

# MITSCHRIEB ZU PHYSIKALISCHE CHEMIE II: QUANTENMECHANIK UND SPEKTROSKOPIE

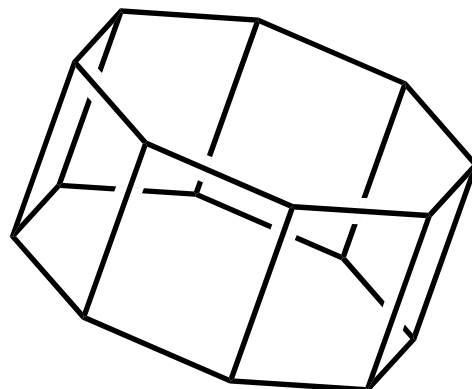
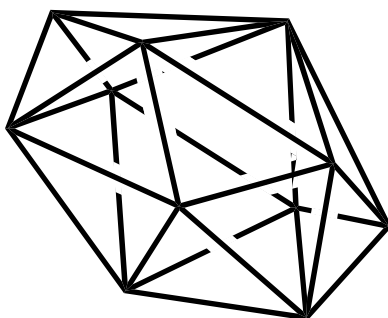
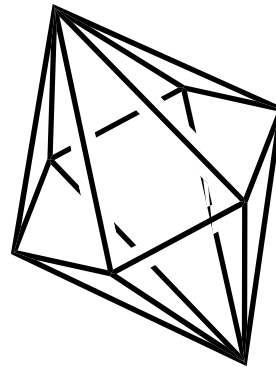
Prof. Dr. Horst Hippler

Vorlesung Sommersemester 2002

Letzte Aktualisierung und Verbesserung: 29. Dezember 2003

Mitschrieb der Vorlesung (Auszug) PHYSIKALISCHE CHEMIE II  
von Herrn Prof. Dr. HIPPLER im Sommersemester 2002  
von MARCO SCHRECK.

Dieser Mitschrieb erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Korrektheit.  
Kommentare, Fehler und Vorschläge und konstruktive Kritik bitte an [Marco.Schreck@gmx.de](mailto:Marco.Schreck@gmx.de).





# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>5</b>
1.1 Hauptziele der Quantenmechanik . . . . .	5
1.1.1 Energie des Systems (aus Energieerhaltung) . . . . .	7
<b>2 Welle-Teilchen-Dualismus</b>	<b>9</b>
2.1 Lichtwellen und Quanten . . . . .	9
2.1.1 Strahlungsgesetze . . . . .	9
2.1.2 Spezifische Wärme von Festkörpern . . . . .	10
2.1.3 Photoelektrischer Effekt . . . . .	10
2.1.4 Der Comptoneffekt . . . . .	11
2.2 Teilchen und Materiewellen . . . . .	12
2.2.1 Teilchen als Welle . . . . .	12
2.2.2 Versuch von Davisson und Germer . . . . .	13
2.3 Atomspektren, Molekülspektren . . . . .	13
2.3.1 Spektrum des Wasserstoffatoms . . . . .	13
2.3.2 Ritzsches Kombinationsprinzip . . . . .	13
2.4 Einführung in die Quantenmechanik . . . . .	14
2.4.1 Postulat I . . . . .	14
2.4.2 Postulat II . . . . .	15
2.4.3 Postulat III . . . . .	16
2.4.4 Exkurs: Hermitesche Operatoren . . . . .	17
2.4.5 Eigenschaften hermitescher Operatoren . . . . .	17
2.4.6 Postulat IV . . . . .	18
2.4.7 Postulat V . . . . .	18
2.4.8 Ableitung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung aus der zeitabhängigen . . . . .	18
2.5 Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	18
2.5.1 „Energie-Zeit“-Unschärferelation . . . . .	20
2.6 Einfache Anwendungen der Quantenmechanik . . . . .	20
2.6.1 Teilchen im Kasten . . . . .	20
2.6.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Translationsbewegung eines Teilchens mit Masse $m$ im eindimensionalen Kasten . . . . .	20
2.6.3 Diskussion der Eigenfunktion $\Psi(x)$ , der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $ \Psi(x) ^2$ und der Energieeigenwerte $E_n$ . . . . .	22
2.6.4 Der Tunneleffekt . . . . .	23
2.6.5 Lösung der Schrödinger-Gleichung für Teilchen im zweidimensionalen Kasten . . . . .	24
2.6.6 Lösung der Schrödinger-Gleichung für Teilchen im dreidimensionalen Kasten . . . . .	24
2.7 Der harmonische Oszillator . . . . .	25
2.7.1 Eigenschaften des harmonischen Oszillators . . . . .	27
2.8 Der starre Rotator . . . . .	28
2.8.1 Klassische Mechanik von Rotationsbewegungen . . . . .	28
2.8.2 Quantenmechanische Betrachtung des starren Rotators im Raum . . . . .	28
2.9 Mit Lasern auf der Jagd nach Molekülen . . . . .	29
2.9.1 Der Laser . . . . .	29
2.9.2 Dopplereffekt . . . . .	31
2.9.3 Das Lambert-Beersche Gesetz . . . . .	31
2.10 Linienbreite und Linienform . . . . .	31

<b>3</b>	<b>Molekülspektroskopie</b>	<b>33</b>
3.1	Überblick . . . . .	33
3.2	Vergleich der erlaubten Anregungen . . . . .	33
3.2.1	Anregungen in Atomen . . . . .	33
3.3	Spektroskopie neutraler bzw. geladener Atome . . . . .	34
3.3.1	Anregung in Molekülen . . . . .	34
3.4	Experimentelle Verfahren und Aufbauten . . . . .	34
3.4.1	Einteilung experimenteller Verfahren . . . . .	34
3.4.2	Experimentelle Aufbauten . . . . .	35
3.4.3	Linienintensität und Absorption . . . . .	36
3.5	Auswahlregeln . . . . .	36
3.5.1	Rotationsenergie von Molekülen . . . . .	37
3.5.2	Zentrifugaldehnung oder der nichtstarre Rotator . . . . .	39
3.5.3	Linienintensitäten . . . . .	39
3.5.4	Rotations-Raman-Spektroskopie . . . . .	39
3.6	Einstein-Koeffizient für Absorption und Emission . . . . .	39
3.7	Grundbegriffe des LASERS . . . . .	41
3.7.1	Besondere Eigenschaften . . . . .	41
3.7.2	Schematischer Aufbau eines Lasers (Resonator) . . . . .	41
3.7.3	Pumpschemata . . . . .	42
3.7.4	Laserbedingung . . . . .	43
3.8	Rotationsspektroskopie . . . . .	43
3.8.1	Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln . . . . .	43
3.8.2	Rotations-Raman-Spektroskopie . . . . .	43
3.9	Schwingungsspektroskopie . . . . .	44
3.9.1	Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln . . . . .	44
3.9.2	Schwingungsenergie von Molekülen . . . . .	45
3.9.3	Linienintensitäten . . . . .	46
3.9.4	Schwingungs-Raman-Spektroskopie . . . . .	46
3.9.5	Schwingungen in mehratomigen Molekülen . . . . .	47
3.9.6	Rotations-Schwingungs-Spektroskopie . . . . .	47
3.9.7	Fourier-Transform-IR-Spektroskopie . . . . .	49
3.9.8	Elektronische Spektroskopie von Molekülen . . . . .	50
3.9.9	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	50

# Kapitel 1

## Grundlagen der Quantenmechanik

### 1.1 Hauptziele der Quantenmechanik

Frage 1: Welche Art von Anregungen können Elektronen, Atome und Moleküle annehmen?

Frage 2: Wie berechnet man diese Energien (Energiequantelung)?

Frage 3: Wie berechnet man Strukturen und Bindungsverhältnisse sowie Eigenschaften von Molekülen aus grundlegenden Prinzipien?

Makroskopische Materie zeigt in der Regel keine diskreten Zustände. Mikroskopische Materie „benimmt“ sich aber anders. Wir wollen in den nächsten Kapiteln folgende Frage beantworten:

Wie benimmt sich mikroskopische Materie? \* Antwort in Kapitel 3

Warum benimmt sie sich so? \* Beschreibung makroskopischer Materie (Kapitel 2)

\* Experimentelle Abweichungen (Kapitel 3)

Wir wollen das Problem des harmonischen Oszillators klassisch lösen.

#### Zielsetzung:

Determinismus, das heißt Ort und Impuls (Bewegungszustand) jedes Objektes zu jedem Zeitpunkt berechenbar (aus bekannten Startpunkten und Kräften) Dies ist möglich durch Vorgabe des Impuls- und Energieerhaltungssatzes oder der Newtonschen Bewegungsgleichung.

\* Energieerhaltungssatz

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot}$$

$$E_{ges} = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) \text{ für eindimensionalen Fall}$$

$$E_{ges} = \frac{1}{2}m \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 + V(x) = \frac{1}{2m} \underbrace{\left( \frac{mdx(t)}{dt} \right)^2}_{p=\text{Impuls}} + V(x)$$

$$E_{ges} = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

\* Newtonsche Bewegungsgleichungen

$$F = ma = m\ddot{x}(t) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

Weiterhin gilt auch:

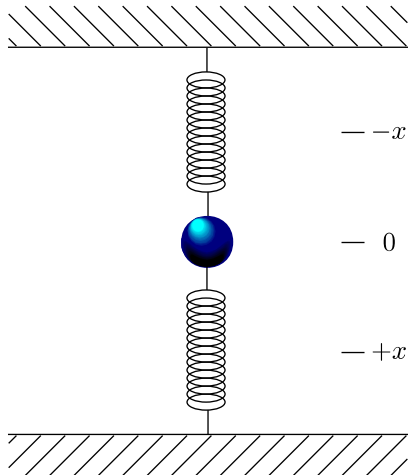
$$F = m \left( \frac{d^2x(t)}{dt^2} \right) = m \left( \frac{dv(t)}{dt} \right) = \frac{dp(t)}{dt}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\boxed{\dot{p}(t) = -\frac{dV(x)}{dx}}$$

**Beispiel:**

Wir betrachten den klassischen harmonischen Oszillator, also die Bewegung einer Kugel unter dem Einfluß des Hookeschen Gesetzes.



Nach dem Hookeschen Gesetz gilt  $F = -kx(t)$ , wobei  $k$  die Federkonstante ist.

**Frage:**

Wie groß sind  $x(t)$  und  $p(t)$ ?

**Antwort:**

Wir müssen die Newtonsche Bewegungsgleichung  $F(x(t)) = m\ddot{x}(t) = -kx(t)$  lösen.

Dies ist eine Differentialgleichung 2.Ordnung.

**Beispiele für die Lösung:**

$$x(t) \sim e^{ct} \text{ mit } c \in \mathbb{C}$$

$$x(t) \sim \sin(ct)$$

$$x(t) \sim \cos(ct)$$

Aus Erfahrung weiß man, daß der Bewegungsvorgang eine Schwingung mit konstanter Frequenz (periodisch) ist, solange er keine Dämpfung erfährt. Die Frequenz ergibt sich aus:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$$

Die Lösungsfunktion ergibt sich durch Superposition der zuvor aufgezählten Lösungen:

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$

Wir setzen diesen Ansatz in die Bewegungsgleichung  $F = m\ddot{x}(t) = -kx(t)$  ein:

$$F = m\omega^2 (-A \sin \omega t - B \cos \omega t) = k (-A \sin \omega t - B \cos \omega t)$$

Für alle  $t$  muß gelten:

$$m\omega^2 = k \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \left[ \frac{1}{s} \right]$$

$\omega$  hängt somit nur von  $k$  und  $m$  ab, jedoch nicht von der Amplitude. Wir setzen die Lösung in die Differentialgleichung ein und erhalten:

$$x(t) = A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + B \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$$

\* 1.Randbedingung:

Die Auslenkung für  $t = 0$  muß gleich 0 sein:  $x(t = 0) = x_0 = B$ .

\* 2.Randbedingung:

An den Extrema muß die kinetische Energie verschwinden:  $p(0) = m\dot{x}(0) = 0$ .

Die zweite Bedingung ist nur erfüllt, wenn  $A = 0$ . Damit ist  $x(t) = x_0 \cos \omega t$  ist die klassische Lösung für den Hookeschen Oszillator.

### 1.1.1 Energie des Systems (aus Energieerhaltung)

Allgemein setzt sich diese aus kinetischer und potentieller Energie zusammen:

$$E(t) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Mit der potentiellen Energie

$$V(x) = \int_0^x -F(x') dx' = - \int_0^x (-kx') dx' = \frac{k}{2}x^2$$

ergibt sich dann durch Einsetzen:

$$E(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2$$

Des weiteren folgt mit  $p = m\dot{x}$  und  $x = x_0 \cos \omega t$ :

$$E(t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{md(x_0 \cos \omega t)}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}kx_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{\omega^2}{2}m^2x_0^2(-\sin \omega t)^2 + \frac{1}{2}kx_0^2 \cos^2 \omega t$$

Aus  $\omega^2 = \frac{k}{m}$  ergibt sich schlußendlich:

$$E(t) = \frac{1}{2}kx_0^2 (\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = \frac{1}{2}kx_0^2 = \text{const.}$$

Die Energie ist zu allen Zeitpunkten der Bewegung konstant.





