

5. Rotationsbewegung

Hamiltonoperator des isolierten Moleküls

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\underline{x}_n} + V(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$$

Rotation des Koordinatensystems

$$\tilde{\underline{x}}_n = \underline{\underline{R}} \underline{x}_n, \quad \underline{\underline{R}}^T = \underline{\underline{R}}^{-1}, \quad \det(\underline{\underline{R}}) = 1$$

Potential rotationsinvariant:

$$V(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = V(\underline{\underline{R}} \underline{x}_1, \underline{\underline{R}} \underline{x}_2, \dots, \underline{\underline{R}} \underline{x}_N)$$

Hamiltonoperator rotationsinvariant:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\tilde{\underline{x}}_n} + V(\tilde{\underline{x}}_1, \tilde{\underline{x}}_2, \dots, \tilde{\underline{x}}_N)$$

Bestimmung der infinitesimalen Erzeugenden

Einfachster Fall:

zweiatomiges Molekül mit Relativkoordinate x

Infinitesimaler Erzeugender der
Rotation um die z -Achse

Beschreibung in Polarkoordinaten r, ϑ, φ :
 $\psi(r, \vartheta, \varphi)$

Drehung um $\Delta\varphi$ um die z -Achse:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow \psi(\tilde{r}, \tilde{\vartheta}, \tilde{\varphi}) = \psi(r, \vartheta, \varphi + \Delta\varphi)$$

$$\psi(\tilde{r}, \tilde{\vartheta}, \tilde{\varphi}) = \psi(r, \vartheta, \varphi) + \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \vartheta, \varphi) + \dots$$

$$= \left(1 + \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \psi(r, \vartheta, \varphi) + \dots$$

$$= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \Delta\varphi \hat{J}_z\right) \psi(r, \vartheta, \varphi) + \dots$$

↑

infinitesimaler
Erzeugende

N-atomiges Molekül mit Koordinaten \underline{x}_N

Übergang zu Polarkoordinaten

$\underline{x}_n \rightarrow r_n, \vartheta_n, \varphi_n$ für jedes Atom

Drehung um $\Delta\varphi$ um die z-Achse:

$$\psi(r_1, \vartheta_1, \varphi_1 + \Delta\varphi, r_2, \vartheta_2, \varphi_2 + \Delta\varphi, \dots, r_N, \vartheta_N, \varphi_N + \Delta\varphi) =$$

$$\psi(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2, \dots, r_N, \vartheta_N, \varphi_N)$$

$$+ \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi_1} \psi(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, \dots, r_N, \vartheta_N, \varphi_N)$$

$$+ \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi_2} \psi(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, \dots, r_N, \vartheta_N, \varphi_N) + \dots$$

$$+ \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi_N} \psi(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, \dots, r_N, \vartheta_N, \varphi_N) + \dots =$$

$$\left(1 + \sum_{n=1}^N \Delta\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi_n}\right) \psi + \dots =$$

$$\left(1 + \frac{i}{\hbar} \Delta\varphi \underbrace{\sum_{n=1}^N \hat{J}_{zn}}\right) \psi + \dots$$

$$= \hat{J}_z \quad (\text{Gesamt Drehimpuls um die z-Achse})$$

Infinitesimaler Erzeugender: $\frac{i}{\hbar} \hat{J}_z$

In kartesischen Koordinaten:

Die infinitesimalen Erzeugenden für Rotationen um die x, y, z -Achse werden durch die x, y, z -Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{J} gegeben.

$$\hat{J}_x = \sum_{n=1}^N \hat{J}_{x_n} = \frac{\hbar}{i} \sum_{n=1}^N \left(y_n \frac{\partial}{\partial z_n} - z_n \frac{\partial}{\partial y_n} \right)$$

$$\hat{J}_y = \sum_{n=1}^N \hat{J}_{y_n} = \frac{\hbar}{i} \sum_{n=1}^N \left(z_n \frac{\partial}{\partial x_n} - x_n \frac{\partial}{\partial z_n} \right)$$

$$\hat{J}_z = \sum_{n=1}^N \hat{J}_{z_n} = \frac{\hbar}{i} \sum_{n=1}^N \left(x_n \frac{\partial}{\partial y_n} - y_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right)$$

Die Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators befolgen die üblichen Kommutatorrelationen für Drehimpulsoperatoren.

