

7 Rotation zweikerniger Molekeln

ENERGIE-EIGENWERTE UND -EIGENFUNKTIONEN

Für manche Fragestellungen kann man sich Molekeln wie H_2 , N_2 , O_2 oder CO als eine Art Hantel vorstellen: zwei Massen m_1 und m_2 befinden sich in einem *festen* Abstand r_e . Ein solches System nennt man einen **starren Rotator**. Rotiert eine solche Hantel in der (x, y) -Ebene (Abb. 37), so ist ihre Rotationsenergie proportional zum Quadrat der z -Komponente des Drehimpulses,

$$E^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} L_z^2.$$

I ist das Trägheitsmoment der Molekel; es ist gegeben durch $I := \mu r_e^2$, wobei $\mu := \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse der Molekel bezeichnet. Die Situation ist die gleiche wie im vergangenen Kapitel, nur daß anstelle der Masse eines einzigen Teilchens jetzt die reduzierte Masse μ der beiden Kerne getreten ist. Wir hatten gesehen, daß die Energie-Eigenwerte gegeben sind durch

$$E_M = \frac{\hbar^2 M^2}{2\mu r_e^2} \quad \text{mit } M = 0, 1, 2, \dots \quad (53)$$

d. h. daß die Rotationsenergie proportional zu M^2 ist.

Was ändert sich nun, wenn die Drehachse nicht mehr feststeht, sondern sich beliebig in Raum orientieren kann? Unabhängig von der augenblicklichen Lage der Drehachse ist die Rotationsenergie wie zuvor durch das Quadrat der Länge des Drehimpulsvektors \mathbf{L} gegeben:

$$E^{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu r_e^2} |\mathbf{L}|^2 = \frac{1}{2\mu r_e^2} (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2).$$

Aus $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ folgt für die Komponenten des Drehimpulsvektors und für die entsprechenden Operatoren

$$\begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y & \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= z p_x - x p_z & \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= x p_y - y p_x & \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

Die drei Drehimpulsoperatoren \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z *vertauschen untereinander nicht*, so daß die Komponenten des Drehimpulsvektors in der Regel nicht alle zugleich einen Wert haben können – eine

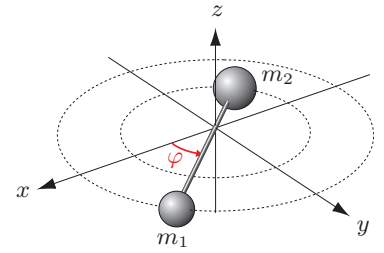


Abbildung 37: In der (x, y) -Ebene rotierende zweikernige Molekel

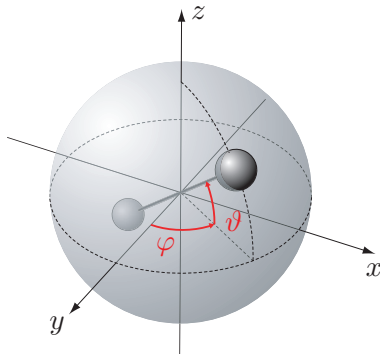


Abbildung 38: Kugelkoordinaten zur Beschreibung der Orientierung einer frei rotierenden zweikernigen Molekel

merkwürdige Situation! Glücklicherweise vertauscht aber das Betragsquadrat des Drehimpulses

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

mit \hat{L}_x , \hat{L}_y oder \hat{L}_z , so daß wenigstens der Betrag des Drehimpulses und *eine* beliebige Richtungskomponente zugleich bestimmt sein können. Für die Rechnung empfiehlt es sich, die Orientierung der Molekel mit Kugelkoordinaten zu beschreiben (Abb. 38):

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & 0 \leq \varphi < 2\pi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & 0 \leq \vartheta \leq \pi \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned}$$

In Kugelkoordinaten hängen die Wellenfunktionen nur von ϑ und φ ab, da r hier fest ist (Hantel!). Die *gemeinsamen Eigenfunktionen* von \hat{L}_z und $\hat{\mathbf{L}}^2$ heißen **Kugelflächenfunktionen** und werden mit $Y_{J,M_J}(\vartheta, \varphi)$ bezeichnet. Sie sind von der Form

$$Y_{J,M_J}(\vartheta, \varphi) = \text{const } P_J^{|M_J|}(\cos \vartheta) e^{iM_J\varphi},$$

wobei die $P_J^{|M_J|}$ reellwertige Funktionen sind (sogenannte *assoziierte Legendre-Polynome*), die in mathematischen Formelsammlungen nachgeschlagen werden können.

