Molekül ist $M = 0,97 \text{ AME} = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $R_e = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow$

$$E_{\text{rot}} = 2,1 \cdot 10^{-22} J(J+1) \text{ Joule} \\ = 1,31 \text{ meV} \cdot J(J+1),$$

$$B_e = 10,68 \text{ cm}^{-1}.$$

moment Strahlung auf Rotationsübergängen absorbieren können. Dabei gelten die gleichen Auswahlregeln wie beim Wasserstoffatom $\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$

Intensitäten Die Intensitäten der Rotationslinien werden durch

- das statistische Gewicht der beteiligten Zustände
- die thermische Besetzung der Niveaus
- die Auswahlregeln

bestimmt. Das statistische Gewicht der jeweiligen Zustände ist durch den Entartungsgrad gegeben. Wie auch schon beim Wasserstoffatom, gibt es zu jeder Quantenzahl J , $2J+1$ Wellenfunktionen mit der magnetischen Quantenzahl $M=J, J-1, \dots, -J$ wenn keine zusätzliche Wechselwirkung die Entartung aufhebt.

Die wichtigsten Auswahlregeln sind

– Nur polare Moleküle, das heißt Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment, haben ein spektroskopisch beobachtbares Rotationsspektrum.

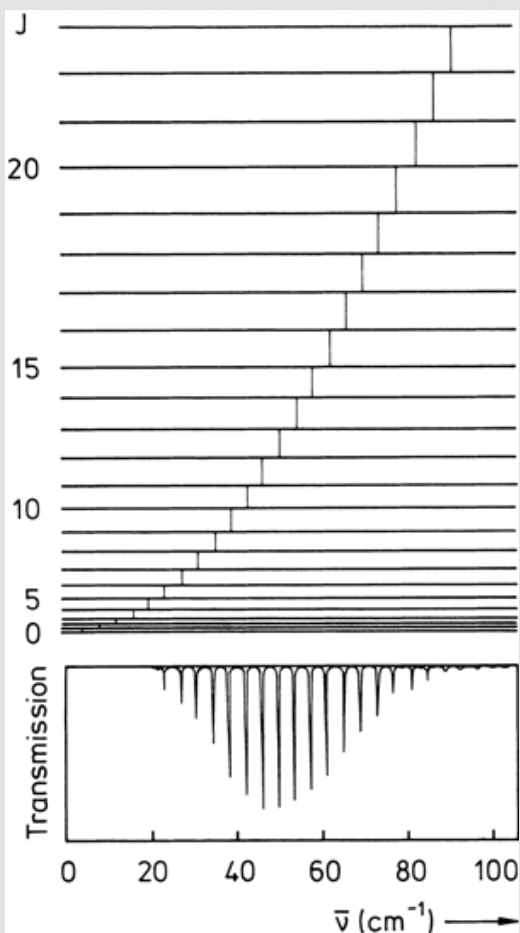
– Optisch erlaubt sind Übergänge mit $\Delta J = \pm 1$ d.h. Übergänge, bei denen sich der Drehimpuls des Moleküls um

$$\Delta |L|_{J \rightarrow J \pm 1} = \hbar |\sqrt{J(J+1)} - \sqrt{J \pm 1(J \pm 1 + 1)}|$$

ändert. Für große J ist diese Änderung näherungsweise \hbar . Diese Drehimpuls-Änderung entspricht dem Drehimpuls des Lichtquants, das bei Absorption aufgenommen und bei Emission abgegeben wird, so dass hierdurch der Drehimpuls-Erhaltungssatz erfüllt wird.

Zusätzlich ist noch die thermische Besetzung der Ausgangszustände bei der Temperatur T notwendig. Raumtemperatur entspricht einer Energie von $1/40$ eV oder 200 cm^{-1} und damit groß gegenüber B_e . Im thermischen Gleichgewicht sind deshalb viele Rotationsniveaus besetzt. Die Besetzungszahl N_J gegenüber dem Grundzustand N_0 ist dann

Abbildung 2.2 Rotationsspektrum eines zweiatomigen Moleküls [aus Haken & Wolf].