# Kapitel 2

## Welle-Teilchen-Dualismus

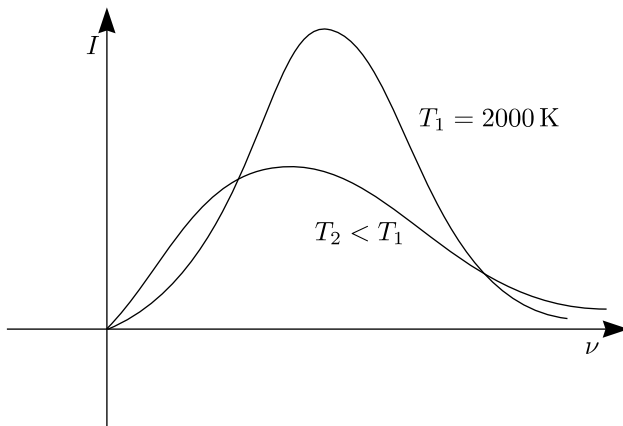
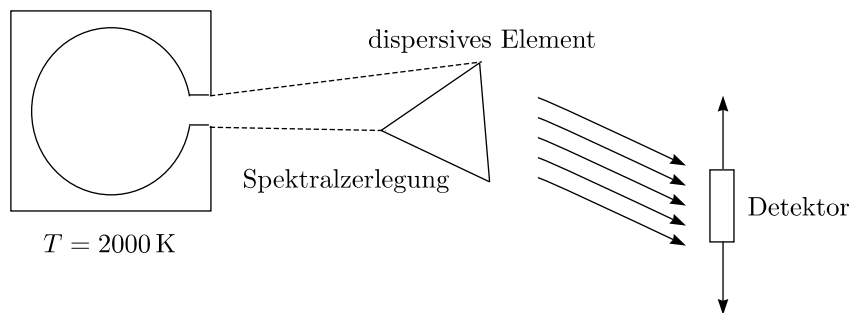
### 2.1 Lichtwellen und Quanten

#### 2.1.1 Strahlungsgesetze

##### Strahlung eines „schwarzen Strahlers“, Hohlraumstrahlung, Temperaturstrahlung:

Die Emission ist unabhängig von chemischer Natur. Sie hängt nur von der Temperatur ab (Beispiel: Ofen, Sonne). Wir machen somit ein Experiment:

Hohlraumstrahler



Planck hat hergeleitet, daß die Energien diskret aber nicht kontinuierlich sind. Es liegt eine Quantelung  $E = n \cdot h \cdot \nu$  vor. Eine Anleihe aus der statistischen Thermodynamik ist die Plancksche Strahlungsformel:

$$E_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

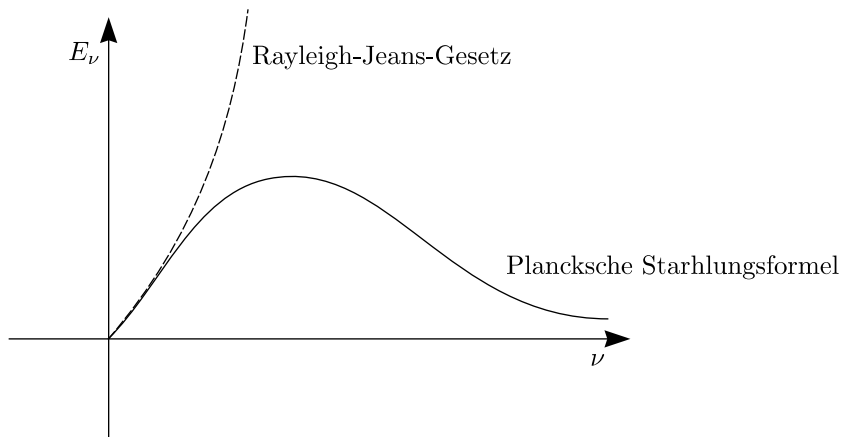
$h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js ist das Plancksche Wirkungsquantum. Die Quantelung der Energie  $E$  ist ein Widerspruch zur klassischen Physik.

#### 2 Grenzfälle:

a.) Rayleigh-Jeans-Gesetz:  $k_B T \gg h\nu$

$$E_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot k_B T$$

Das Rayleigh-Jeans-Gesetz war ursprünglich klassisch über kontinuierliche Energieverteilung abgeleitet worden. Das Gesetz führt zur „UV-Katastrophe“ bei hohen Frequenzen.



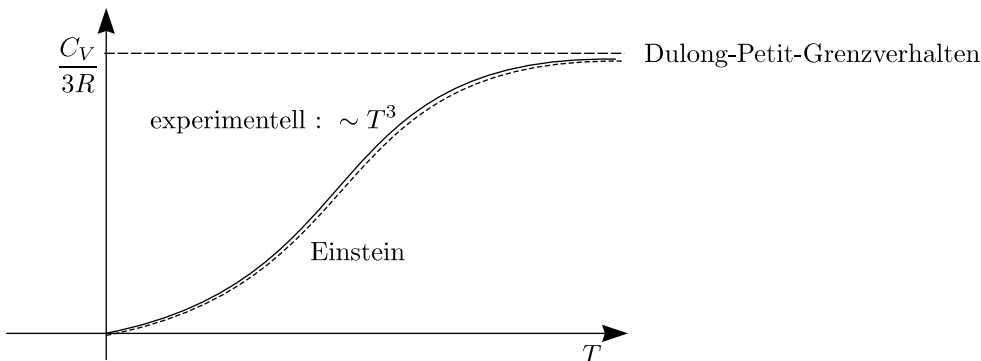
b.) Wiensches Strahlungsgesetz:  $k_B T \ll h\nu$

$$E_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3 \cdot e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

Die Lage des Intensitätsmaximums genügt dem Wienschen Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{max} T = \text{const.}$$

### 2.1.2 Spezifische Wärme von Festkörpern



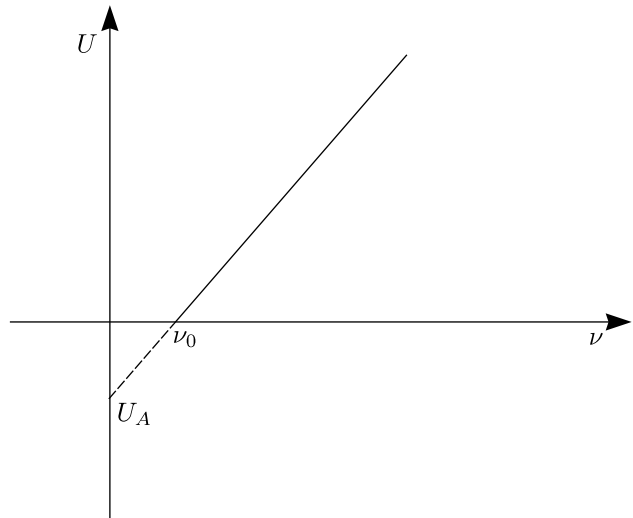
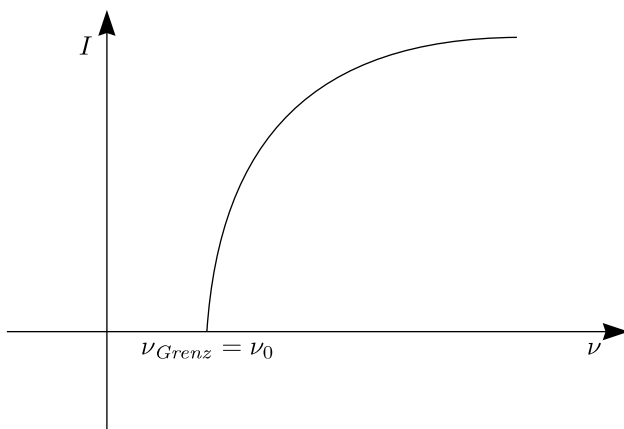
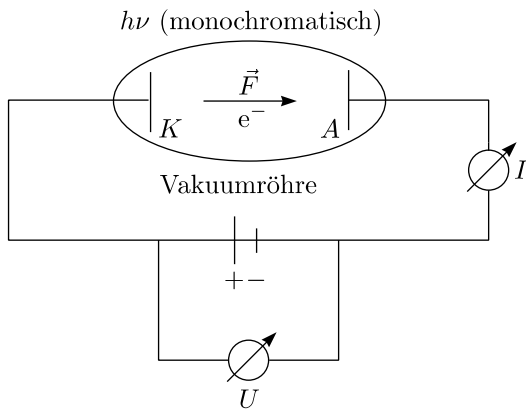
In Physikalische Chemie I hatten wir folgende Beziehung hergeleitet:

$$C_V = 3R \cdot \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right)^2}$$

### 2.1.3 Photoelektrischer Effekt

Der photoelektrische Effekt zeigt die Teilchennatur des Lichts (1887: Heinrich Hertz; 1905: Albert Einstein).

**Experiment:**



Die Kathode besteht aus Metall wie beispielsweise Cäsium.

1. Strom detektierbar, wenn  $\nu > \nu_0$
2. Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen durch Anlegen einer Gegenspannung:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - U_A = eU$$

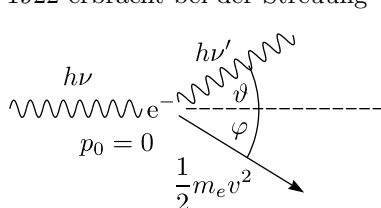
$U_A$  ist ein Schwellenwert; er spiegelt die Austrittsarbeit eines Elektrons aus dem Metall wider.

**Beobachtung:**

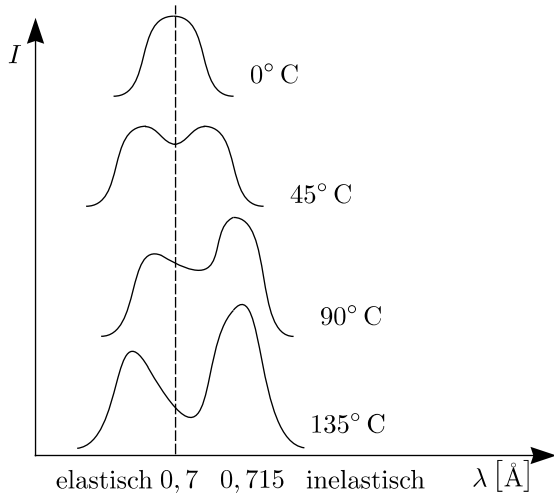
Die Elektronenzahl hängt nur von der Intensität ab, nicht von der Energie. Die quantenmechanische Erklärung ist, daß die Strahlungsenergie nur in diskreten Beiträgen absorbiert wird.

**2.1.4 Der Comptoneffekt**

Falls Lichtquanten (mit  $E = h\nu$ ) sich wie Teilchen verhalten, sollten sie auch Impuls haben. Relativistisch betrachtet gilt  $m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$ . Mit  $p = mc$  folgt  $p = \frac{h\nu}{c}$ . Den experimentelle Beweis hat COMPTON im Jahre 1922 erbracht bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Graphit.



Die klassische Erwartung ist, daß es einen viel größeren  $\lambda$ -Verschiebungsbereich gibt, welcher anhängig von  $h\nu$  ist (Originalexperiment:  $K_\alpha$ -Strahlung von Molybdän auf Graphit).



\* Energieerhaltung:

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}m_e v^2$$

\* Impulserhaltung (in  $x$ -Richtung):

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + m_e v \cos \vartheta$$

\* Impulserhaltung (in  $y$ -Richtung):

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \vartheta - m_e v \sin \vartheta$$

Aus diesen drei Gleichungen ergibt sich:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda \underbrace{\frac{h}{m_e c}}_{\text{Compton-Wellenlänge}} \sin^2 \left( \frac{\vartheta}{2} \right)$$

Daraus folgt, daß Photonen korpuskular sind.

## 2.2 Teilchen und Materiewellen

### 2.2.1 Teilchen als Welle

#### De Brogliesche Hypothese (1923):

$e^-$  muß Wellencharakter besitzen, da umgekehrt Licht auch Teilchencharakter hat.

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Mit  $p = mv$  und  $v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_e}}$  erhalten wir:

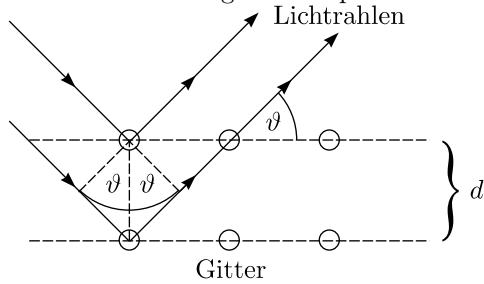
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \text{ mit } E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2 = eU$$

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{U}} \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

Der Nachweis erfolgt durch Beugungsexperimente (Gitter, Spalt; Kristallgitter).