Da \hat{J}_x , \hat{J}_y und \hat{J}_z nicht kommutieren, kommutieren die Rotationsoperatoren

$$e^{\frac{i}{\hbar} \alpha_x \hat{J}_x}, \quad e^{\frac{i}{\hbar} \alpha_y \hat{J}_y}, \quad e^{\frac{i}{\hbar} \alpha_z \hat{J}_z}$$

nicht!

\hat{H} ist invariant unter Rotationen:

$$[\hat{H}, \hat{J}_x] = [\hat{H}, \hat{J}_y] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0$$

$\Rightarrow \hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ kommutieren und können simultan diagonalisiert werden.

Die möglichen Eigenzustände zu \hat{J}^2 und \hat{J}_z ergeben sich aufgrund der Kommutatorbeziehungen algebraisch:

$$\hat{J}^2 |JM\rangle = \hbar^2 J(J+1) |JM\rangle$$

$$\hat{J}_z |JM\rangle = \hbar M |JM\rangle$$

mit $J = 0, 1, 2, \dots$ oder $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

und $M = -J, -J+1, \dots, J$

$\Rightarrow J$ und M sind gute Quantenzahlen für jeden rotationsinvarianten Hamiltonoperator

Da beliebige Quantisierungsachsen zur Definition der M -Quantenzahl gewählt werden können, müssen alle Eigenzustände, die sich nur in M unterscheiden, entartet sein.

\Rightarrow Rotationsniveaus mit der Quantenzahl J sind mindestens $(2J+1)$ -fach entartet

$$\hat{H} \psi_{JM}(x_1, \dots, x_N) = E_J \psi_{JM}(x_1, \dots, x_N)$$

Beschreibung von Rotationsbewegungen allgemeiner Körper / Moleküle

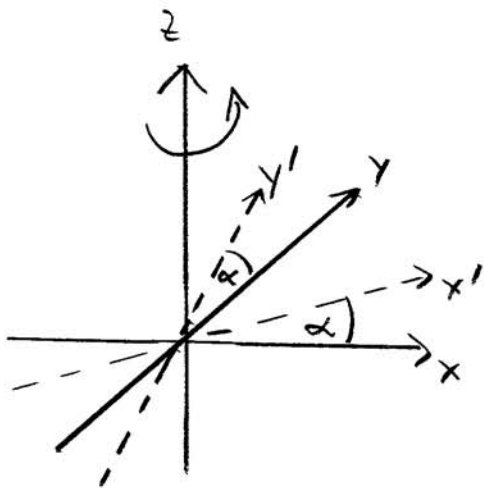
3 Rotationsfreiheitsgrade

→ 3 Winkel

(nicht nur 2 Winkel θ, φ wie
im zweiatomigen Molekül)

Euler - Winkel: α, β, γ

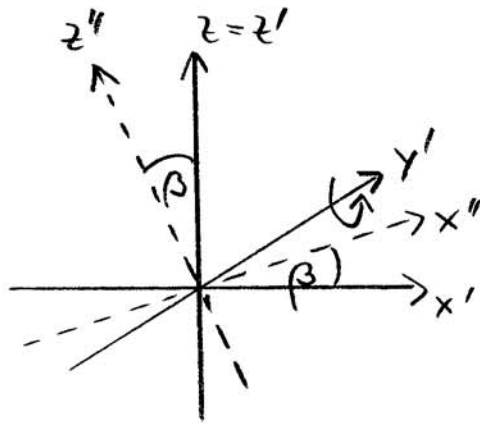
1. Operation: Drehung um α um die
ursprünglich (raumfeste)
z-Achse



$$\alpha \in [0, 2\pi[$$

analog zum Winkel
 φ in Polarkoordinaten
(→ zweiatomer)

2. Operation: Drehung um β
um die neue y' -Achse



$$\beta \in [0, \pi]$$

analog zum Winkel ϑ in Polarkoordinaten
(\rightarrow zweiatomig)

3. Operation: Drehung um γ
um die neue z'' -Achse

$$\gamma \in [0, 2\pi[$$

\rightarrow analog zur 1. Operation,
aber neue z -Achse!