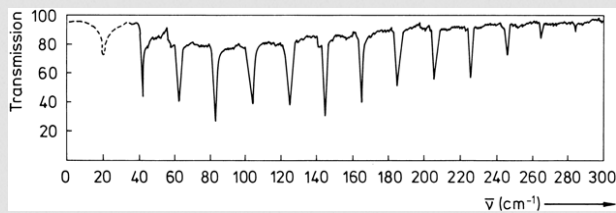


$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp(- (E_j - E_0)/kT) = (2J + 1) e^{-BhcJ(J+1)/kT}$$

Für kleine J wächst die Besetzung nahezu linear und durchläuft ein Maximum und fällt bei größeren J exponentiell ab. Durch Differentiation kann man zeigen, dass

$$J_{max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

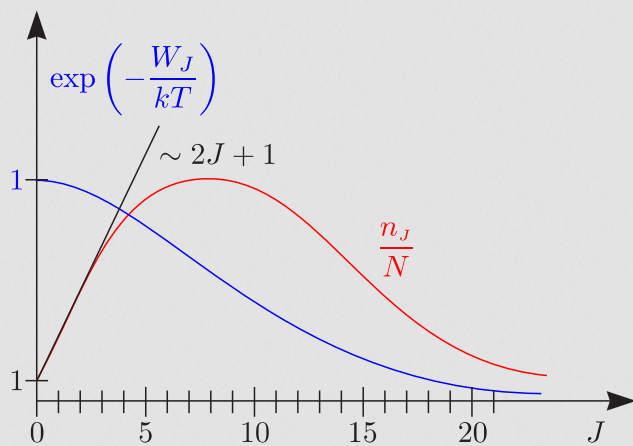
Abbildung 2.3 Rotationsspektrum von HCl in der Gasphase. Absorptionsspektrum. Die Minima der Transmission entsprechen Maxima der Absorption. [aus Haken & Wolf]



HINWEIS 2.2

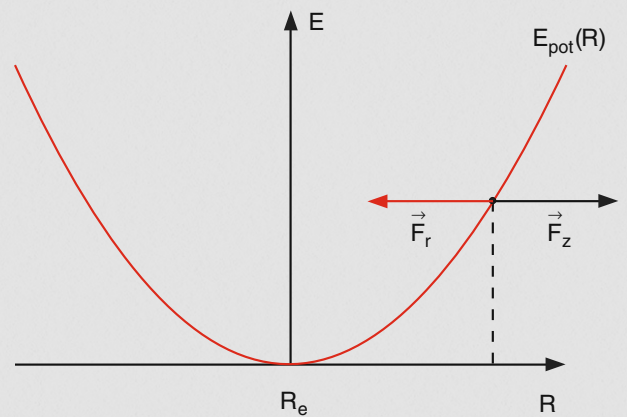
Homonukleare zweiatomige Moleküle haben kein reines Rotationsspektrum.

Abbildung 2.4



ENDE VORLESUNG 3

Abbildung 2.5 Zur Zentrifugalaufweitung [aus Demtröder]



Zentrifugalaufweitung Da die Bindung zwischen Atomen im Molekül nicht vollkommen starr ist, wird durch die Rotation der Kernabstand aufgeweitet.

Dadurch wächst das Trägheitsmoment und bei gleichem Drehimpuls wird die Rotationsenergie kleiner.

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

Herleitung Zentrifugalaufweitung

Zentripetalkraft

$$\vec{F}_z = -M\omega^2\vec{R}$$

lineare Rückstellkraft im Minimum

$$\vec{F}_r = -k(R - R_e)\hat{R}$$

$$F_z = F_r$$

über $J^2 = I^2\omega^2 = M^2R^4\omega^2$ follows

$$R - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR^3}$$

Man erhält also zusätzlich zur kinetischen Energie des Rotators die potentielle Energie des gespannten Feder $\frac{1}{2}k(R - R_e)^2$

$$R = R_e \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR_eR^3} \right) \approx R_e \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR_e^4} \right)$$

wegen

$$R^3 = (R_e + \Delta R)^3 = R_e^3 \left(1 + \frac{3\Delta R}{R_e} + \dots \right), \frac{\Delta R}{R_e} \ll 1$$

Die Gesamtenergie der Rotation besteht nur aus der

HINWEIS 2.3

Durch die Zentrifugalaufweitung wird die Bindungslänge größer und dadurch das Trägheitsmoment größer. Dadurch ist die Rotationsenergie bei gleichem Drehimpuls kleiner.

kinetischen Energie der Rotation und der potentiellen Energie die in der gespannten Feder steckt.

