

# Übergänge

## 6.2.2 Molekulrotation

Klass.:  $E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\Theta}$$

Trägheitsmoment

Bsp zweiatomiges starres Molekül  
"starrer Rotator"

$$\Theta = m r^2 = M_T R^2$$

Abstand der Kerne  $R_0$   
reduz. Kernmasse

Im Kap 4.2.1 hatten wir gesehen, dass der Drehimpuls quantisiert ist

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

in Molekülphysik  $\gamma$

(nicht der Bahndrehimpuls / Gesamtdrehimp. der Elektronen)

$$E_{\text{rot}} = \frac{\gamma(\gamma+1) \hbar^2}{2\Theta} = \frac{\gamma(\gamma+1) \hbar^2}{2M_T R_0^2} \quad | \quad \gamma = 0, 1, 2, \dots$$

$$=: \gamma(\gamma+1) E_0 \quad \text{Rotationsenergie des Moleküls}$$

## 6.2.2-1 Optische Übergänge

Typ. Frequenzbereich  $10^{10} - 10^{12}$  Hz  
 $\hat{=}$   $0,1 - 1$  meV

Auswahlregeln:

Kann formal über den Wigneranteil (vgl. 6.2.1.2) diskutiert werden.

Ambrank's Argument (rechts od. links -)

Zirkular Polarisiertes Licht entspricht Photonen mit Spin  $\pm \hbar$ .

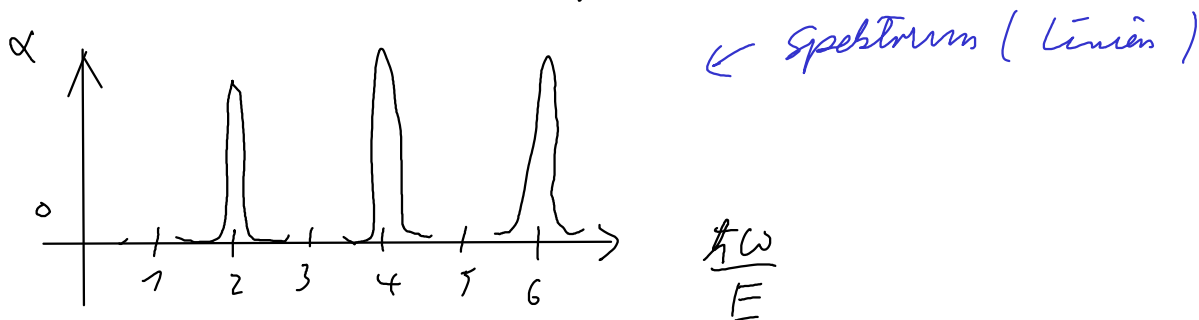
$$\text{Drehimpulsübertragung} \Rightarrow \underline{\Delta J = \pm 1}$$

Beim starren Rotator sind Dipolübergänge nur zw. benachbarten Rotationsniveaus möglich

Energiedifferenz

$$E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) \\ = E_0 ( \underline{(J+1)(J+2)} - \underline{J(J+1)} ) = 2E_0 (J+1)$$

äquidistante Übergangsenergien



Bei komplizierteren Molekülen kommen die i.A. verschiedenen Trägheitsmomente ins Spiel.

In der Gasphase treten die Rotationspeaks auf (wenn das Gas kalt genug ist),

in Flüssigkeiten oder in Polymeren aber nicht.

("Dämpfung" der Rotation)

## 6.3 Molekülsymmetrien und Gruppentheorie

Punktoperationen wie

- Drehung um Achse
- Spiegelung an Ebene
- Drehspiegelung
- Inversion

können Moleküle in sich selbst überführen.

Diese Operationen können durch Matrizen dargestellt werden.

Die Gesamtheit der Punktoperationen bilden eine Gruppe, die dem Molekül zugehörige Punktgruppe.

### Darstellung durch Matrizen

Drehung um  $\varphi$       $\varphi = \frac{2\pi}{n}$       $n \in \mathbb{N}$

$n$  Zähligkeit der Drehung

Bezeichnung der Symmetrieeoperation

$C_n$

Bsp: Drehung um z-Achse

$$M_{C_n} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\varphi > 0$  Drehung im

Uhrzeigersinn

(Math. negativ,  
passive Drehung)

Spiegelung: z.B. yz - Ebene

Bezeichnung der Operation      $\sigma_{yz}$

$$M_{\sigma_{yz}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

## Inversion

Berechnung der Symmetrioperation:  $i$  (Klein)

$$M_i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -\mathbb{1} = -I \quad \text{Identität}$$

## Identität

Berechnung:  $I$

$$M_I = \mathbb{1}$$

## Gruppenigenschaften:

Axiome: 1) Das Produkt 2 bel. Gruppenelemente  
muss wieder in der Gruppe liegen.

2) Assoziativgesetz

3)  $\exists$  Einselement, Identität

4) Zu jedem Gruppenelement muss ein Inverses  
existieren

$(M, \cdot)$	$a, b, c \in M$
	1) $a \cdot b = d, d \in M$
	2) $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$
	3) $\exists e \in M: e \cdot a = a \cdot e = a$
	4) $\exists a^{-1} \in M: a \cdot a^{-1} = e$

Bem. Ordnet man jeder Symmetrioperation die Zahl 1  
zu ( $1 \times 1$ -Operation), erhält man eine treue  
Darstellung der Punktgruppe.

Def. Ordnung der Gruppe = Anzahl der  
Symmetrioperationen.



⇒ Energiegemischt  $E$  mit dem Namen der irreduziblen Darstellung kennzeichnen.

Was ist das?

(müde mal)