Die 3. Operation führt nur bei
Objekten mit dreidimensionaler
Struktur zu einer anders nicht
erreichbaren Position.

Satz kommutierender Operatoren:

$$\hat{J}_{z, \text{raumfest}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

$$\hat{J}_{z, \text{körperfest}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma}$$

$$\hat{J}^2$$

Die Wignerschen Drehmatrizen

$D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ sind Eigenfunktionen zu diesen Operatoren:

$$\hat{J}^2 D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \hbar^2 J(J+1) D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\hat{J}_{z, \text{raumfest}} D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \hbar M D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\hat{J}_{z, \text{körperfest}} D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \hbar K D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

mit $M = -J, -J+1, \dots, J$

$$K = -J, -J+1, \dots, J$$

da beide \hat{J}_z Komponenten des gleichen Drehimpulses \hat{J} in verschiedenen Koordinatensystemen.

Entwicklung der Gesamtwellenfunktion
(nach Translationsseparation) in
Drehmatrizen

$$\Psi(\alpha, \beta, \gamma, \varphi) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J \sum_{K=-J}^J D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) \cdot c_{JMK}(\varphi)$$

↑
interne
Koordinaten

J, M gute Quantenzahlen:

$$\bar{\Psi}_{JM}(\alpha, \beta, \gamma, \varphi) = \sum_{K=-J}^J D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) \cdot c_{JK}(\varphi)$$

K ist im allgemeinen keine gute
Quantenzahl, die γ -Drehung entspricht
keiner Rotation um eine raumfeste
Achse (betüglich deren \hat{H} invariant ist)

Explizite Behandlung im
körperfesten Koordinatensystem:

Starrer Rotator im Hauptachsensystem

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_x} \hat{J}_x^2 + \frac{1}{2I_y} \hat{J}_y^2 + \frac{1}{2I_z} \hat{J}_z^2$$

(nichtlineares Molekül: $I_x, I_y, I_z \neq 0$)

Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren:

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i \hat{J}_y & \hat{J}_x &= \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_x - i \hat{J}_y & \hat{J}_y &= \frac{1}{2i} (\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \end{aligned}$$

$$\hat{J}_x^2 = \frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_-^2)$$

$$\hat{J}_y^2 = -\frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 - \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_-^2)$$

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \frac{1}{2} (\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) + \hat{J}_z^2$$

$$\Rightarrow \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ = 2 (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)$$

$$\hat{J}_x^2 = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) + \frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$$

$$\hat{J}_y^2 = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) - \frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$$

Einsetzen in \hat{H} :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\lambda}{2I_x} \left(\frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) + \frac{\lambda}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right) \\ &+ \frac{\lambda}{2I_y} \left(\frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) - \frac{\lambda}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right) \\ &+ \frac{\lambda}{2I_z} \hat{J}_z^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\lambda}{4} \left(\frac{\lambda}{I_x} + \frac{\lambda}{I_y} \right) \hat{J}^2 \\ &+ \frac{\lambda}{4} \left(\frac{2}{I_z} - \frac{\lambda}{I_x} - \frac{\lambda}{I_y} \right) \hat{J}_z^2 \\ &+ \frac{\lambda}{8} \left(\frac{\lambda}{I_x} - \frac{\lambda}{I_y} \right) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)\end{aligned}$$

Eigenwertproblem im allgemeinen Fall
nicht analytisch lösbar.