Abbildung 2.6 Änderung der Energiezustände beim Übergang vom starren zum nichtstarreren Rotator. [aus Haken & Wolf]

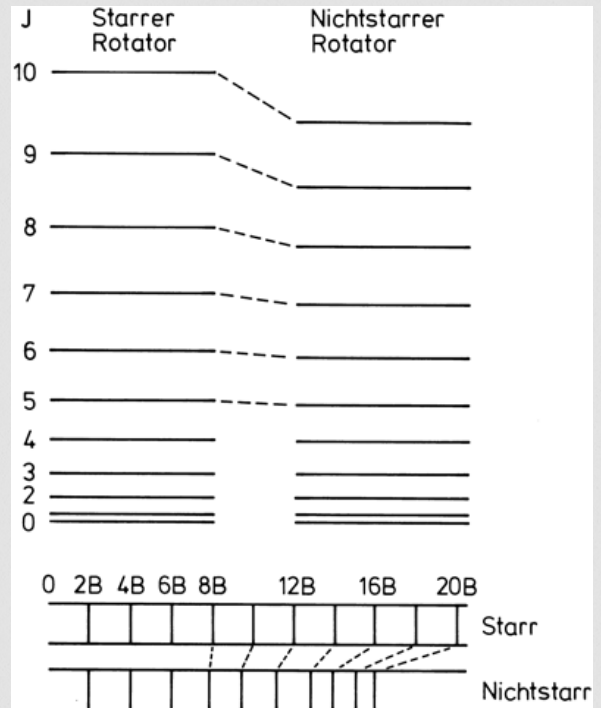


Tabelle 2.2 [aus Demtröder]

Tabelle 9.2. Vergleich experimenteller und berechneter Werte für Rotationslinien von HCl, in cm^{-1}

$J \rightarrow J+1$	experimentell	berechnet für		Rotator
		starr	nicht-starr	
0-1	20,79	20,79	20,79	(nach (9.24))
3-4	83,03	83,16	83,06	und (9.27)
6-7	145,03	145,53	144,98	mit $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$
9-10	206,38	207,90	206,30	und $4D = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$

In dieser Gleichung ist nun die Aufweitung der Bindung $\Delta R = (R - R_e)$ zu ersetzen. Dies geschieht wie in der Herleitung in der Box anbei.

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_e^6} + \dots \quad 0$$

In der spektroskopischen Notation ergibt sich damit

$$F_{rot}(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^2(J+1)^3 \pm \dots$$

mit den Rotationskonstanten

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2}$$

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k M^2 R_e^6}$$

$$H_e = \frac{3\hbar^5}{4\pi c k^2 M^3 R_e^{10}}$$

In der Rotationsspektroskopie werden heutzutage auch höhere Korrekturen noch aufgelöst.

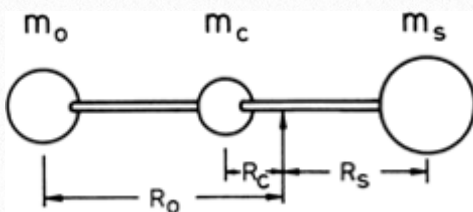
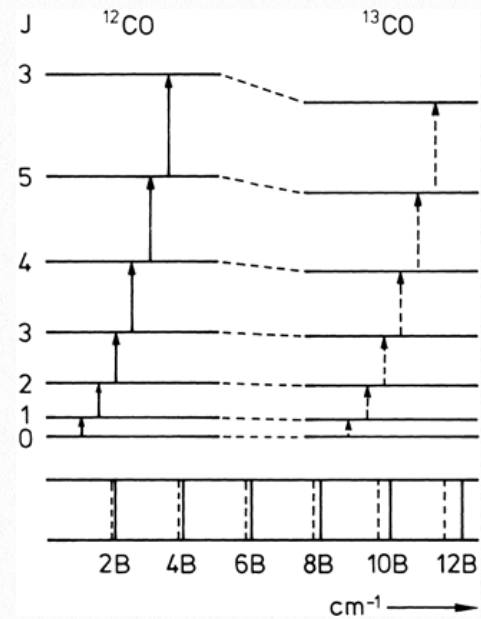