Für J sind die Werte $0, 1, 2, \dots$ möglich, und für gegebenes J kann M_J die folgenden $2J + 1$ Werte annehmen:

$$\underbrace{-J, -J+1, \dots, 2, 1, 0}_{J \text{ verschiedene Werte}}, \underbrace{1, 2, \dots, J-1, J}_{J \text{ verschiedene Werte}}.$$

Wie man auf Abb. 39 und 40 (nächste Seite) sieht, beschreiben Kugelfunktionen eine Art stehender Wellen auf einer Kugeloberfläche (man beachte die Analogie mit dem Teilchen im Kasten, bei dem ja auch stehende Wellen vorkommen). In der Tat spielen Kugelflächenfunktionen nicht nur in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle, sondern auch z. B. bei der mathematischen Beschreibung der Schwingungsarten eines elastischen Gummiballs oder der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen bei einem Radiosender.

Die *Eigenwerte* von \hat{L}_z und $\hat{\mathbf{L}}^2$ ergeben sich aus

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{J,M_J} &= \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M_J} & J &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_{J,M_J} &= \hbar M_J Y_{J,M_J} & M_J &= -J, \dots, J. \end{aligned} \tag{54}$$

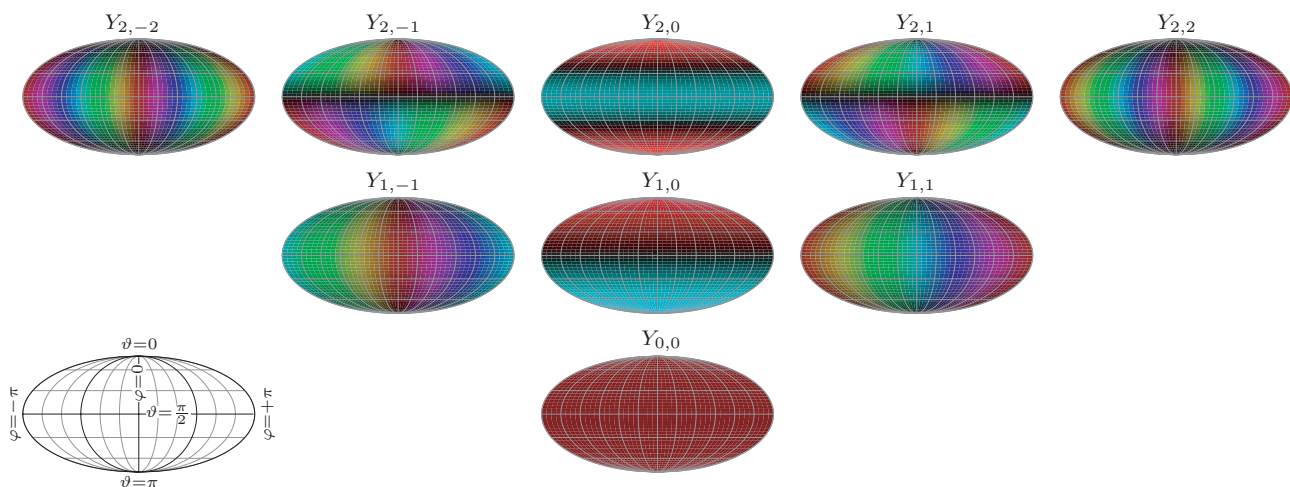


Abbildung 39: Kugelfunktionen Y_{J,M_J} für $J = 0, 1, 2$. Die Kugeloberfläche wird mit Hilfe der auch bei Weltkarten verwendeten „Mollweide-Projektion“ (unten links) auf einer Ebene dargestellt. Die verwendete Farbskala entspricht der von Abb. 11.