### 2.2.2 Versuch von Davisson und Germer

Wir betrachten folgendes Experiment:



Elektronenübertragung durch Interferenz: Aus dem Wegunterschied  $2d \sin \vartheta$  ergibt sich die Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \vartheta$$

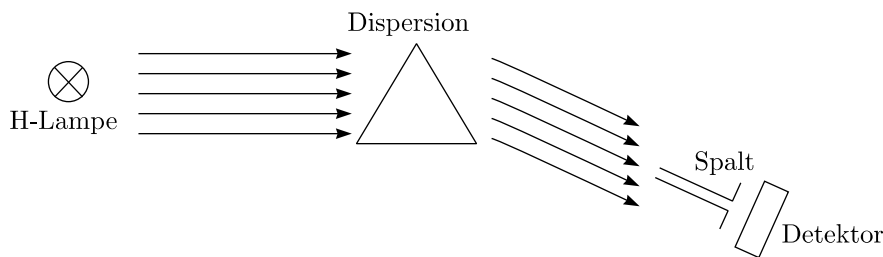
Es läßt sich eine Interferenz am Kristall durch Elektronenstrahlung betrachten:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{mv_e}$$

## 2.3 Atomspektren, Molekülspektren

### 2.3.1 Spektrum des Wasserstoffatoms

Experiment:



Wir betrachten die elektrische Strahlung von  $H_2$  (Emission).

1.) Lyman-Serie:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{1^1} - \frac{1}{n_2^2} \right) [\text{cm}^{-1}]$$

$R_H$  ist die Rydberg-Konstante:  $109737 \frac{1}{\text{cm}}$  ( $109678 \frac{1}{\text{cm}}$ ).

2.) Balmer-Serie:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^1} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Somit ist die Energie quantisiert, das heißt diskret.

### 2.3.2 Ritzsches Kombinationsprinzip

Die allgemeine Gleichung für Spektrallinien (empirisch gefunden) lautet:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ wobei } n_2 > n_1 \text{ und } n_1, n_2 \in \mathbb{N}$$

Die Frequenz irgendeiner Spektrallinie ergibt sich aus der Differenz zweier Terme:

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \text{ mit } T_n = \frac{R_H}{n_n^2}$$

Diese Formel ist anwendbar sowohl auf Atome als auch Moleküle.

**Zusammenfassung:**

Klassische Mechanik	Quantenmechanik
<ul style="list-style-type: none"> <li>* makroskopische Systeme</li> <li>* Determinismus: scharfe Bahnen von Teilchen <math>x(t)</math> ist für jedes <math>t</math> definiert</li> <li>* Energiezustände kontinuierlich</li> <li>* Newtons Bewegungsgleichung + Masse- und Energieerhaltung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* nano- bzw. mikroskopische Systeme</li> <li>* kein Determinismus, Welle-Teilchen-Dualismus z.B. Elektronen kein wohldefiniertes <math>x(t)</math> zugeordnet</li> <li>* diskrete Energiezustände (quantisiert)</li> <li>* Masse- und Energieerhaltung; Schrödinger-Gleichung</li> </ul>

## 2.4 Einführung in die Quantenmechanik

**Postulate der Quantenmechanik:**

Empirische Befunde: Welle-Teilchen-Dualismus, Quantisierung von Energie und Impuls etc. im Widerspruch zu klassischen Mechanik

Gesucht: Neue Theorie mit neuen Grundgleichungen, welche die Beobachtungen auf ein Minimum an Postulaten zurückführt

Heisenberg: Matrizenrechnung } äquivalent  
Schrödinger: Wellenmechanik }

**Grundpostulate:**

Sie können nicht „verstanden“ (hergeleitet) werden, sondern nur durch Gewöhnung als Teil der Erfahrung in die Vorstellung aufgenommen werden.

**Neue Sprache:**

- \* Variable = Eigenschaft des Systems  
Beobachtung möglich oder auch nicht; zeitunabhängig oder zeitabhängig (stationär/dynamisch)
- \* Observable = meßbare Größe
- \* Klassische Mechanik:  
Alle dynamischen Variable (Ort, Impuls, Energie) sind auch Observablen.
- \* Quantenmechanik:  
Nicht alle dynamischen Variablen sind Observablen. Ort und Impuls eines Teilchens sind nicht exakt bestimmbar. Dies besagt die Unbestimmtheitsrelation (später dazu mehr).

### 2.4.1 Postulat I

- a.) Jeder Zustand eines Systems von  $N$  Teilchen wird durch eine Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben (so vollständig wie möglich).
- b.)  $\Psi\Psi^*$  ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit  $t$  bei  $x$  zu finden.

Die Wellenfunktion  $\Psi$  ist im allgemeinen komplex ( $\Psi = a + ib$ ) und daher eine nicht-observable Variable.  $\Psi^*$  ist die konjugiert komplexe Funktion zu  $\Psi$ . Das heißt, es gilt  $\Psi\Psi^* = a^2 + b^2 = |\Psi|^2$ .

**Eigenschaften der Funktion  $\Psi$ :**

- \* stetig
- \* differenzierbar
- \* eindeutig
- \* endlich

Dies folgt aus Postulat I. Die Grundwahrscheinlichkeit ergibt sich aus der Normierungsbedingung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$$

### 2.4.2 Postulat II

Jeder betrachteten Eigenschaft des Systems entspricht ein linearer Operator. Ein Operator ist eine Normierungsbedingung, die auf die darauffolgende Funktion angewandt wird.

#### Beispiel:

- 1.)  $5 \cdot y$ : Der Operator 5 heißt „Multipliziere mit 5“.
- 2.)  $\frac{dy}{dx}$ : Der Operator  $\frac{dy}{dx}$  heißt: „Differenziere nach  $y$ “

Operatoren werden allgemein geschrieben als  $\hat{p}$ ,  $\hat{Q}$ .

#### Operatorenalgebra: Summen und Differenzen

- 1.) Summe:

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f \text{ bzw. } (\hat{A} - \hat{B})f = \hat{A}f - \hat{B}f$$

Betrachten wir als Beispiel  $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ :

$$(\hat{D} + \hat{3})(x^3 - 5) = \hat{D}(x^3 - 5) + 3(x^3 - 5) = 3x^2 + 3x^2 - 15$$

- 2.) Produkt:

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$$

Betrachten wir folgendes Beispiel:

$$\hat{D}\hat{x}f = \hat{D}(\hat{x}f) = f + xf' = (1 + \hat{x}\hat{D})f$$

Es gilt aber:

$$\hat{x}\hat{D}f = \hat{x}(\hat{D}f) = \hat{x}f' = xf'$$

Der Unterschied zur gewöhnlichen Algebra besteht im Kommutativgesetz:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

- 1.) Wenn  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$  ist, folgt  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ . Dann sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kommutativ.
- 2.) Wenn  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$  ist, sind  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  nicht kommutativ.

#### Beispiel:

Wir betrachten  $\hat{p} = \frac{\partial}{\partial x}$  und  $\hat{Q} = \frac{\partial}{\partial y}$ . Durch Multiplikation ergibt sich:

$$\hat{p} \cdot \hat{Q} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$$

Hier sind  $\hat{p}$  und  $\hat{Q}$  kommutativ. Das heißt, es gilt also:

$$\hat{p}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{p}, \text{ da } \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}$$

**Laplace-Operator:**

$$\Delta = \nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \underbrace{\vec{\nabla}}_{\text{Nabla}} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

**Lineare Operatoren:**

In der Quantenmechanik sind Operatoren nur dann linear, wenn gilt :

$$\hat{A}(f + g) = \hat{A}f + \hat{A}g$$

$$\hat{A}[cf] = c\hat{A}f$$

Nichtlineare Operatoren sind beispielsweise:  $\cos, \sqrt{\quad}, \dots$

**Übersetzung von klassischen Observablen in quantenmechanische Operatoren:**

\* Die Koordinaten  $t, x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$  werden beibehalten.

\* Impuls  $p$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \text{ mit } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

\* Kinetische Energie:

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{1}{2m} \left[ \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \end{aligned}$$

\* Potentielle Energie:

Diese ist keine Funktion des Impulses, sondern eine Funktion der Koordinaten, womit  $V = \hat{V}$  gilt.

\* Gesamtenergie:

$$H(p, q) = T + V \Leftrightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}$$

$H$  ist die Hamilton-Funktion und  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator.

**2.4.3 Postulat III**

Jeder Operator  $\hat{A}$  entspreche einer Observablen. Bei einer Messung der dem Operator  $\hat{A}$  entsprechenden Observablen wird der Experimentator nur die Eigenwerte  $a$  beobachten, welche der Eigenwertgleichung  $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$  genügen.

Observable  $\Leftrightarrow$  Rechnung mit Operatoren

Messung  $\Leftrightarrow$  Eigenfunktionen und Energiewerte

**Beispiel: Stationäre Energiezustände**

Wir wollen die Eigenwertgleichung für die Energie aufstellen:

Die stationäre Schrödinger-Gleichung lautet  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Für ein einzelnes Teilchen im stationären Zustand gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{V}\Psi = E\Psi$$

Die Lösung ergibt die Eigenfunktion  $\Psi$  und mögliche Energiezustände.



### 2.4.4 Exkurs: Hermitesche Operatoren

Zu jeder Observablen in der klassischen Mechanik gibt es einen linearen hermiteschen Operator.

#### Definition Hermitescher Operator:

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau = \int \Psi (\hat{A} \Psi)^* \, d\tau$$

$$\text{Alternativ: } \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau = \left\{ \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau \right\}^*$$

$$\text{Oder: } \langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau$$

Es gilt  $\langle A \rangle = \langle A \rangle^*$ , da physikalische Größen durch reelle Zahlen ausgedrückt werden können.  $\langle \rangle$  nennt man Bracket-Notation nach Dirac. Allgemein gilt:

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j \, d\tau = (\Psi_i | \hat{A} | \Psi_j) = \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle i | \hat{A} | j \rangle$$

Für hermitesche Operatoren erhalten wir:

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*$$

Eine andere Notation ist folgende:

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j \, d\tau = A_{ij}$$

Die Schreibweise  $A_{ij}$  und  $\langle i | \hat{A} | j \rangle$  bedeutet, daß man das konjugiert Komplexe des Buchstabens nimmt, der zuerst erscheint. Es handelt sich hierbei um das Matrixelement des Operators  $\hat{A}$ :

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j \, d\tau$$

### 2.4.5 Eigenschaften hermitescher Operatoren

- ① Eigenwerte sind reell
- ② Eigenzustände, welche verschiedenen Eigenwerten eines hermiteschen Operators entsprechen, sind orthogonal.

#### Beweis von 1.):

$\Psi_w$  ist (normierte) Eigenfunktion,  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator und  $w$  die Eigenwerte des Hamilton-Operators. Es gilt also die Eigenwertgleichung  $\hat{H} \Psi_w = w \Psi_w$ . Nehme einen Operator  $\hat{H}$  und wende ihn auf die Funktion an, so gibt es nur bestimmte Lösungen, die durch die Eigenwerte  $w$  dargestellt werden. Da  $w$  eine normierte Eigenfunktion ist, gilt:

$$\int \Psi_w^* \hat{H} \Psi_w \, d\tau = w \int \Psi_w^* \Psi_w \, d\tau$$

$\hat{H}$  ist außerdem ein hermitescher Operator, womit folgt:

$$\int \Psi_w^* \hat{H} \Psi_w \, d\tau = \left( \int \Psi_w^* \hat{H} \Psi_w \, d\tau \right)^* = w^*$$

Es muß also  $w = a + ib = w^* = a - ib$  gelten, was jedoch nur erfüllt ist, wenn  $b = 0$  ist. Es gilt damit  $w = w^*$ ;  $w$  muß eine reelle Zahl sein.

**Beweis von 2.):**

\* Orthogonalität:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau = 0 \quad i \neq j$$

\* Orthonormierte Funktionen: orthogonal/normiert zusammen

$$\int \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}$$

$\delta_{ij}$  ist das sogenannte Kroneckerdelta.

**2.4.6 Postulat IV**

Wird ein System durch eine Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben, so ist der Mittelwert der Observablen gleich dem Erwartungswert des entsprechenden Operators.

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau} = \frac{\langle \Psi^* | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle}$$

Für normierte Wellenfunktion gilt:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau = \langle \Psi^* | \hat{A} | \Psi \rangle$$

**2.4.7 Postulat V**

Die Zeitabhängigkeit von  $\Psi$  ist gegeben durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$\hat{H}$  ist der Hamilton-Operator.