Abb. 9.7. Das Molekül Kohlenstoff-Oxysulfid, OCS, zur Definition der Bezeichnungen für die Massen und die Abstände der Atome O, C und S zum gemeinsamen Schwerpunkt

Detaillierte Analyse der Rotationsspektren

Isotopieeffekt Man kann aus Linienverschiebungen die Isotopenmassen bestimmen, wenn Moleküle mit verschiedenen Isotopen desselben Elementes untersucht werden. Aus den Linienintensitäten kann man die Isotopenhäufigkeiten bestimmen. Da die Rotationskonstante dem Trägheitsmoment umgekehrt proportional ist, haben nämlich Moleküle mit schwere-

	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$
B-c [GHz]	57,6	52,4
D-c [GHz]	183,6	151,4



ren Isotopen Rotationslinien mit geringerer Quantenenergie und kleinerem gegenseitigen Abstand.

Naturgemäß ist der Isotopie-Effekt beim Wasserstoff besonders groß. Die Rotationskonstante $2B_e$ für Wasserstoff, H_2 , beträgt $121,62\text{cm}^{-1}$. Für den schweren Wasserstoff, $^2\text{H}_2$, ergibt sich im Experiment $2B_e = 60,86\text{cm}^{-1}$, also ziemlich genau der halbe Wert wegen der doppelten Masse und dem doppelt so großen Trägheitsmoment. Übrigens folgt da-

raus auch, daß der Bindungsabstand im H₂-Molekül durch die schweren Isotope kaum geändert wird.

$$^{12}\text{CO } 2B = 3,842 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{13}\text{CO } 2B = 3,673 \text{ cm}^{-1}$$

Bestimmung von Bindungsabständen ist auch möglich für mehratomige Moleküle z.B. Kohlenstoffoxy-sulfid, OCS:

Wenn man wie besprochen die Rotationskonstante B eines linearen Moleküls mißt, so kann man daraus nur das Trägheitsmoment senkrecht zur Molekülachse, bestimmen, woraus sich nicht beide Bindungslängen vom zentralen C-Atom zu den Atomen O und S berechnen lassen.

Durch Messung mit zwei verschieden isotop substituierten Molekülen wie zum Beispiel CO³²S und CO³⁴S kann man jedoch die Bindungslängen CO und CS aus den Trägheitsmomenten bestimmen, wenn sich der Abstand CS mit der Änderung der isotopischen Zusammensetzung nicht ändert. Dies lässt sich folgendermaßen zeigen.

$$m_O R_O + m_C R_C = m_S R_S$$

$$I = m_O R_O^2 + m_C R_C^2 = m_S R_S^2$$

$$R_O = R_{CO} + R_C, R_S = R_{CS} - R_C$$

Diese beiden Gleichungen kombiniert man zu

$$MR_C = m_S R_{CS} - m_O R_{CO}$$

$$\text{mit } M = m_O + m_C + m_S$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann für das Trägheitsmoment