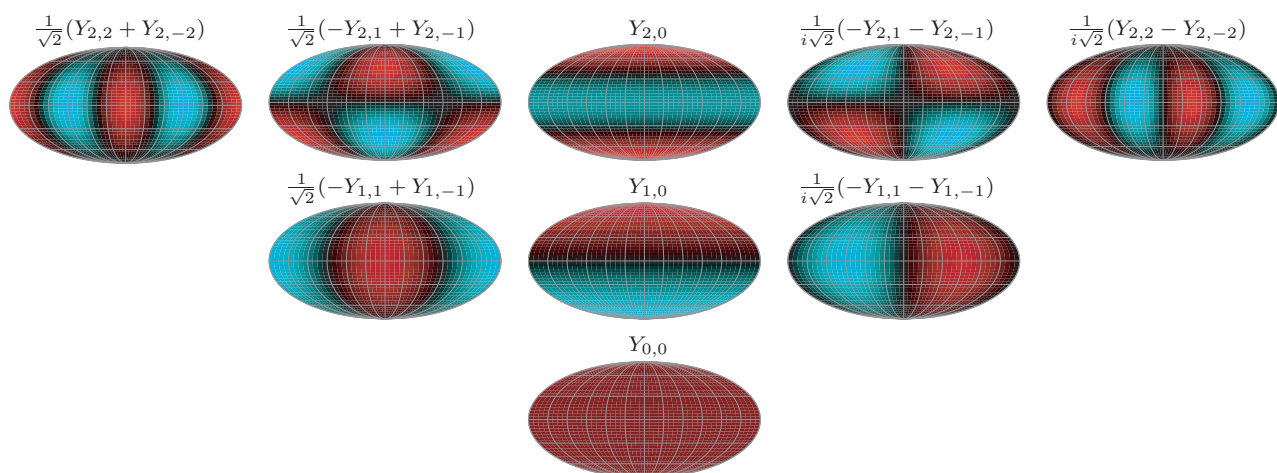


Abbildung 40: Wie bei den Energie-Eigenfunktionen des Teilchens auf einem Ring kann man auch bei Kugelflächenfunktionen durch geeignete Linearkombination von Y_{J,M_J} und $Y_{J,-M_J}$ reelle Funktionen von (ϑ, φ) konstruieren. Diese Funktionen sind hier skizziert. Die verwendete Farbskala entspricht der von Abb.11. Dort, wo die Kugeloberfläche rot eingefärbt ist, ist der Funktionswert positiv; in den blau eingefärbten Bereichen ist er negativ. Auf den schwarzen „Knotenlinien“ sind die Kugelfunktionen gleich Null.

Die Kugelflächenfunktionen bestimmen also die „Länge“ und eine Komponente, die z -Komponente, des Drehimpulsvektors. Letztere kann offensichtlich nur eine diskrete Anzahl von Werten annehmen: $L_z = M_J \hbar$, wobei es für gegebenes J genau $2J + 1$ verschiedene Werte für M_J gibt. Diese sogenannte **Drehimpulsquantisierung** ist auf Abb. 41 auf der nächsten Seite skizziert.