**2.4.8 Ableitung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung aus der zeitabhängigen**

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Leftrightarrow \boxed{-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t)}$$

$\Psi(x, t)$  läßt sich in eine nur zeitabhängige und eine nur ortsabhängige Funktion separieren, also  $\Psi(x, t) = f(t)\Psi(x)$ . Wir verwenden folgenden Lösungsansatz:

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Einsetzen ergibt:

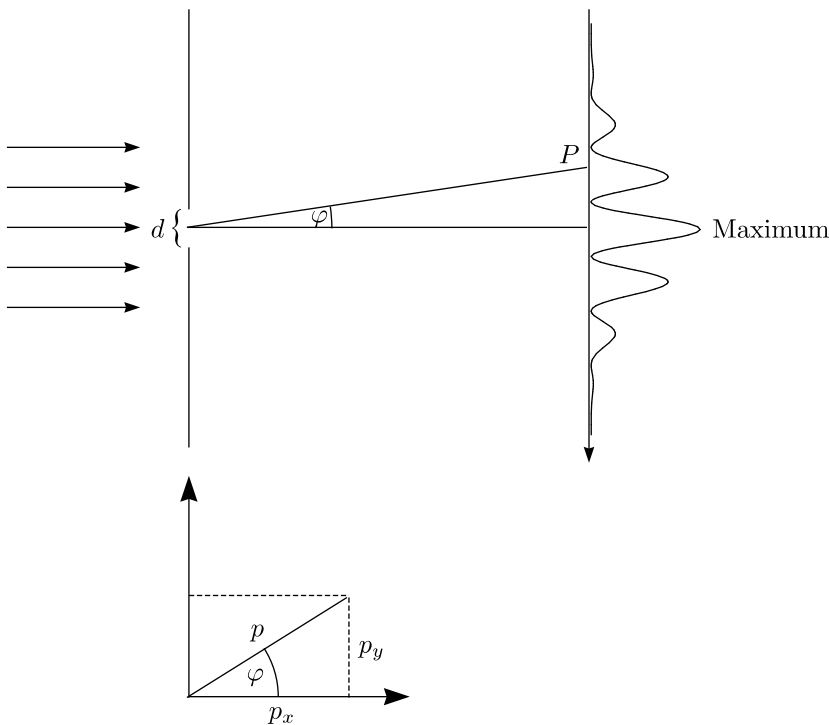
$$\hat{H} \left( \Psi_0 e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right) = i\hbar \Psi_0 \left( -\frac{iE}{\hbar} \right) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

$$\hat{H}\Psi_0 = E\Psi_0$$

**2.5 Heisenbergsche Unschärferelation**

Wir betrachten die Messung der  $x$ -Koordinate und der  $x$ -Komponente des Impulses eines mikroskopischen Teilchens.

**Beispiel: Elektronenbeugung am Spalt**



Zu Beginn liegt eine Teilchendichte vor, welche durch die Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben wird. Hierbei tritt nur die  $y$ -Komponente und keine  $x$ -Komponenten auf. Nach Spalt der Breite  $d$  liegt dann die Unsicherheit  $\Delta x \simeq d$  für die  $x$ -Komponente und die Unsicherheit  $\Delta p_x = p \sin \varphi$  für die  $p_x$ -Komponente vor. Am Spalt gilt dann  $\Delta x \cdot \Delta p_x = dp \sin \varphi$ . Aus der Beugungstheorie ergibt sich  $\sin \varphi = \frac{\lambda}{d}$ . Dies wird eingesetzt und man erhält:

$$\Delta x \Delta p_x = d \cdot p \cdot \frac{\lambda}{d} = p \cdot \lambda$$

Mit der de Broglie-Beziehung  $p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$  mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , wobei  $k$  der Wellenvektor ist, ergibt sich  $\lambda = \frac{h}{p}$  und damit  $\Delta x \Delta p_x \approx h$ . Die exakte Formulierung ist folgende:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[ x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

**Rechenregeln:**

- 1.)  $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$
- 2.)  $[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}\hat{B}]$

Beispielsweise gilt:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[ x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \left[ x, \frac{\partial}{\partial x} \right], -\frac{\hbar}{i} \overbrace{\left[ \frac{\partial}{\partial x}, x \right]}^{=1} = i\hbar$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$$

Die Zustandsfunktion kann nicht gleichzeitig Eigenfunktion von  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_x$  sein. Eine gleichzeitige Angabe exakter Werte für  $x$  und  $p_x$  ist nicht möglich. Für eine Zustandsfunktion  $\Psi$ , die keine Eigenfunktion von  $\hat{A}$  ist, bekommt man mehrere Werte für  $A$  in identischen Systemen. Die Standardabweichung ist gegeben durch:

$$\sigma_A = \sqrt{(\Delta A)^2} = \underbrace{\sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}}_{>0}$$

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi \, d\tau \right|$$

**Beispiel:**

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \cdot \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi \, d\tau \right| = \frac{1}{2} \cdot \left| \int \Psi^* i\hbar \Psi \, d\tau \right| = \frac{1}{2} \cdot \hbar \cdot |i| \cdot \left| \int \Psi^* \Psi \, d\tau \right|$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

**In Worten:**

Ort und Impuls können nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden. Je genauer man den Ort bestimmt, desto unschärfer (ungenauer) wird der Impuls.

**2.5.1 „Energie-Zeit“-Unschärferelation**

Strenggenommen gibt es keinen Zeitoperator in der Quantenmechanik. Energie und Zeit sind folglich keine Kommutatoren. Stattdessen betrachten wir jetzt Energie- und Zeitunschärfe als Aspekt der zeitabhängigen Schrödingergleichung und definieren uns eine sogenannte Lebensdauer verbreiterung:

Jedem Zustand mit einer endlichen Lebensdauer kann nur eine unscharfe Energie zugeordnet werden. Wenn man das konsequent macht, erhält man  $\tau \Delta E \approx \frac{\hbar}{2}$ , wobei  $\tau$  die Zeitkonstante für den Abfall (der Lebensdauer eines Zustandes) ist. Diese Zeit-Energieunschärfe ist Grundlage in der Spektroskopie.

**Beispiel: Femtosekundenlaser**

Es sei  $\Delta \tau_p = 30 \text{ fs} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ . Beispielsweise gilt für ein Gauß-förmiges Strahlprofil  $\Delta \tau_p \cdot \Delta E = 0,441$ . Daraus ergibt sich:

$$\Delta E = 1,47 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \hat{=} 9,74 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 490 \frac{1}{\text{cm}}$$

Das heißt, es gilt  $\lambda_{max} = 800 \text{ nm}$  und  $\Delta \lambda = 31 \text{ nm}$ .

**2.6 Einfache Anwendungen der Quantenmechanik**

**2.6.1 Teilchen im Kasten**

**Beispiel:**

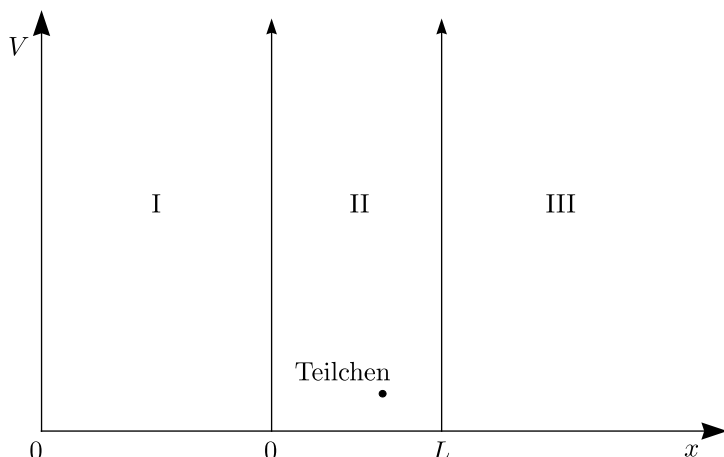
- \* Konjugierte Kohlenwasserstoffatome (Butadien)
  - Farbstoffe, Polymere
- \* Erweiterung auf Elektronen im Metall (periodisches Potential)

**Vorgehen:**

1. Gesamtenergie klassisch aufschreiben
2. Übersetzung in Operatoren  $\Rightarrow \hat{x}$
3. Lösung der Schrödinger-Gleichung (Differentialgleichung) suchen, die stetig, eindeutig und endlich ist

**2.6.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Translationsbewegung eines Teilchens mit Masse  $m$  im eindimensionalen Kasten**

Teilchen im Kasten: Schrödinger-Gleichung für Teilchen im Potential



Das Teilchen kann klassisch jede beliebige Energie annehmen.

1.)  $H = \frac{p^2}{2m} + V, V = 0$  für  $0 \leq x \leq L$  und  $V = \infty$  für  $x < 0 \wedge x > L$

2.)  $\hat{H} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}}_{\text{const.}} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \underbrace{(E - V)}_{\text{const.}} \Psi = 0$

Dies ist eine Differentialgleichung 2.Ordnung.

3.) Lösung der Schrödingergleichung:

Außerhalb des Kastens ist nur  $\Psi = 0$  möglich, da  $V \mapsto \infty$  gilt. Die Lösung innerhalb des Kastens ist  $\Psi = A \sin kx + B \cos kx$ . Aufgrund der Stetigkeit für  $x = 0$  und  $x = L$  ergeben sich die Bedingungen  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ . Hieraus ergibt sich dann  $B = 0$  und  $\sin kx = 0$ . Mit  $kL = n\pi$  sind nur diskrete Lösungen möglich mit  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ .

$$\Psi = A \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

**Endlichkeit, d.h. Normierung, Aufenthaltswahrscheinlichkeit:**

Siehe beispielsweise BRONSTEIN:

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = \int_0^L A^2 \sin^2 \left( \frac{n\pi}{L} x \right) dx = A^2 \left[ \frac{1}{2} x - \frac{L}{4n\pi x} \sin \left( \frac{2n\pi}{L} x \right) \right]_0^L$$

Es ergibt sich hieraus  $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$  und damit können wir die Eigenfunktionen für Teilchen im eindimensionalen Kasten aufschreiben:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

Die Lösungen sind stehende Wellen. Des weiteren berechnen wir die Eigenwerte der Energie:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_n \Psi = 0 \text{ für } 0 \leq x \leq L$$

Dies kann bewerkstelligt werden durch Einsetzen von

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

in die Schrödingergleichung. Dazu bilden wir die 1. und 2. Ableitung:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left( \frac{n\pi}{L} \right) \cos \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\sqrt{\frac{2}{L}} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

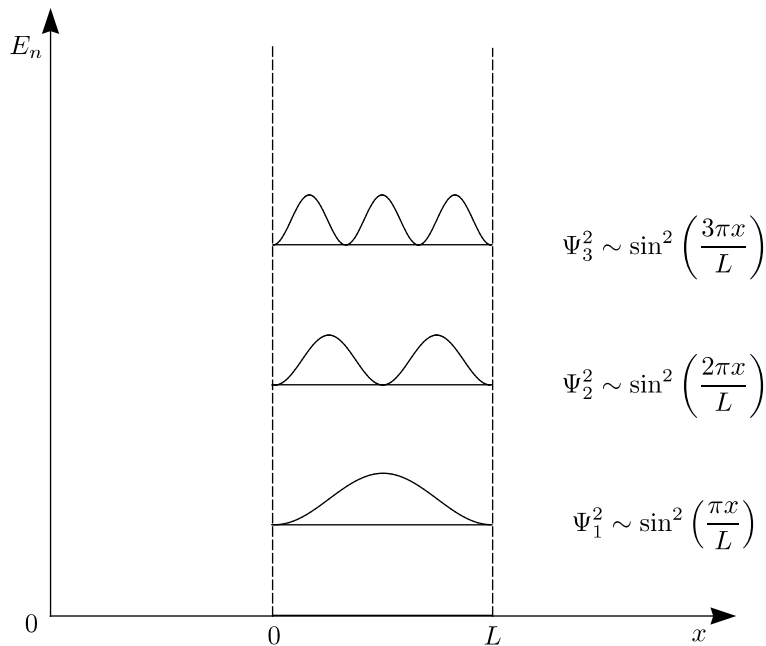
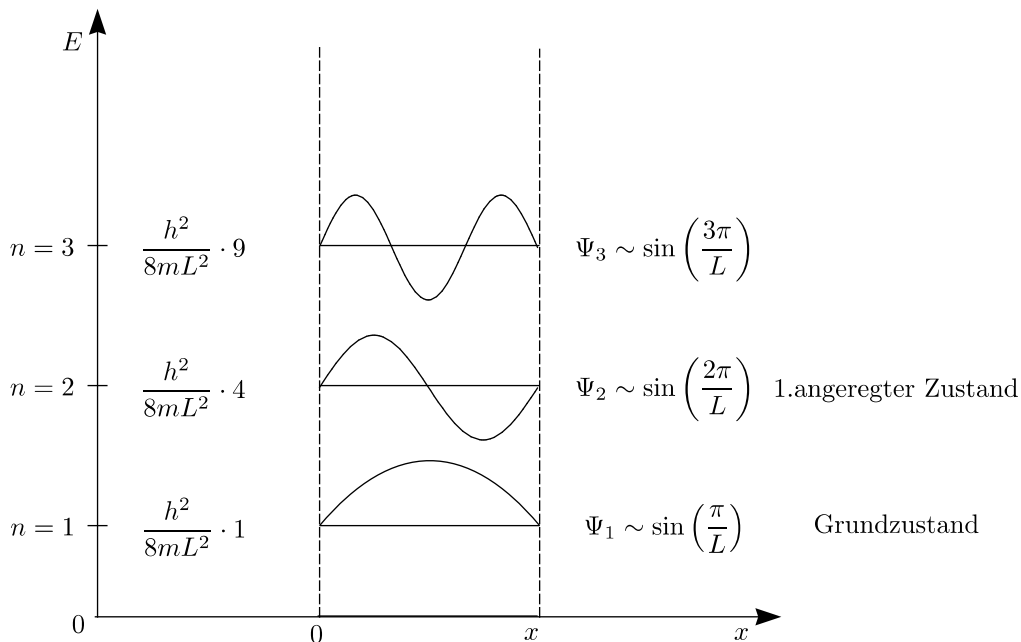
$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left[ -\sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right] + E_n \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = 0$$

Daraus erhalten wir schlußendlich:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2 \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Es liegen nur diskrete Energiewerte vor (Quantelung).