Numerische Lösung:

Entwicklung in Wignerschen Drehmatrizen

$$D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad \text{bzw.} \quad |JMK\rangle$$

$$\hat{J}^2 |JMK\rangle = \hbar^2 J(J+1) |JMK\rangle$$

$$\hat{J}_z |JMK\rangle = \hbar K |JMK\rangle$$

da \hat{J}^2, \hat{J}_z im körperfesten Koordinatensystem.

J, M gute Quantenzahlen \Rightarrow

$$\langle J'M'K' | \hat{H} |JMK\rangle =$$

$$\begin{aligned} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \cdot & \left(\frac{1}{4} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \cdot \hbar^2 J(J+1) \right. \\ & + \frac{1}{4} \left(\frac{2}{I_z} - \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \hbar^2 K^2 \delta_{KK'} \\ & \left. + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\cdot \underbrace{\langle JMK' | \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 |JMK\rangle}_{\sim \delta_{K'+2K} + \sim \delta_{K'-2K}}$$

Die Eigenzustände haben die Form

$$|\underline{\Psi}_{JMn}\rangle = \sum_{k=-J}^J c_k^{J,M,n} |JMK\rangle$$

bzw.

$$\underline{\Psi}_{JMn}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{k=-J}^J c_k^{J,M,n} D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

wobei sich die $c_k^{J,M,n}$ aus dem
Eigenwertproblem

$$\sum_{k'=-J}^J \langle JMK' | \hat{H} | JMK \rangle c_{k'}^{J,M,n} = E_{J,M,n} c_k^{J,M,n}$$

ergeben.

Die $E_{J,M,n}$ sind dann die
Rotationsenergieeigenwerte.

Spezialfall symmetrischer Kreisel:

$$I_x = I_y = I_{\perp}$$

$$I_z = I_{\parallel}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_{\perp}} J^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) J_z^2$$

\Rightarrow k ist eine gute Quantenzahl

$$E_{Jk} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_{\perp}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right)$$

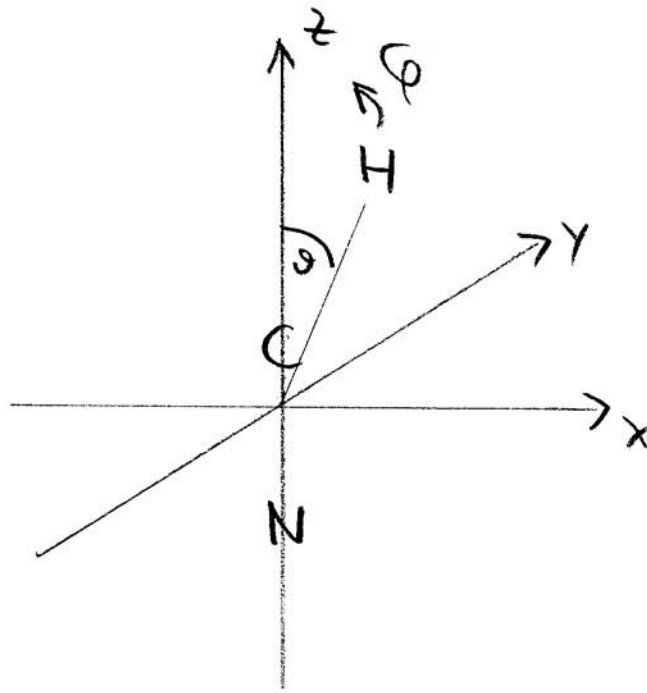
sind die jeweils $(2J+1)$ -fach entarteten Energieeigenwerte.

Spezialfall lineares Molekül:

$I_z = 0 \Rightarrow$ in der starren Körper-Näherung muß dann $\hat{J}_z^2 \psi = 0$ sein

\Rightarrow Euler-Winkel γ wird zur interne, d.h. Schwingungscoordinate

Beispiel: HCN



φ entspricht dem Euler-winkel γ

ϑ gibt die Amplitude der

H-C-N Biegeschwingung

ϑ und φ sind die Koordinaten,
die die entartete Biegeschwingung
beschreiben.