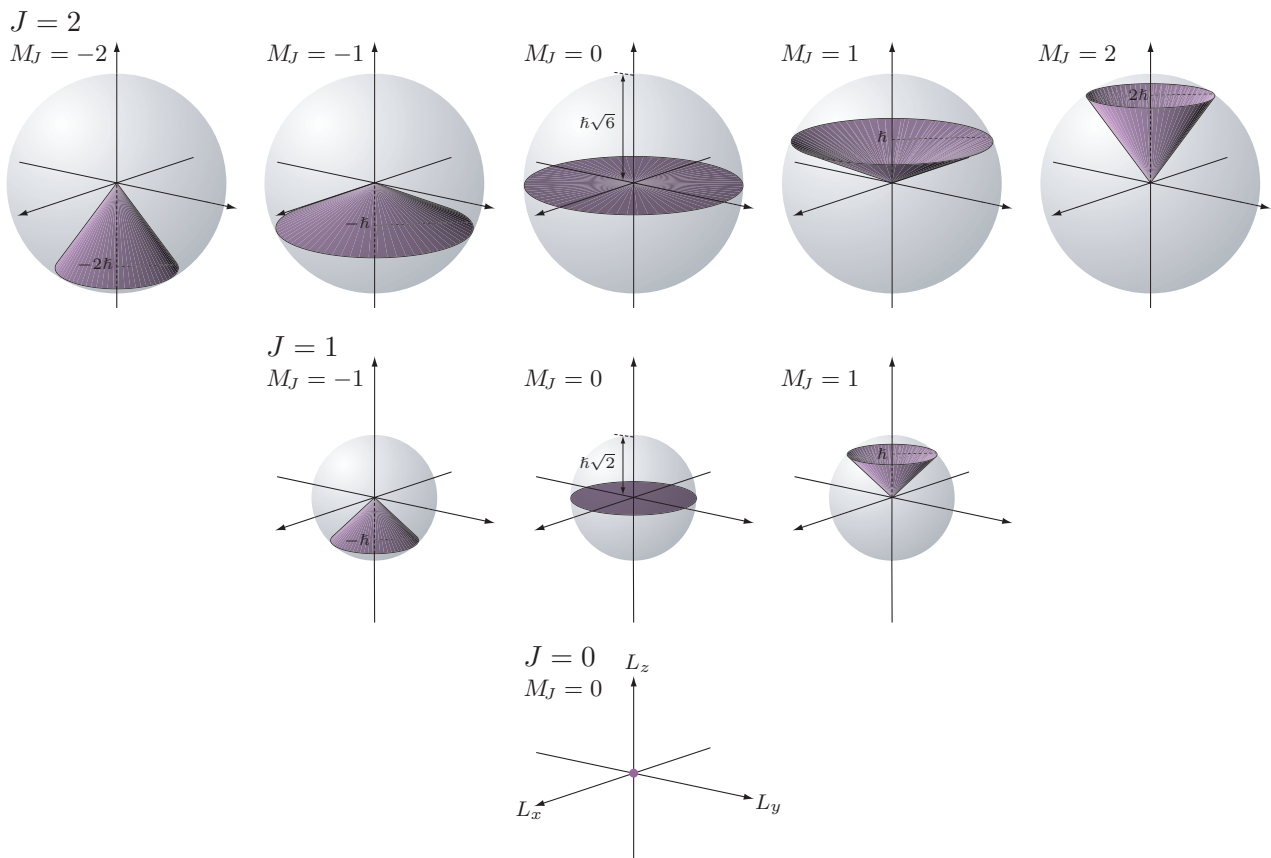


Abbildung 41: Ist ein starrer Rotator in einem Eigenzustand von \hat{L}^2 und von \hat{L}_z , so haben die Komponenten L_x und L_y keinen definierten Wert. Dieser Sachverhalt wird oft dadurch graphisch dargestellt, indem man wie hier anstelle eines Drehimpulsvektors eine Kegeloberfläche zeichnet.

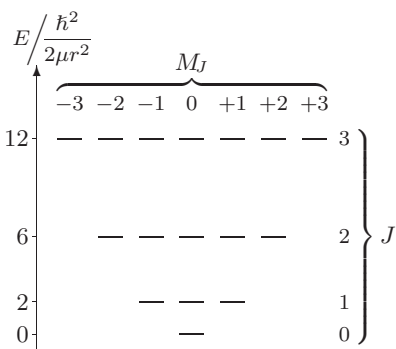


Abbildung 42: Rotations-Energie-niveaus einer starren zweikernigen Molekel mit den zugehörigen Werten von J und M_J

Somit haben wir auch die möglichen Rotationsenergien einer zweikernigen Molekel:

$$E_J^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1). \quad (55)$$

Dabei sind die höheren Niveaus der Rotation sehr stark entartet (Abb. 42). Aus praktischen Gründen führt man die folgendermaßen definierte **Rotationskonstante** einer Molekel ein

$$B := \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad [B] = \text{cm}^{-1}. \quad (56)$$

Die Rotationsenergie-Eigenwerte in cm^{-1} vereinfachen sich so zu

$$\frac{E_J^{\text{rot}}}{hc} = B J(J+1). \quad (57)$$

ROTATIONSSPEKTREN ZWEIKERNIGER MOLEKELN

Für Dipolübergänge zwischen den rotatorischen Energieniveaux einer zweikernigen Molekel gibt es folgende Auswahlregeln:

- Die Molekel muß ein permanentes Dipolmoment haben.
- $\Delta J := J' - J'' = \pm 1$.
- $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Die dritte Auswahlregel $\Delta M_J = 0, \pm 1$ spielt nur eine Rolle, wenn Zustände mit verschiedenem M_J verschiedene Energien haben, d. h. wenn ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld vorhanden ist.