### 2.6.3 Diskussion der Eigenfunktion $\Psi(x)$ , der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(x)|^2$ und der Energieeigenwerte $E_n$



#### Unschärferelation:

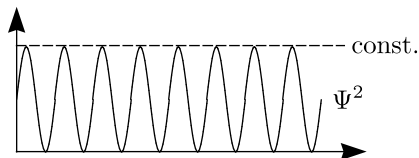
$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \text{ o.k. } \Rightarrow \text{ siehe Übungsaufgabe Nr.2}$$

Wenn wir den Kasten größer machen ( $L$  größer), dann wird  $\Delta x$  größer, die Position wird unschärfer. Wenn  $\Delta p_x$  kleiner wird, kann man den Impuls exakter angeben. Die „Nullpunktsenergie“ ist:

$$\frac{h^2}{8mL^2} \text{ für } n = 1 \text{ auch bei } T = 0 \text{ K}$$

**Wichtige Merkmale:**

1. Korrespondenzprinzip: Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Teilchen im Kasten überall gleich groß. Das Verhalten wird angenähert für große  $n$ .

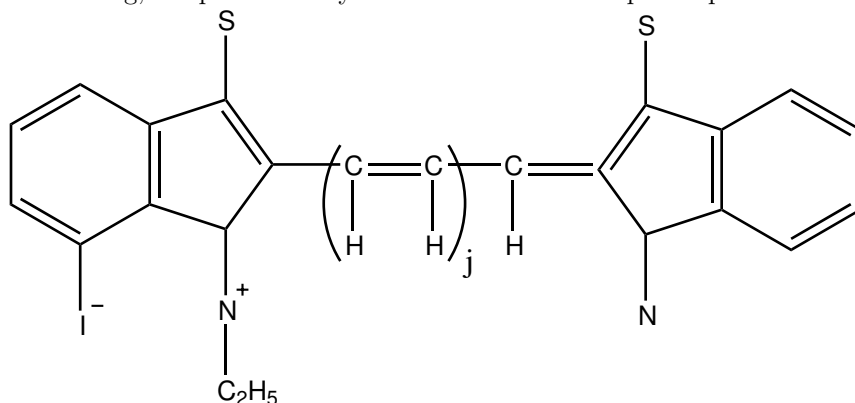


Die klassische Mechanik ist ein Grenzfall der Quantenmechanik für  $n \mapsto \infty$ .

2. Energiezustände immer dichter für  $n \mapsto \infty$   
Es liegt dann ein kontinuierliches Energiespektrum vor.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_{n+1} - E_n}{E_n}$$

3.  $\langle p_x \rangle = 0$ : Teilchen fliegen gleichwahrscheinlich nach links und rechts (stationärer Zustand)
4. Anwendung, beispielsweise Cyanin-Farbstoff  $\Rightarrow$  Absorptionsspektrum



$j$  variabel:  $\left. \begin{array}{l} j = 1 \Rightarrow \lambda_{max} = 560 \text{ nm} \\ j = 3 \Rightarrow \lambda_{max} = 760 \text{ nm} \end{array} \right\} j \text{ größer} \hat{=} L \text{ größer: } E \text{ kleiner, } \lambda \text{ größer}$

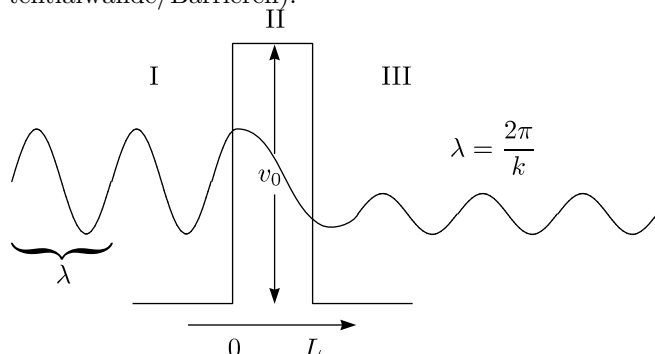
**2.6.4 Der Tunneffekt**

**Beispiel: Elektron-Transfer-Reaktionen:**

Der Tunneffekt ist im allgemeinen wichtig bei Teilchen mit kleiner Masse (Elektronen, Protonen, Neutronen)

**Rastertunnelmikroskopie (STM):**

Behandlung wie Teilchen im eindimensionalen Kasten, aber mit endlicher Höhe und Dicke der „Wände“ (Potentialwände/Barrieren).



1. Ankommende und reflektierte Wellen
2. Exponentieller Abfall
3. Veränderte Amplitude

### 2.6.5 Lösung der Schrödinger-Gleichung für Teilchen im zweidimensionalen Kasten

**Anwendung:**

„Quantengehege“ (quantum corral): EIGLER (IBM)  
 Fe auf Cu(111)

- \* Rechteck
- \* Stadion (Oval)

### 2.6.6 Lösung der Schrödinger-Gleichung für Teilchen im dreidimensionalen Kasten

Es gilt  $V(x, y, z) = 0$  innerhalb des Kastens und  $V \mapsto \infty$  außerhalb. Die Schrödinger-Gleichung für dreidimensionalen Fall lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi(x, y, z)$$

Als Lösungsansatz führen wir eine Trennung der Variablen durch:  $\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ . Man erhält damit 3 Differentialgleichungen:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Für die Energieeigenwerte gilt:

$$E(n_x, n_y, n_z) = E_x + E_y + E_z = \boxed{\frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)}$$

3-fache Entartung liegt vor, wenn gilt:

$$\left. \begin{matrix} n_x & n_y & n_z \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \sum n = 6$$

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6\hbar^2}{8mL^2}$$

Ein allgemeines Prinzip der Quantenmechanik ist, daß die Entartung als Resultat der zugrundeliegenden Symmetrie aufgehoben wird.

**Beispiel für Anwendungen des Teilchens im 3d-Kasten:**

In der statistischen Thermodynamik läßt sich die molekulare Zustandssumme

$$Q = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

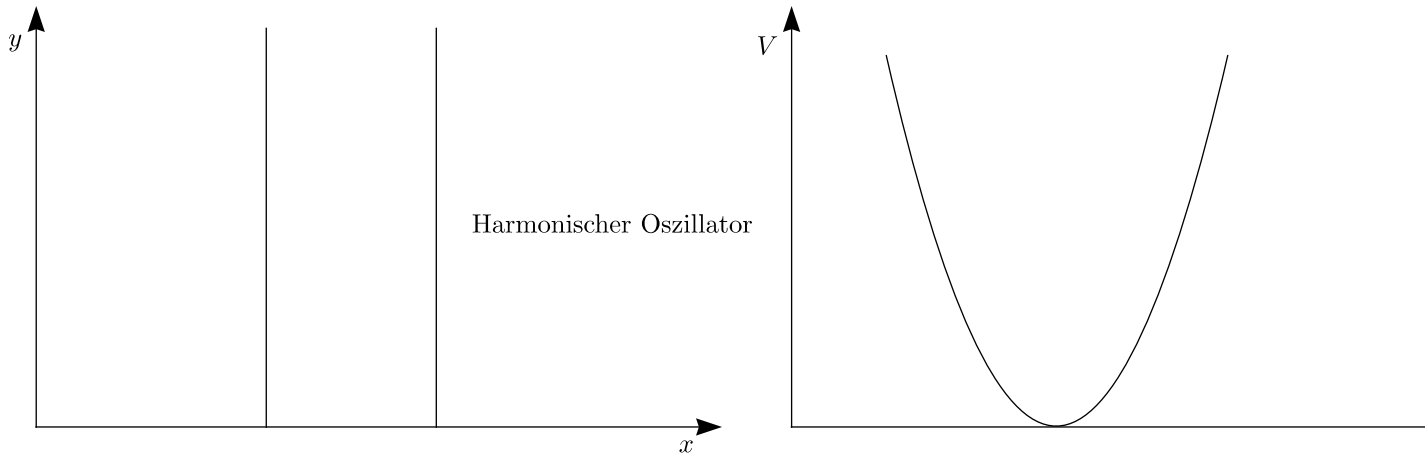
beispielsweise angegeben durch

$$Q = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{E(n_x+n_y+n_z)}{k_B T}}$$

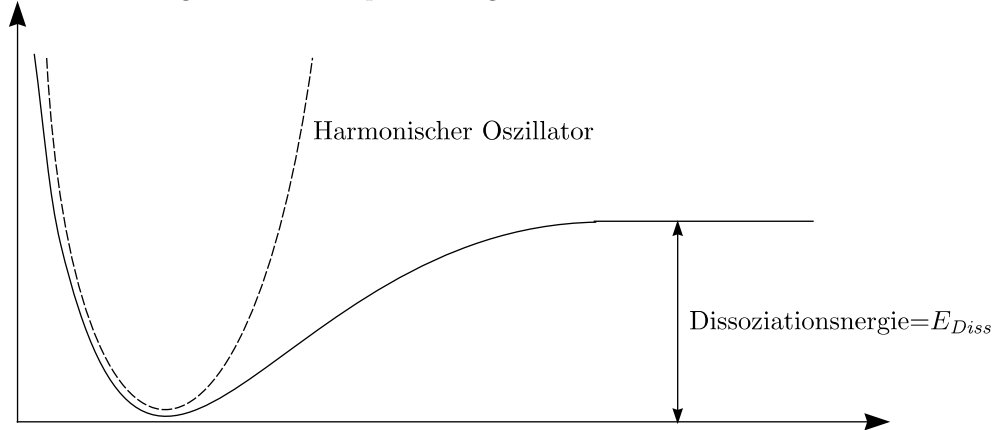


## 2.7 Der harmonische Oszillator

### Teilchen im Kasten:



Molekülbindungen können beispielsweise gut durch das Morse-Potential beschrieben werden:



$$V(x) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(x-x_0)} \right)^2$$

$D_e$  ist hierbei die Dissoziationsenergie und  $\beta$  eine molekulspezifische Konstante. Wir entwickeln das ganze in eine Taylor-Reihe:

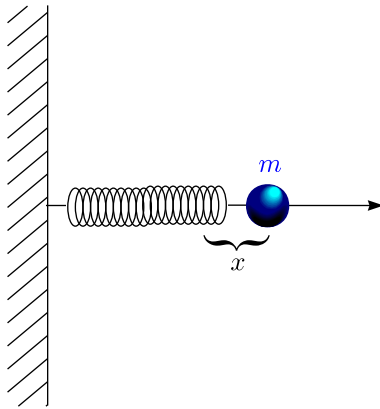
$$V(x) \approx V(x_0) + 0 + \frac{1}{2} \underbrace{\left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=x_0}}_{\text{Kraftkonstante } k} \Delta x^2$$

Man bezeichnet diese auch als harmonische Näherung.

### Vorschrift für Berechnung des harmonischen Oszillators:

1. Gesamtenergie

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \text{ mit } V = \frac{1}{2} kx^2$$



2. Übersetzen in Operatoren

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

3. Lösen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \Psi = E \Psi \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2} \right) \Psi = 0$$

Diese ist eine Differentialgleichung vom Typ:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + (\varepsilon - \alpha^2 x^2) \Psi = 0 \text{ mit } \varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ und } \alpha = \sqrt{\frac{km}{\hbar}}$$

Dazu verwenden wir folgenden Lösungsansatz:

$$f(x) = e^{-\alpha^2 \frac{x^2}{2}} \cdot \Psi(x)$$

Die allgemeine Lösung sind Eigenfunktionen  $\Psi_n$  der Form:

$$\Psi_n(x) = N \cdot \text{Polynom} \cdot \text{Gauß-Funktion} = N_n \cdot H_n \left( \alpha^{\frac{1}{2}} x \right) \exp \left( -\alpha^2 \frac{x^2}{2} \right)$$

$n$  ist hierbei eine Quantenzahl. Die charakteristische Frequenz (Schwingungsfrequenz) ist gegeben durch:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ bzw. } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ mit der reduzierten Masse } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Für die Normierungskonstante  $N_n$  gilt außerdem:

$$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n \cdot n!}} \cdot \left( \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$H_n(\alpha^{\frac{1}{2}} x)$  sind die sogenannten Hermiteschen Polynome:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \cdot \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \text{ mit } \xi = \alpha^{\frac{1}{2}} \cdot x$$

$$H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2, H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$$

Hermitesche Polynome gehorchen außerdem der Rekursionsbeziehung:

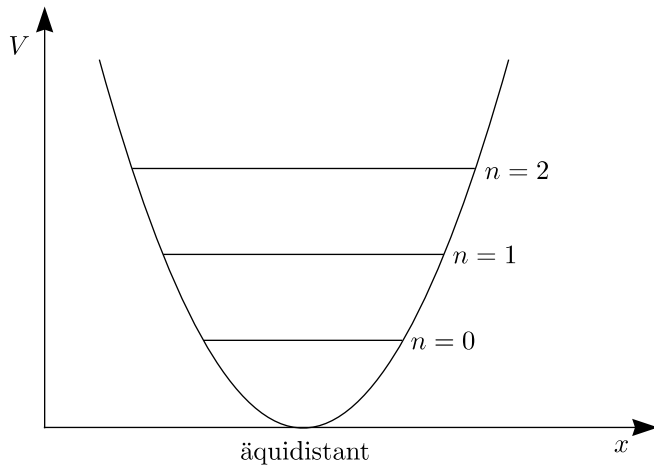
$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)$$

Zu jedem  $\Psi_n$  gehört ein Energieeigenwert  $E_n$ :

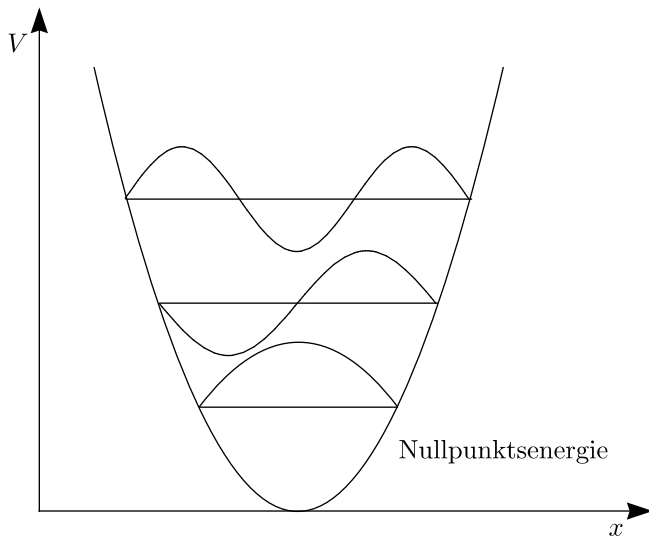
$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = h \nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

2.7.1 Eigenschaften des harmonischen Oszillators

a.) Energiezustände:

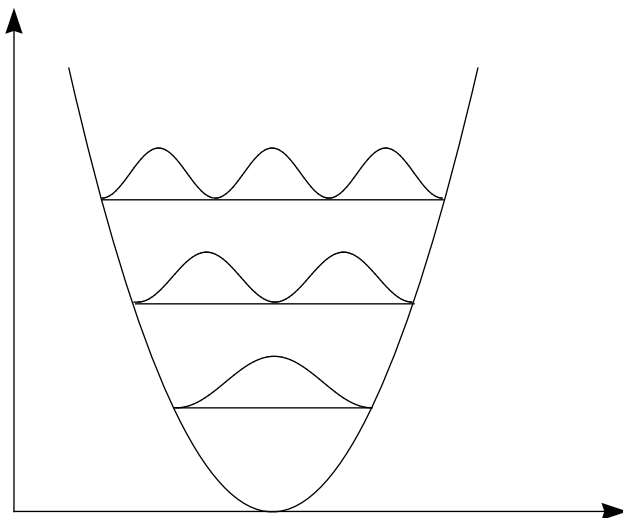


b.) Wellenfunktion:



Die Nullpunktsenergie beträgt  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$  und die Zahl der Knoten ist gleich  $n$ .

c.) Aufenthaltswahrscheinlichkeit:



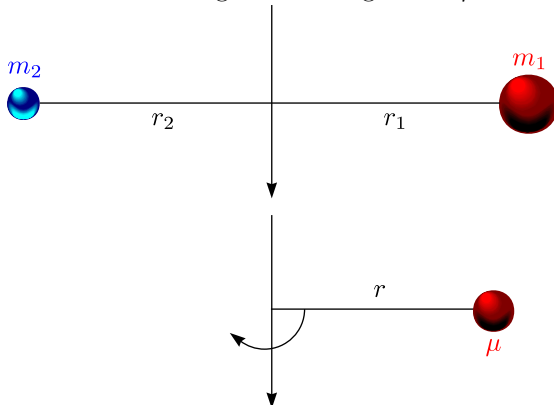
Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist  $\Psi^2$ . Für  $n \mapsto \infty$  gilt das Korrespondenzprinzip. Das größte  $\Psi^2$  findet sich in der Nähe der Umkehrpunkte (analog zur klassischen Mechanik). Das Nullpunktsniveau weicht jedoch von der klassischen Mechanik ab.

## 2.8 Der starre Rotator

### 2.8.1 Klassische Mechanik von Rotationsbewegungen

Masse  $m \Leftrightarrow$  Trägheitsmoment  $J = \sum_i m_i r_i^2$  (im Schwerpunktsystem)

Für ein zweiatomiges Molekül gilt  $J = \mu r^2$ .



Bahngeschwindigkeit  $v \Leftrightarrow$  Winkelgeschwindigkeit  $\omega = 2\pi\nu$

Impuls  $p \Leftrightarrow$  Drehimpuls  $L = \mu \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$

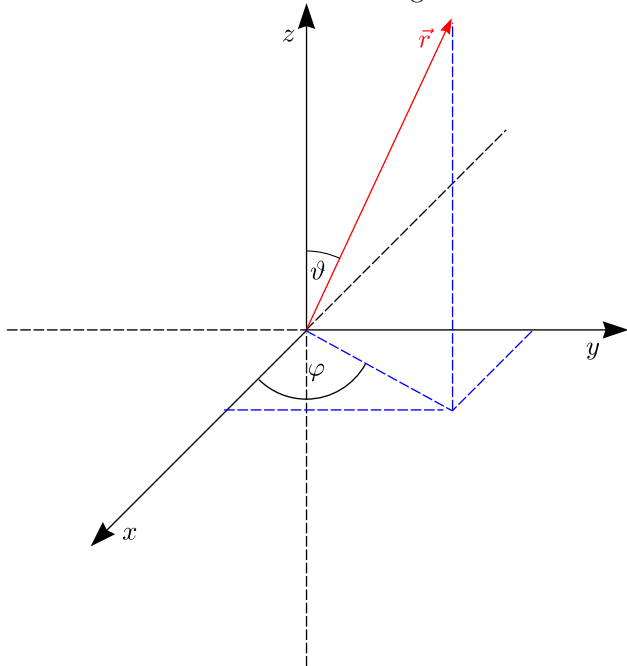
Kinetische Energie  $E_{kin} \Leftrightarrow$  Rotationsenergie  $E_{rot} = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{L^2}{2J}$

### 2.8.2 Quantenmechanische Betrachtung des starren Rotators im Raum

#### Beispiel: Rotationsbewegung eines zweiatomigen Moleküls

Wir nehmen an, daß der Rotator starr sei, das heißt, Schwingungen seien vernachlässigbar klein. Die Gesamtenergie besteht damit nur aus kinetischer Energie; es gibt keine potentielle Energie.

Wir wandeln das ganze von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten um. Der Abstand vom Schwerpunkt ist somit konstant und die Richtungen werden durch zwei Winkel festgelegt.



$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta$$

Für den Hamiltonoperator gilt dann:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \xrightarrow{\text{Transformation}} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Für einen starren Rotator ist  $r = \text{const.} = r_0$ . Wir stellen die Schrödingergleichung auf:

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] = E \Psi$$

Wir machen einen Lösungsansatz in der Form Trennung der Variablen:  $\Psi = \Theta(\vartheta), \phi(\varphi)$ . Einsetzen und Umformen ergibt:

$$\frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2\mu r_0^2 E}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = 0$$

$\vartheta$  und  $\varphi$  sind unabhängige Variablen.

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial \mu r_0^2 E}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta = -\frac{1}{\phi(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2}$$

Beide Seiten müssen konstant  $= m^2$  sein. Wir erhalten zwei neue Differentialgleichungen:

1.)  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \phi = 0$

Deren Lösung lautet  $\phi = \exp(im\varphi)$  mit  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

2.)  $\frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2\mu r_0^2 E \sin^2 \vartheta}{\hbar^2} = m^2$  mit  $-1 \leq x \leq 1 \Leftrightarrow 0 \leq \vartheta \leq \pi$

Diese Differentialgleichung ist von folgender Form:

$$\boxed{(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left( \frac{2JE}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P(x) = 0}$$

Die Lösungen dieser Gleichung für  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  sind die assoziierten Legendre-Polynome  $\theta(\vartheta) = P_e^m(\cos \Theta)$ .

Damit ergeben sich folgende Eigenfunktionen  $\Psi(\vartheta, \varphi)$ :

$$\boxed{\Psi(\vartheta, \varphi) = \underbrace{P_e^m(\cos \Theta)}_{\substack{\text{Kugelflächenfunktion} \\ \text{„spherical harmonic“}}} e^{im\varphi}}$$

Betrachten wir als Beispiel explizite Lösungen für  $\Psi$ :

$l$	$m$	$\Psi$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(i\varphi)$

Wichtige Eigenschaften sind die beiden Quantenzahlen  $m_l$  und  $l$ :

a.) Gesamtdrehimpuls

$$L^2 = l(l+1) \text{ mit } l = 0, 1, \dots, +\infty$$

Man bezeichnet  $l$  als Drehimpulsquantenzahl. Mit  $l$  ist auch die Rotationsenergie gequantelt:

$$E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar}{2J}$$

b.) Richtungsquantisierung  $L_z = m_l \hbar$

## 2.9 Mit Lasern auf der Jagd nach Molekülen

Moleküle sind Einheiten chemisch gebundener Atome, z.B. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> bis hin zur DNA.

### 2.9.1 Der Laser

Laser bedeutet „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“.

**Eigenschaften des Laserlichts:**

- \* Laserlicht ist kohärent (feste Phasenbeziehung).
- \* monochromatisch

Es gibt verschiedene Lasertypen.

- \* Kontinuierliche Laser  $\Leftrightarrow$  Wellenlänge sehr gut bestimmt, Zeit unbestimmt
- \* Gepulste Laser  $\Leftrightarrow$  Wellenlänge unbestimmt, Zeit sehr gut bestimmt

**Natur des Lichts: Dualismus Welle - Teilchen**

1.) Welle:

- \* Lichtgeschwindigkeit  $c = 300\,000 \frac{\text{km}}{\text{s}}$  bzw.  $3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
- \* Wellenlänge  $\lambda$
- \* Frequenz  $\nu$

Hierbei gilt der wichtige Zusammenhang  $\lambda \cdot \nu = c$ . Für gelbes Licht gilt beispielsweise  $\lambda \approx 500 \text{ nm} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  und  $\nu = \frac{c}{\lambda} = 6 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}$ .

• Photonen:

- \* Lichtteilchen („Atome“ des Lichtes)  $6 \cdot 10^{23}$  Photonen = 1 Einstein
- \* Plancksches Wirkungsquantum  $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- \* Diese besitzen keine Ruhemasse, aber es gilt immer Einsteins bekannte Formel  $E = mc^2!$
- \* Energie:  $E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega$  mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  und  $\omega = 2\pi\nu$
- \* Impuls:  $p = \frac{h}{\lambda}$
- \* Spin (Drehimpuls):  $s = \hbar$

Hierbei ergeben sich folgende Werte für 500 nm:

1 Einstein	
$E = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$E = N_A \cdot h\nu = 2400 \text{ kJ}$
$p = 1,3 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}}$	$p = N_A \cdot \frac{h}{\lambda} = 80 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$

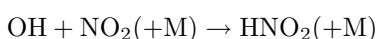
Die Wechselwirkung von Molekülen und Photonen wird von der chemischen Struktur der Materie bestimmt. Mittels der Spektroskopie bestimmt man die Struktur der Materie.

**Was passiert mit Molekülen nach Lichtabsorption?**

1. Änderung der Energie  $\Rightarrow$  Lumineszenz, Wärme, chemische Reaktion
2. Änderung des Impulses  $\Rightarrow$  Änderung der Geschwindigkeit
3. Änderung des Drehimpulses  $\Rightarrow$  Orientierung

**Beispiel aus der Atmosphärenchemie:**

In der Atmosphäre ist das wichtigste und reaktivste Teilchen das OH-Radikal.



- > 1.Aufgabe: OH-Radikale in Gegenwart von  $\text{NO}_2$  zu erzeugen



Anschließende Reaktion mit  $\text{NO}_2!$

- > 2.Aufgabe: Nachweis von OH

### 2.9.2 Dopplereffekt

Dieser zeigt sich durch:

$$\lambda' = \lambda \left( 1 \pm \frac{v}{c} \right)$$

Es ist somit ein Nachtunen des Lasers nötig.

#### Beispiel:

Für Natrium gilt  $m = 23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  und  $v \approx 300 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Dieser Wert entspricht einer mittleren Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur. Damit gilt für den Impuls eines einzelnen Atoms  $p = m \cdot v = 1,2 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}$ . Natrium absorbiert infolgedessen gelbes Licht der Wellenlänge 500 nm, da hier die Photonen den Impuls  $p_{ph} = 1,3 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}$  besitzen. Zum Anhalten braucht man dann  $\frac{p}{p_{ph}} \approx 10^4$  Photonen.