$$I = m_O R_{CO}^2 + m_S R_{CS}^2 - \frac{(m_O R_{CO} - m_S R_{CS})^2}{M}$$

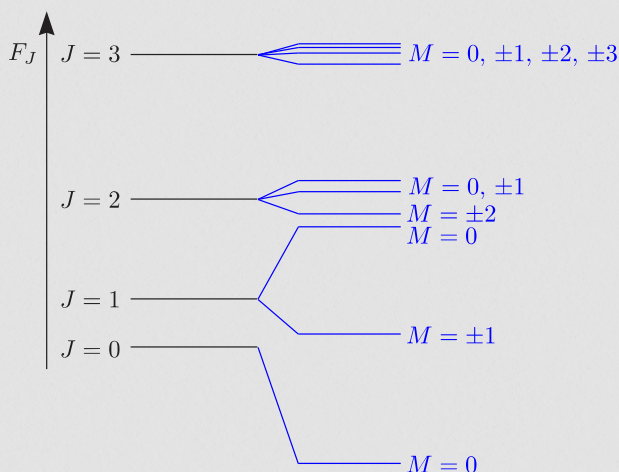
Wenn man ein Molekül mit einem anderen Isotop verwendet, ändert sich nun eine Masse und man erhält ein anderes Trägheitsmoment. Aus der Messung von zwei Trägheitsmomenten lassen sich dann die Abstände R_{CO} und R_{CS} bestimmen. Für diese erhält man 1.16 bzw. 1.56 Å.

Stark-Effekt Ein statisches elektrisches Feld führt zu einer Aufhebung der $(2J + 1)$ fachen Entartung der Rotationsniveaus, da die unterschiedlichen Zustände mit gleichem J, aber mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen M verschiedenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Ladungsdichte in bezug auf die Molekülachse und damit verschiedenen Polarisierungen durch ein elektrisches Feld entsprechen. Für 2-atomige Moleküle ergibt sich die Energieverschiebung zu

$$\Delta E_{J,M} = \frac{p^2 E^2}{2hcB} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

wobei jetzt die Richtung des E-Feldes die Vorzugsrichtung für M ist. Dabei ist p das elektrische Dipolmoment des Moleküls, E die elektrische Feldstärke.

Abbildung 2.7 Aufspaltung der Rotationsniveaus beim Stark-Effekt



Als Auswahlregel für optische Übergänge gilt ähnlich wie in der Atomphysik, daß es Übergänge mit $\Delta M = 0$, sogenannte π -Übergänge, und Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$, sogenannte σ -Übergänge gibt. Im übrigen gilt die Auswahlregel für elektrische Dipolstrahlung $\Delta J = \pm 1$. Die Aufspaltung ist sehr klein. Typisch sind Werte von $\Delta v/v$ zwischen 10^{-4} und 10^{-3} bei einer elektrischen Feldstärke von 10^3 V/cm.

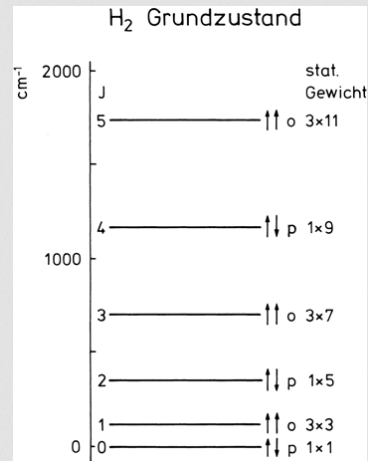
Anwendungen des Stark-Effekts in der Molekülphysik sind

- Bestimmung der Quantenzahl J aus dem Aufspaltungsbild einzelner Rotationslinien
- Bestimmung von Molekül-Dipolmomenten p aus der Größe der Aufspaltung bzw. der Termverschiebung im E-Feld
- Effekt-Modulation zur Erhöhung der Meßgenauigkeit beim Messen von Rotations-Absorptions-Spektren verwenden kann.

Kernspin-Rotations-Kopplung H_2 -Molekül, beiden Protonen sind Fermionen mit dem Spin $1/2$

- a) Kernspins stehen parallel $I = 1$ und Spinwellenfunktion ist symmetrisch bei Vertauschung der Protonen Ortho-Wasserstoff, o- H_2 .
- b) Kernspins antiparallel $I = 0$, Spin-Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung Para-Wasserstoff, p- H_2

Abbildung 2.8 [aus Haken Wolf]



Das statistische Gewicht beider Konfigurationen verhält sich wie 3:1, da es drei Einstellmöglichkeiten für $I = 1$ gibt.

Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls ist das Produkt aus Ortsfunktion (einschließlich Rotation) und Spinfunktion.