Da die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Energie-Eigenwerten gegeben ist durch

$$\frac{E_J^{\text{rot}} - E_{J-1}^{\text{rot}}}{hc} = 2BJ,$$

besteht das Rotationsspektrum aus äquidistanten Linien (siehe Abb. 43). Abb. 44 zeigt als Beispiel das gemessene Rotationsspektrum von Kohlenmonoxid. Um Verwechslungen mit Rotations-Vibrationspektren zu vermeiden, welche weiter unten behandelt werden, nennt man solche Spektren auch *reine* Rotationsspektren.

ROTATIONS-VIBRATIONS-SPEKTREN ZWEIKERNIGER MOLEKELN

Wie z. B. auch aus Abb. 44 hervorgeht, sind Rotationskonstanten von der Größenordnung einiger weniger cm^{-1} und daher klein gegen die üblichen Werte von Vibrationsfrequenzen (ca. tausend cm^{-1}). Die Rotationsenergien liegen daher viel dichter beieinander als die Vibrationsenergien. Unter diesen Bedingungen sind Vibration und Rotation in guter Näherung voneinander unabhängig, d. h. es gilt

$$E = E^{\text{trans}} + E_v^{\text{vib}} + E_J^{\text{rot}},$$

mit $E_J^{\text{rot}} = hcB J(J+1)$ und (falls die potentielle Energie quadratisch von der Auslenkung der „Feder“ von der Gleichgewichtslage abhängt) $E_v^{\text{vib}} = hc\tilde{\nu}^{\text{vib}}(v + \frac{1}{2})$.

Bemerkung: Wechselwirkungen zwischen Vibration und Rotation. Man vernachlässigt auf diese Weise die folgenden beiden Effekte: (a) In einer rasch rotierenden Molekel streben die Atome wegen der *Zentrifugalkraft* auseinander, so daß die Bindung etwas gedehnt wird. Bei hohen Rotationsenergien nimmt also das Trägheitsmoment zu und die Energieniveaux rücken näher zusammen. (b) Die *Corioliskraft* bewirkt, daß die Molekel schneller rotiert, wenn die Bindung zusammengestaucht ist und langsamer rotiert, wenn die Bindung auseinandergezogen ist.

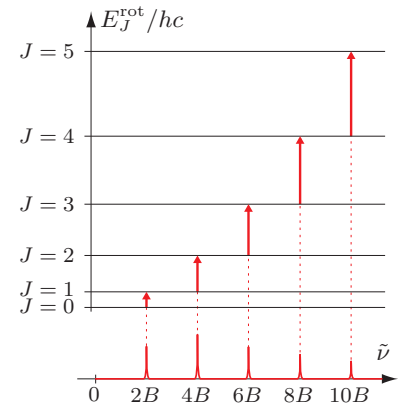


Abbildung 43: Zur Struktur des Rotationsspektrums einer zweikernigen Molekel

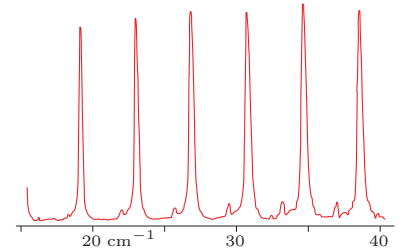


Abbildung 44: Ein Ausschnitt aus dem Rotationsspektrum von Kohlenmonoxid

Wie aus Abb. 45 ersichtlich ist, besteht das Vibrationspektrum einer zweikernigen Molekel somit nicht aus einer einzigen Linie, sondern aus einer Reihe nahe beieinanderliegender Linien. Sie kommen durch Übergänge zwischen Rotationsniveaux zustande, die zu verschiedenen Vibrationsniveaux gehören. Ist die Auflösung des Spektrometers hoch genug, so sieht man bei den Vibrationsübergängen auf diese Weise eine **Rotationsfeinstruktur** (Abb. 46).