6. Schwingungsbewegung

Hamiltonoperator in kartesischen Koordinaten:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\underline{x}_n} + V(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N)$$

Aus den massengewichteten Koordinatenvektoren $\sqrt{m_n} \cdot \underline{x}_n$ ergeben sich $3N$ Koordinaten.

Hamiltonoperator in diesen $3N$ q_j :

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + V(q)$$

kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage $q_0 \Rightarrow V$ in harmonischer Näherung

$$V(q) = V(q_0) + \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial V}{\partial q_j} \right|_{q_0} (q_j - q_{j0}) + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_0} (q_i - q_{i0}) (q_j - q_{j0})$$

q_0 ist die Gleichgewichtslage

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial q_n} \right|_{q_0} = 0$$

Wahl des Energienullpunkts

$$\Rightarrow V(q_0) = 0$$

Auslenkungs koordinaten: $\underline{\Delta q} = q - q_0 \Rightarrow$

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{j=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \Delta q_j^2}}_{\text{3N-dimensionaler Laplace-Operator}} + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_0} \cdot \Delta q_i \cdot \Delta q_j$$

Orthogonale Transformation der $\underline{\Delta q}$,
so daß die (symmetrische) Potential-
matrix

$$\left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_0} = V_{ij}$$

diagonal wird:

$$\underline{V} = \underline{U}^T \underline{D} \underline{U} \quad \text{bzw.}$$

$$V_{ij} = \sum_{n=1}^{3N} U_{in}^T D_{nn} U_{nj}$$

Wenn $V(q)$ an q_0 ein Minimum hat, gilt $D_{nn} \geq 0$. Dann kann man ω_n mit

$$D_{nn} = \omega_n^2$$

einführen.

Einsetzen in \hat{H} ergibt:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_{\Delta q}^{(3N)} \\ &\quad + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} U_{ni} \omega_n^2 U_{nj} \cdot \Delta q_i \cdot \Delta q_j \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_{\Delta q}^{(3N)} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{3N} \frac{1}{2} \omega_n^2 \left(\sum_{i=1}^{3N} U_{ni} \Delta q_i \right) \left(\sum_{j=1}^{3N} U_{nj} \Delta q_j \right) \end{aligned}$$

Einführung der Normalkoordinaten

$$Q_n = \sum_{i=1}^{3N} U_{ni} \cdot \Delta q_i$$

U unitär \rightarrow kinetischer Energieoperator
invariant unter der Transformation

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_{\underline{Q}} + \sum_{n=1}^{3N} \frac{1}{2} \omega_n^2 Q_n^2 \\ &= \sum_{n=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} + \frac{1}{2} \omega_n^2 Q_n^2 \right) \end{aligned}$$

Separabler Hamiltonoperator

$3N$ separable harmonische Oszillatoren
mit den Frequenzen ω_n

$6 \omega_n$, die zu der Gesamttranslation
und der Gesamrotation korrespondieren,
sind Null.

\rightarrow In dieser Näherung wird die
Gesamtrotation als freie
Translationsbewegung beschrieben.

Während die Gesamttranslation exakt beschrieben wird, erfolgt die Beschreibung der Rotationsbewegung in der harmonischen Näherung nicht exakt. Rotations-Schwingungskoppelungen ergeben sich z.B. erst in höherer Ordnung, es können auch keine korrekten Rotationseigenfunktionen erhalten werden. Die korrekte Beschreibung der Rotation erfordert komplexere kinetische Energieoperatoren und kurvilineare Rotationskoordinaten (\rightarrow Euler-Winkel).

Alternativen:

interne (kurvilineare) Koordinaten als Grundlage der Beschreibung

z.B.:



$$Q_j = c_{j1} \Delta r_1 + c_{j2} \Delta r_2 + c_{j3} \Delta \theta$$

\rightarrow nur 3 Schwingungsnormalkoordinaten, da Translation und Rotation vorher absepariert

Schwierigkeit: komplizierte kinetische Energieoperatoren, nicht separabel