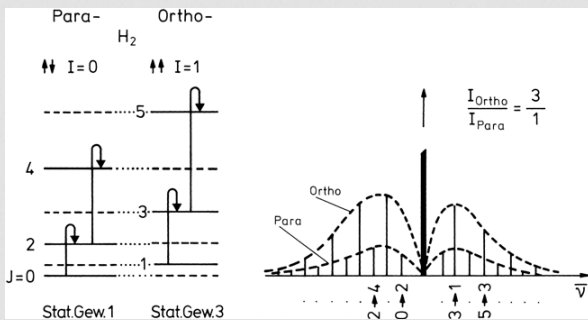
Tabelle 2.3 [aus Haken Wolf]

	I	M_I	Wellenfunktion	Charakter
o- H_2	1	1	↑↑	Triplett
		0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$	
		-1	↓↓	
p- H_2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$	Singulett

Vertauschung der Kerne bedeutet beim Hantelmolekül ein Umdrehen der Hantel, also eine Inversion im Ortsraum. Dabei ändern die Rotationseigenfunktionen (vgl. Abschn. 11.1) für $J = 1,3,5,\dots$ ihr Vorzeichen

chen, sie haben **negative Parität**, sind **antisymmetrisch** gegen Vertauschung. Die Rotationsfunktionen mit $J = 0, 2, 4, \dots$ bleiben unverändert, ihre **Parität ist positiv**, sie sind **symmetrisch**.

Abbildung 2.9 [aus Haken Wolf]



Der **Para-Wasserstoff** mit $I = 0$ und negativer Parität der Spinfunktion muss demgegenüber Rotationsfunktionen mit $J = 0, 2, 4 \dots$ besitzen, damit insgesamt als Produkt sich für die Gesamt-Wellenfunktion negative Parität ergibt. Zwischen diesen beiden Wasserstoff-Sorten, die sich übrigens auch makroskopisch voneinander trennen lassen, gilt ein ziemlich strenges Übergangsverbot. Es sind nur Übergänge innerhalb des Termsystems mit geradem J und innerhalb des Termsystems mit ungeradem J möglich, wenn die Kerne streng entkoppelt sind. Die schwache Kopplung zwischen Kernspins und Elektronenhülle ermöglicht jedoch mit sehr kleiner Übergangswahrscheinlichkeit Übergänge zwischen den beiden Systemen.

Tabelle 2.4

$I_{sym} = 1$ Triplett ($\uparrow\uparrow$)	$I_{anti} = 0$ Singulett ($\uparrow\downarrow$)
Rotationszustand antisymmetrisch	Rotationszustand symmetrisch
$J_{sym} = 1, 3, 5, \dots$	$J_{anti} = 0, 2, 4, \dots$
3-faches Gewicht	1-faches Gewicht
$3 \times (2J + 1)$	$1 \times (2J + 1)$
„Ortho-Wasserstoff“	„Para-Wasserstoff“
Tiefster zulässiger Rotationszustand $J = 1$	Keine $J = 0 \leftrightarrow J = 1$ -Anregung!
$\left(121,6 \frac{1}{\text{cm}} \triangleq 175 \text{ K}\right)$	

Bei tiefsten Temperaturen ist nur p-H₂ stabil, o-H₂ ist wegen $J = 1$, d. h. weil ein Rotationsquant angeregt ist, metastabil. Die spontane Umwandlung von o-H₂ in p-H₂ durch Umlappen eines Kernspins erfolgt extrem langsam, in Jahren. Man kann den Prozeß durch paramagnetische Beimischungen oder andere Katalysatoren beschleunigen und so bei tiefen Temperaturen reinen p-H₂ herstellen. Dieser bleibt auch beim Aufwärmen und beim Verdampfen als p-H₂ für einige Zeit erhalten.

Die Gesamtparität ergibt sich als Produkt der Paritäten der am Gesamtsystem beteiligten Funktionen. Für Teilchen mit halbzahligen Spin muss sie negativ sein. Zu **o-H₂**, also Wasserstoff-Molekülen mit $I = 1$, und damit positiver Parität der Spinfunktion, gehören also Rotationszustände mit negativer Parität, das heißt $J = 1, 3, 5 \dots$ mit dem **statistischen Gewicht 3**, wenn die restliche Ortsfunktion positive Parität hat, wie dies im Grundzustand von H₂ verwirklicht ist.