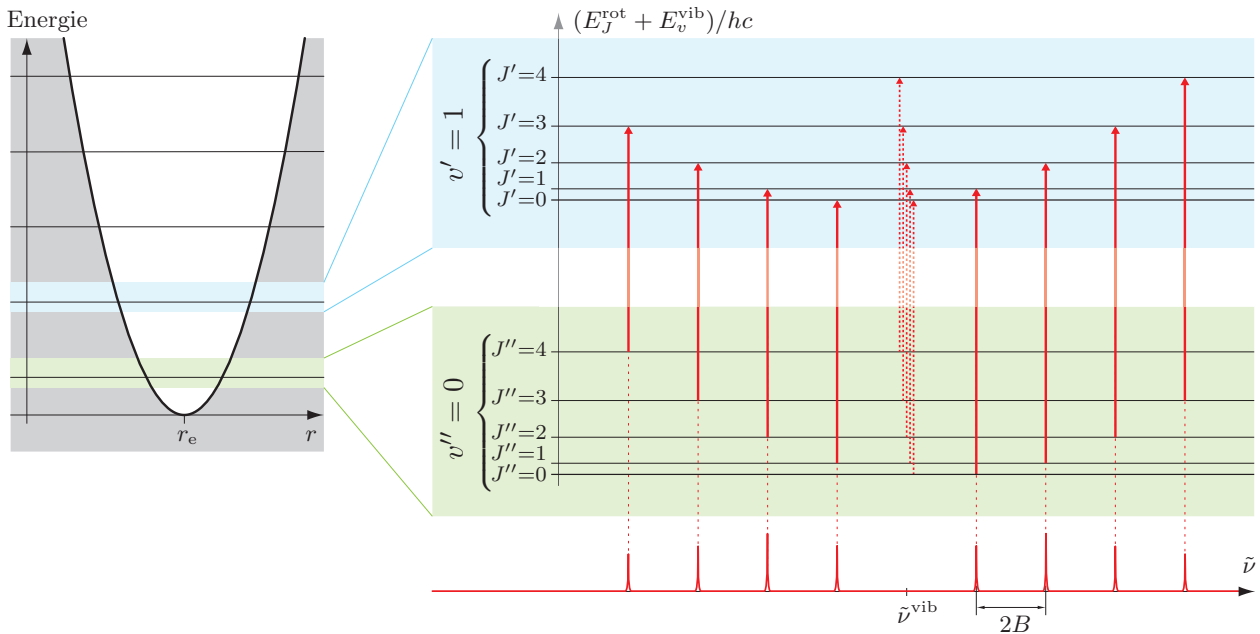


Abbildung 45: Zur Struktur eines Rotations-Vibrations-Spektrums, hier für den Vibrationsübergang $v'=0 \rightarrow v''=1$. Die gestrichelten Übergänge sind wegen der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ Dipol-verboden.

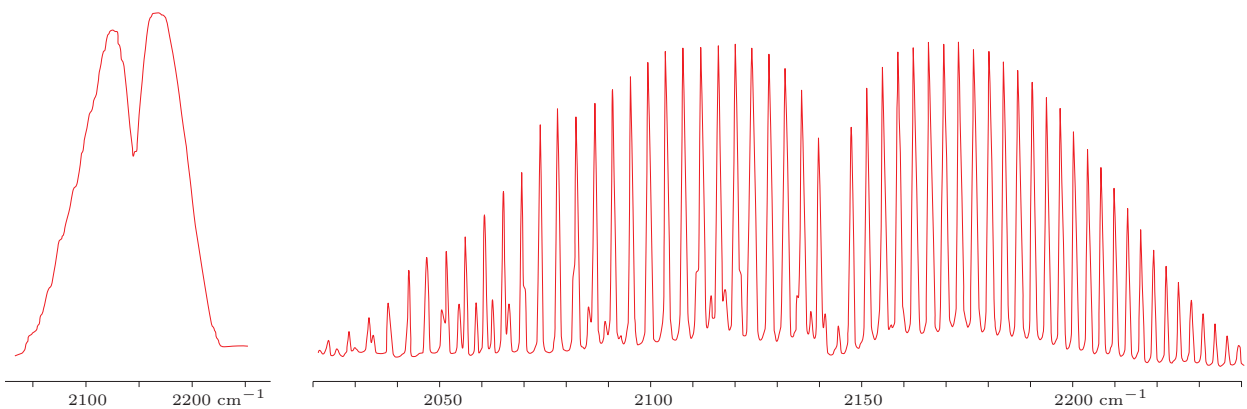


Abbildung 46: Spektrum des Vibrationsübergangs $v'=0 \rightarrow v''=1$ von Kohlenmonoxid bei niedriger Auflösung (*links*) und bei hoher Auflösung (*rechts*)