Rotation mehratomiger Moleküle

Zweiatomige und lineare Moleküle haben nur Rotationen durch eine Achse senkrecht zur Molekülachse. Für nichtlineare Moleküle entstehen mehr Möglichkeiten für die Rotation.

Ausgedehnte Körper drehen sich um freie Achsen durch den Schwerpunkt wobei ohne Krafteinwirkung der Drehimpuls konstant ist.

Mit der Winkelgeschwindigkeit im Hauptachsensystem $\omega = \{\omega_a, \omega_b, \omega_c\}$ und den Hauptachsen des Trägheitstensors I_a, I_b, I_c ist der Drehimpuls

$$J = \{\omega_a I_a, \omega_b I_b, \omega_c I_c\}$$

und die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{1}{2}(\omega_a^2 I_a + \omega_b^2 I_b + \omega_c^2 I_c) = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Der Trägheitstensor wird wie in der Mechanik behandelt durch einen Trägheitsellipsoiden repräsentiert.

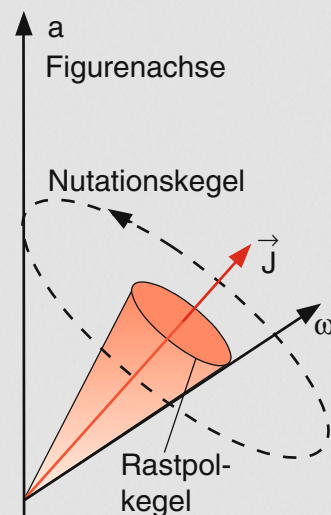
HINWEIS 2.4

Da die Hauptträgheitsachsen bei der Rotation des Moleküls im Allgemeinen ihre Richtung im Raum ändern, sind auch die Komponenten J_a, J_b, J_c zeitlich veränderlich, obwohl der Gesamtdrehimpuls J nach Betrag und Richtung zeitlich konstant bleibt.

Der symmetrische Kreisel Symmetrische Kreisel sind Objekte mit einer Symmetrieachse. D.h. der Trägheitsellipsoid ist dann rotationssymmetrisch.

Dreht sich solch ein Kreisel um eine freie Achse durch den Schwerpunkt, dann präzidiert die Kreisel-symmetrieachse auf dem Nutationskegel um die Drehimpulsachse (siehe Abbildung).

Abbildung 2.10 Rotation eines symmetrischen Kreisels [aus Demtröder]



Ist die Symmetrieachse durch den Index a gegeben und $I_a \neq I_b = I_c$ dann ist die klassische Rotationsenergie zu

$$E_{rot} = \frac{J^2}{2I_b} + J_a^2 \left(\frac{1}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} \right)$$

gegeben. Da in der Quantenmechanik der Gesamtdrehimpuls und eine Komponente des Drehimpulses gleichzeitig beliebig genau bestimmbar sind, können wir

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

$$\langle J_a \rangle = K \hbar$$

Letzteres ist die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse. Die Quantenzahl K kann wie bereits für das Wasserstoffatom die Werte $-J \leq K \leq J$ also $2J + 1$ Werte annehmen.

Damit ergeben sich dann die Energiezustände des symmetrischen Kreisel zu

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2\hbar^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right)$$

Mit Hilfe zweier Rotationskonstanten

$$A = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_a} \quad \text{und} \quad B = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_b}$$

lassen sich jetzt die Rotationswerte

$$F = B \cdot J(J+1) + (A - B)K^2$$

Den Kreisel mit $A > B$ ($I_a < I_{b,c}$) nennt man einen prolaten Kreisel, während $A < B$ ($I_a > I_{b,c}$) einen oblaten Kreisel definiert.

- es gilt $J \geq K$, d.h. Rotationsleitern beginnen dementsprechend
- Energie hängt von K^2 ab, d.h. $K = \pm 1$ ist entartet für $K > 0$

Abbildung 2.12 Methyljodid und Chloroform als Beispiel für symmetrische Kreisel [aus Wikipedia]

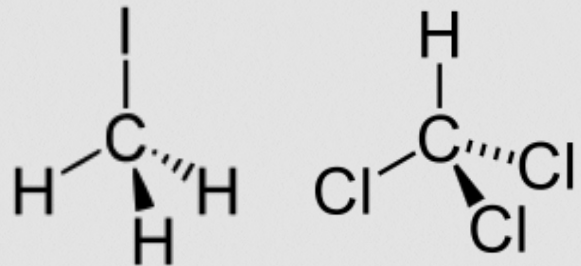
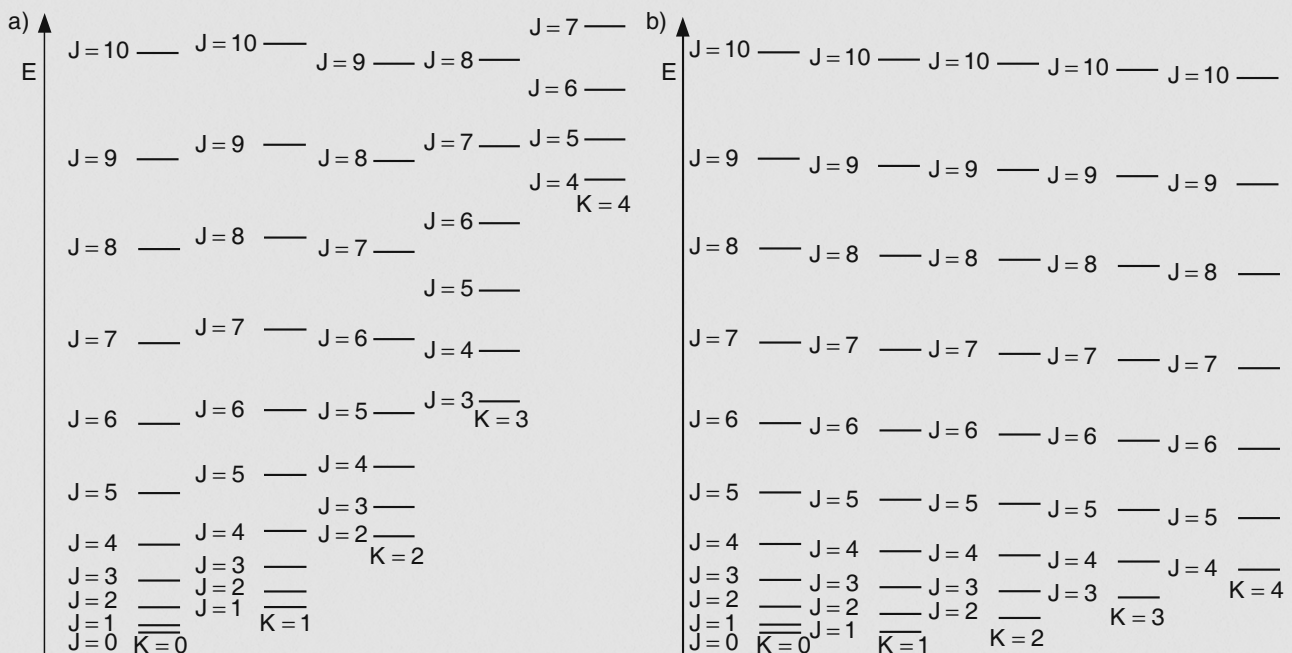


Abbildung 2.11 Energiezustände eines symmetrischen prolaten (a) und eines oblaten (b) Kreisels [aus Demtröder]



Für die Besetzungsdichte im thermischen Gleichgewicht gilt jetzt

$$N(J, K) = \frac{N}{Z} 2(2J + 1) e^{-E_{rot}/k_B T}$$

mit

$$N = \sum N(J, K) \quad \text{und} \quad Z = \sum_{J, K} (2J + 1) e^{-E_{rot}/k_B T}.$$

Dabei kommt das $(2J + 1)$ von den verschiedenen Drehimpulswellenfunktionen selbst und der Vorfaktor 2 von der 2-fachen Entartung durch das $\pm K$.

Asymmetrische Kreisel Die meisten mehratomigen Moleküle haben 3 verschiedene Trägheitsmomente. Es gibt keine Symmetrie und auch keine Vorzugsrichtung für die Projektion von J . Eine detaillierte Beschreibung asymmetrischer Kreisel findet sich im Haken Wolf.