### 2.9.3 Das Lambert-Beersche Gesetz

Dieses Gesetz beschreibt folgenden Zusammenhang:

$$\frac{dI}{dx} = -\varepsilon \cdot I \cdot c$$

$\varepsilon$  ist der sogenannte Absorptionskoeffizient. Die Gleichung ist integrierbar für  $c = \text{const.}$

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

$$z = f(\lambda) : \text{Dim}\{\varepsilon\} = \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \text{ oder in SI-Einheiten: } \text{Dim}\{\varepsilon\} = \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

$\varepsilon$  ist die Wechselwirkungsfläche, die das Molekül dem Licht entgegenstellt. Man kann die Formel auch zur Basis 10 schreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} = 10^{-\lg e \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c} \text{ mit dem dekadischen Absorptionskoeffizienten } \alpha = \varepsilon \cdot \lg e$$

## 2.10 Linienbreite und Linienform

Die Unschärferelation führt zur Energieunschärfe bedingt durch die endliche Lebensdauer des oberen Zustandes.

$$\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

Mit der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$  ergibt sich beispielsweise  $\Delta E \approx 10^{-26} \text{ J}$  bzw.  $\Delta \nu \approx 10^7 \text{ Hz}$ . Dies ist die natürliche Linienbreite. Die Dopplerbreite (Temperatur) wird induziert durch den Dopplereffekt wegen der MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v) dv \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \text{ für eine Dimension}$$

Des Weiteren entsteht eine Druckverbreiterung durch Stöße mit der Umgebung. Wirken diese beiden Effekte zusammen, so ist eine homogene Linienbreite zu beobachten. Eine inhomogene Verbreiterung ergibt durch Einbau in die Umgebung (Festkörper, Flüssigkeiten).





# Kapitel 3

## Molekülspektroskopie

### 3.1 Überblick

- 1.) Freiheitsgrad
- 2.) Spinorientierung
- 3.) Molekülorientierung (Rotation)

Hier ist häufig von der Wellenzahl  $k = \frac{1}{\lambda}$  die Rede, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der entsprechenden Strahlung ist.  $k$  wird häufig in der Einheit  $\frac{1}{\text{cm}}$  angegeben. Die Energie  $E = h \cdot \nu$  besitzt hierbei folgende Entsprechungen:

$$8065 \frac{1}{\text{cm}} \hat{=} 1 \text{ eV} \hat{=} 23,06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \hat{=} 1,239 \text{ nm} \hat{=} 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

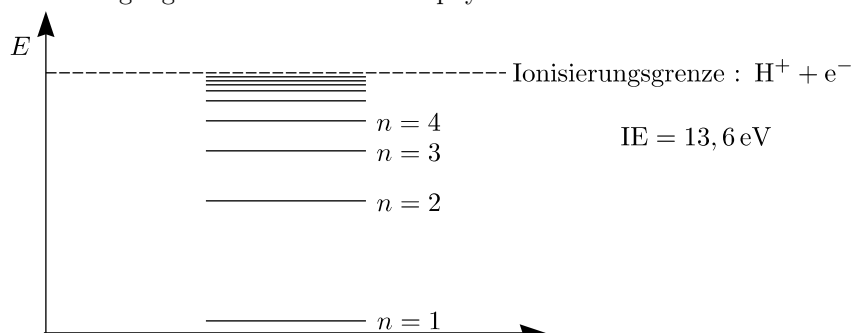
Strahlung	Radiowellen		Mikrowellen	Röntgenbereich	$\gamma$ -Strahlung (Mösbauer-Spektrallinien)
	Kernspinresonanz	Elektronenspinresonanz			
Wellenzahl $[\frac{1}{\text{cm}}]$	$10^{-2}$	1	100	$10^6$	$10^8$
Frequenz [Hz]	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$
Energie $[\frac{\text{J}}{\text{mol}}]$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$

- 1.) Änderung des Freiheitsgrades
- 2.) Spinumkehr
- 3.) Rotation
- 4.) Schwingung
- 5.) Valenzelektronenanregung

### 3.2 Vergleich der erlaubten Anregungen

#### 3.2.1 Anregungen in Atomen

Translationsbewegung  $\Leftrightarrow$  Eigenzustände liegen sehr dicht beieinander  
 Elektronische Anregung  $\Leftrightarrow$  keine Betrachtung möglich (primär nicht relevant für Spektroskopie)  
 Kernanregung  $\Leftrightarrow$  Kernphysik

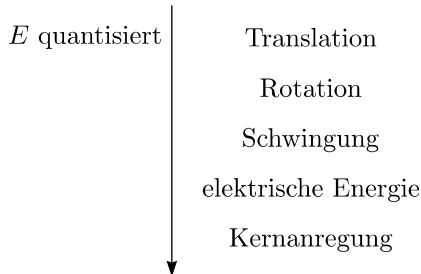


### 3.3 Spektroskopie neutraler bzw. geladener Atome

A<sup>+</sup> Kation

A<sup>-</sup> Anion

#### 3.3.1 Anregung in Molekülen

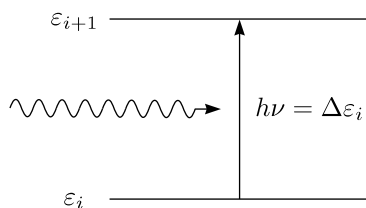


Die Energie eines Moleküls setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$\varepsilon_{i,\text{Molekül}} = \varepsilon_{i,\text{elektr}} + \varepsilon_{i,\text{vib}} + \varepsilon_{i,\text{rot}} + (\varepsilon_{i,\text{Kern}})$$

Ohne externe elektrische oder magnetische Felder gilt für die Energieänderung:

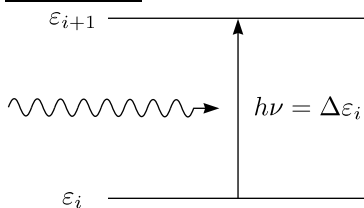
$$\Delta\varepsilon_i = \Delta\varepsilon_{i,\text{elektr}} + \Delta\varepsilon_{i,\text{vib}} + \Delta\varepsilon_{i,\text{rot}}$$



### 3.4 Experimentelle Verfahren und Aufbauten

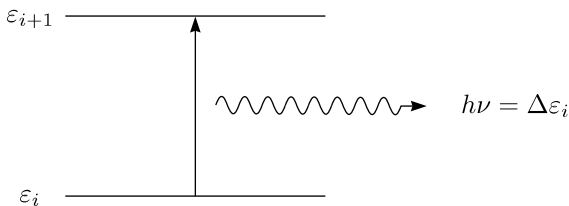
#### 3.4.1 Einteilung experimenteller Verfahren

a.) Absorption:



Die Resonanzbedingung für die Absorption ist  $h\nu = \Delta\varepsilon_i = |\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}|$ . Der Übergang ist damit nun „optisch erfaßt“.

b.) Emission:



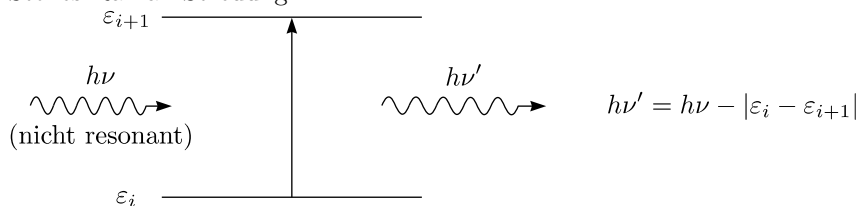
Die Emission ist isotrop, daher wird Licht absorbiert.

$$h\nu = |\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}|$$

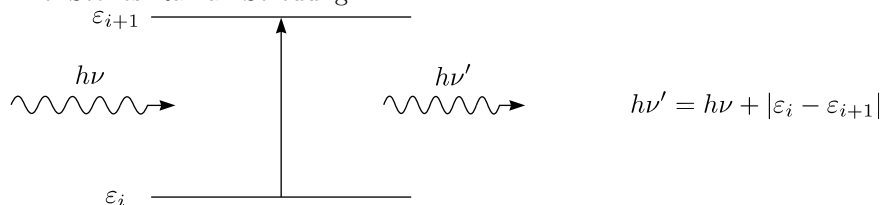
Fluoreszenz } Zeitskalen  
 Phosphoreszenz }  
 Lumineszenz }

c.) Raman-Streuung:

i.) Stokes-Raman-Streuung



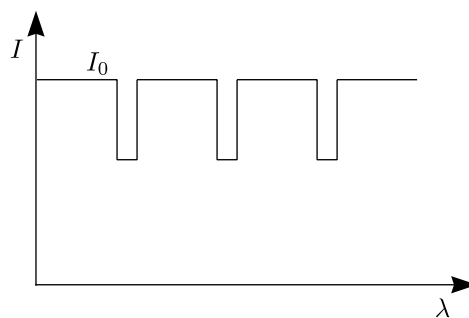
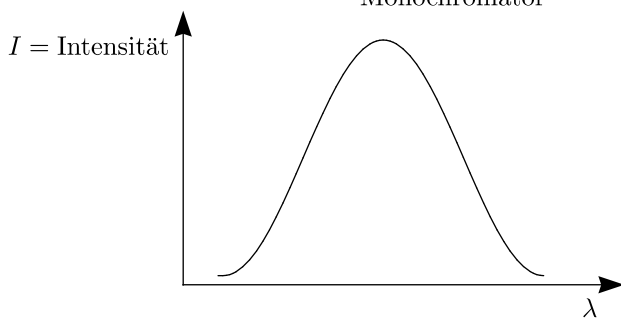
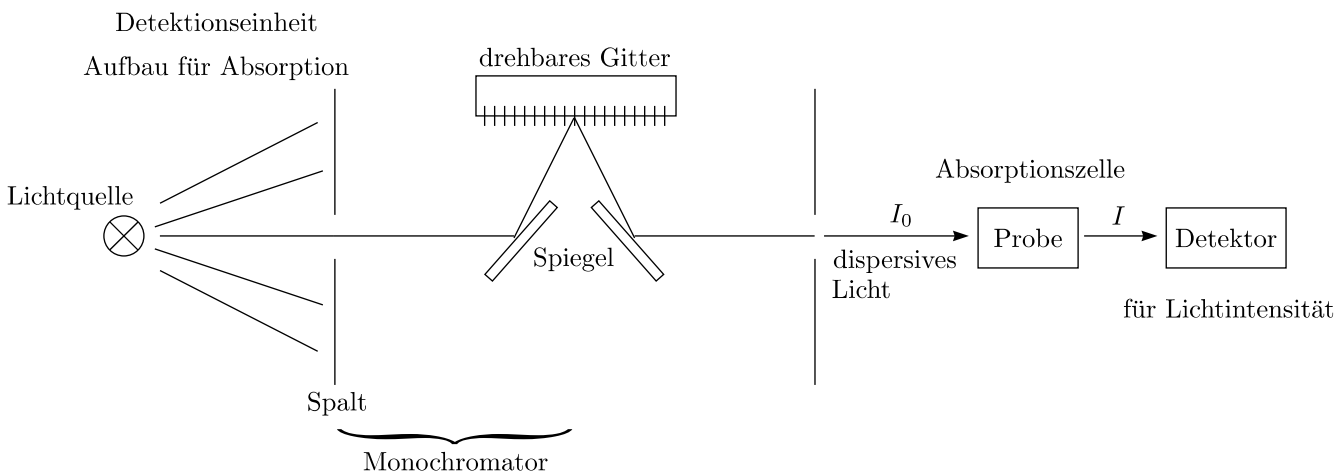
ii.) Anti-Stokes-Raman-Streuung



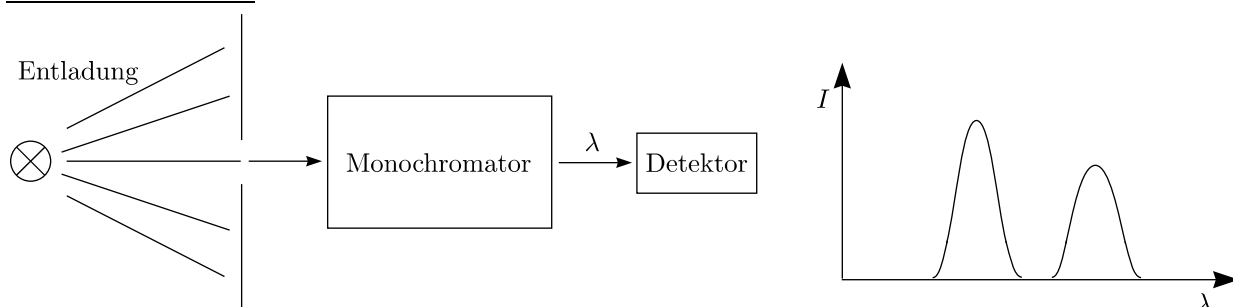
3.4.2 Experimentelle Aufbauten

Prinzipiell haben alle Aufbauten folgende Apparaturen gemein:

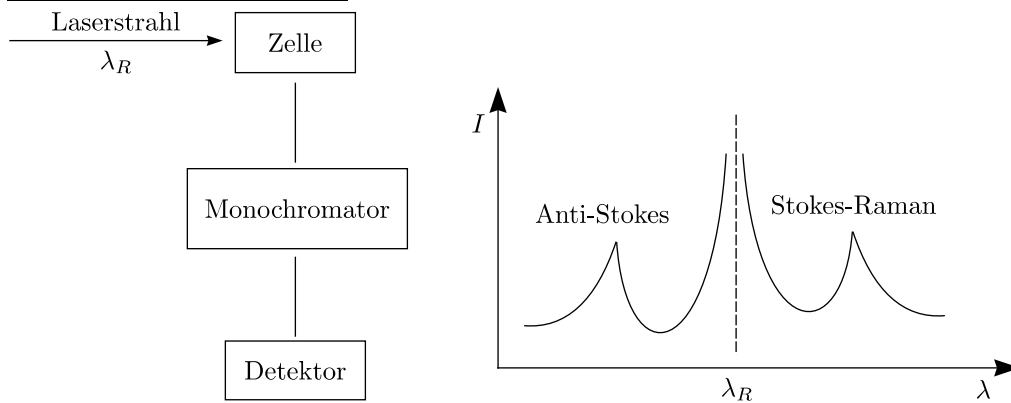
- 1.) Anregungsquelle (Lichtquelle)
- 2.) Spektrale Zerlegung durch „dispersives Element“ ( $\hat{=}$  Monochromator)



i.) Aufbau für Emission:

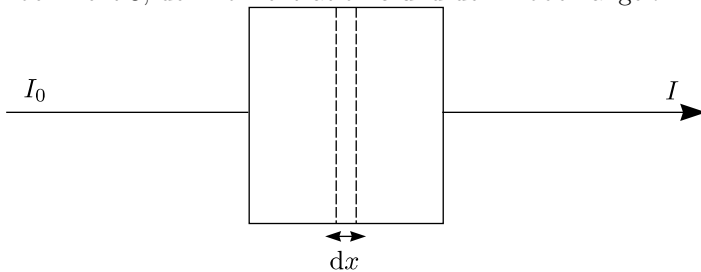


ii.) Aufbau für Raman-Streuung:



### 3.4.3 Linienintensität und Absorption

Für die Transmission (T) gilt  $0 \leq \frac{I}{I_0} \leq 1$ . Optische Dichte bzw. Absorbance (A) kann damit nun berechnet werden nach  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ . Des weiteren genügt A dem Lambert-Beer-Gesetz  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$  mit dem Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ , der Konzentration  $c$  und der Probenlänge  $l$ .



Die Intensitätsabschwächung  $dI = I - I_0$  ist proportional zu  $-cI dx = -\alpha c I dx$ . Experimente werden unter der Bedingung durchgeführt, daß  $N_{Absorber} \gg N_{Photonen}$  ist (sonst Sättigung). Wir formen den Ausdruck um und integrieren:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha c \int_0^l dx$$

Hieraus ergibt sich  $I = I_0 \exp(-\alpha c l)$ .

$$\log \frac{I_0}{I} = \log(e) \cdot \alpha \cdot c \cdot l = \epsilon \cdot c \cdot l$$

$\epsilon$  ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient mit der Einheit  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Er ist stoff- und wellenlängenunabhängig.

## 3.5 Auswahlregeln

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

Auswahlregeln beschreiben die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

- \* Transienter Dipoloszillator bei eingestrahelter Frequenz
- \* Zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \text{ mit } \hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

$\hat{H}^{(0)}$  beschreibt das ungestörte System und  $\hat{H}^{(1)}$  eine kleine, zeitabhängige Lösung wie beispielsweise  $-\mu E_0 \cos(2\pi\nu t)$ . Das Verfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung ist die zeitabhängige Störungstheorie. Übergänge finden nur dann statt, wenn  $|\mu_{fi}| \neq 0$  ist. Man spricht dann auch von der allgemeinen Auswahlregel. Spezielle Auswahlregeln sind beispielsweise  $\Delta J = \pm 1$  („+“ steht für Absorption, „-“ für Emission).

**Beispiel:**

Die Moleküle HCl, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> besitzen ein Rotationsspektrum, während aber N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> kein Rotationsspektrum haben.

**Anmerkung:**

Man kann zeigen, daß  $A_{21} \sim |\mu|^2$  und  $B_{12} = B_{21} \sim |\mu|^2$  gilt.

**3.5.1 Rotationsenergie von Molekülen**

Für ein beliebiges Objekt ist die Rotationsenergie klassisch wie folgt gegeben:

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

$L_x, L_y, L_z$  sind die Komponenten des Drehimpulses und  $I_x, I_y, I_z$  die jeweiligen Trägheitsmomente (senkrecht zueinander). Wir teilen die Moleküle in 4 Gruppen ein:

a.) Sphärische Kreisel (spherical top)

$$I_x = I_y = I_z$$

Beispiele sind hier die Moleküle CH<sub>4</sub> oder auch SF<sub>6</sub>.

b.) Symmetrische Kreisel (symmetrical top)

$$I_x = I_y \neq I_z \text{ bzw. } I_x \neq I_y = I_z$$

1. Prolat (zigarrenförmig, länglich)

$$I_x < I_y = I_z$$

Als Beispiel wollen wir hier CH<sub>3</sub>Cl anführen.

2. Oblat (tellerförmig, flach)

$$I_x = I_y < I_z$$

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Benzol) besitzt diese Form.

c.) Linearer Kreisel

$$I_x = I_y; I_z = 0$$

Hier sei HCl und CO<sub>2</sub> angeführt.

d.) Asymmetrische Kreisel

$$I_x \neq I_y \neq I_z$$

Beispiele sind H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH und das DNS-Molekül.

Zu diesen 4 Gruppen formulieren wir die Rotationsenergie:

a.) Quantenmechanische Formulierung:

Es gilt  $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L^2 \mapsto J(J+1)\hbar^2$  für  $J = 0, 1, 2, \dots$

$$E_J = E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hcB_1 J(J+1) = B_2 J(J+1) \text{ mit } B_1 = \frac{\hbar}{4\pi cI} \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]; B_2 = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Man bezeichnet  $B_1$  und  $B_2$  als Rotationskonstanten.

b.) 2 Quantenzahlen zur vollständigen Beschreibung:

Mit  $J$ , der Gesamtdrehimpulsquantenzahl und  $K$ , der Quantenzahl für die Richtungsquantisierung, (Drehimpuls in Richtung der Kreiselachse) erhalten wir:

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - C)K^2 \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \text{ und } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

Für  $A$  und  $C$  gilt:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_x}$$

$$C = \frac{\hbar}{4\pi c I_y} \text{ oder } C = \frac{\hbar}{4\pi c I_z}$$

Wegen  $K^2$  sind Rotationsniveaus zweifach entartet. Die Auswahlregeln sind  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta K = 0$ .

 c.) Formulierung:

Betrachten wir für  $K = 0$  die Energie  $E(J) = BJ(J + 1)$  mit  $J = 0, 1, 2, \dots$ . Uns interessieren Energieniveaus und Spektrum des Rotationsübergangs:

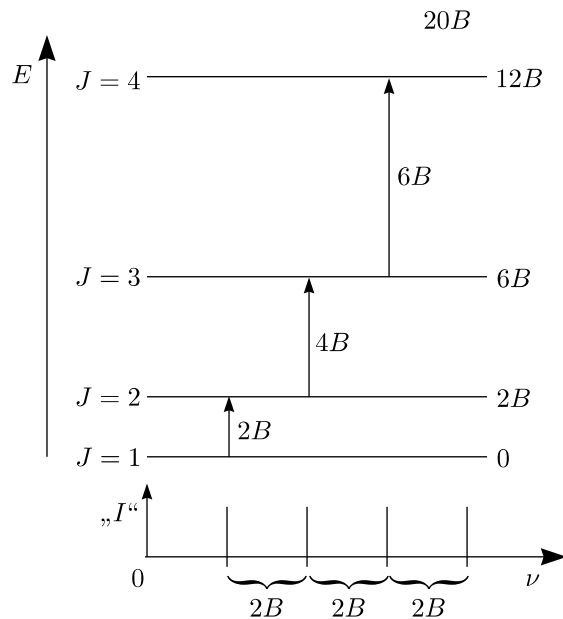
$$\Delta E_{rot} = E_{J+1} - E_J = B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = B(J + 1)(J + 2 - J) = 2B(J + 1)$$

Abstände zwischen Rotationsübergängen läßt sich aus dem Spektrum ablesen.

$$\Delta \tilde{\nu}_{rot} = \Delta \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} - \Delta \tilde{\nu}_{J-1 \rightarrow J} = 2B(J + 1) - 2BJ = 2B$$

$$\Delta E_{rot} = 2B(J + 1); \tilde{\nu} = 2B$$

( $\Delta \tilde{\nu}_{rot}$ )



Die Auswahlregel bedingt für den starren Rotator den gleichen Abstand ( $2B$ ). Für zweiatomige Moleküle ist die Bestimmung des Bindungsabstandes möglich, da  $B \sim \frac{1}{I} = \frac{1}{\mu R^2}$  ist. Bei zweiatomigen Molekülen benötigt man die Isotopensubstitution und Isotopenspektroskopie zur Bestimmung von  $R$ .

 d.) Forderungen

$$I_x \neq I_y \neq I_z$$

Kompliziertes Energieschema und Spektrum, demnach sehr erfolgreich bei kleinen Molekülen wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$ .

### 3.5.2 Zentrifugaldehnung oder der nichtstarre Rotator

Durch Lösung der Schrödinger-Gleichung erhält man

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \text{ mit } D = \frac{4B^2}{\tilde{\nu}^2}$$

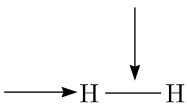
$D$  ist die Zentrifugalverzerrungskonstante mit der Einheit  $\frac{1}{\text{cm}}$ .

- Abstände der Energieniveaus werden mit zunehmendem  $J$  kleiner im Vergleich zum starren Rotator.
- Bindungslängen werden größer für große  $J$ .

### 3.5.3 Linienintensitäten

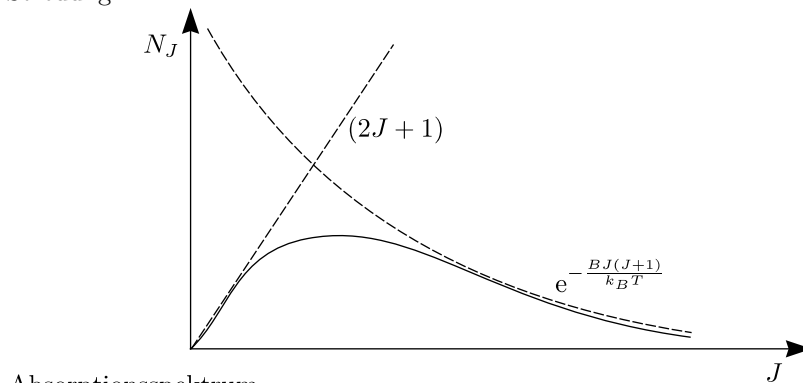
Die BOLTZMANN-Verteilung dient zur Beschreibung der Besetzungsdichte der einzelnen Niveaus:

$$\frac{N_J}{N_0} = \underbrace{(2J+1)}_{\substack{\text{Entartung} \\ \text{siehe Kapitel 5.3}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right) = (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right)$$

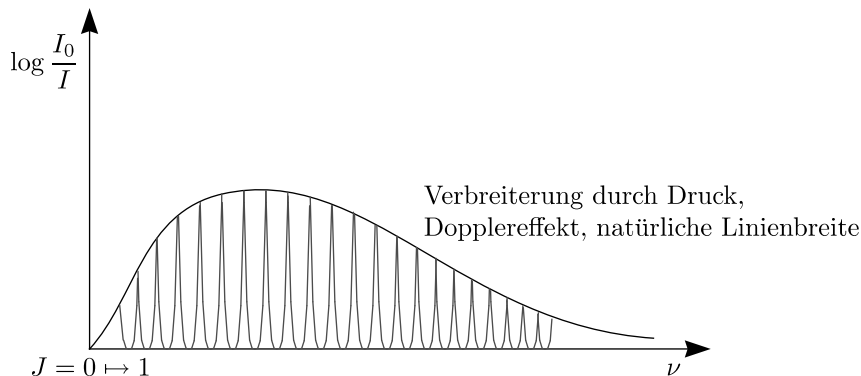


### 3.5.4 Rotations-Raman-Spektroskopie

Die allgemeine Auswahlregel ist durch die anisotrope Polarisierbarkeit  $\mu_{rel} = \alpha \cdot E$  gegeben. Anisotropie bedeutet, daß die Polarisierbarkeit von der Richtung des Feldes relativ zum Molekül abhängt.  $\text{CH}_3$  und  $\text{SF}_6$  sind jedoch weder mikrowellen-, noch Rotations-Raman-aktiv (sphärische Kreisel). Die spezielle Auswahlregeln sind  $\Delta J = \pm 2, \Delta J = 0$ . Dies ist jedoch trivial; es findet keine Energieänderung statt, sondern man beobachtet nur Rayleigh-Streuung.



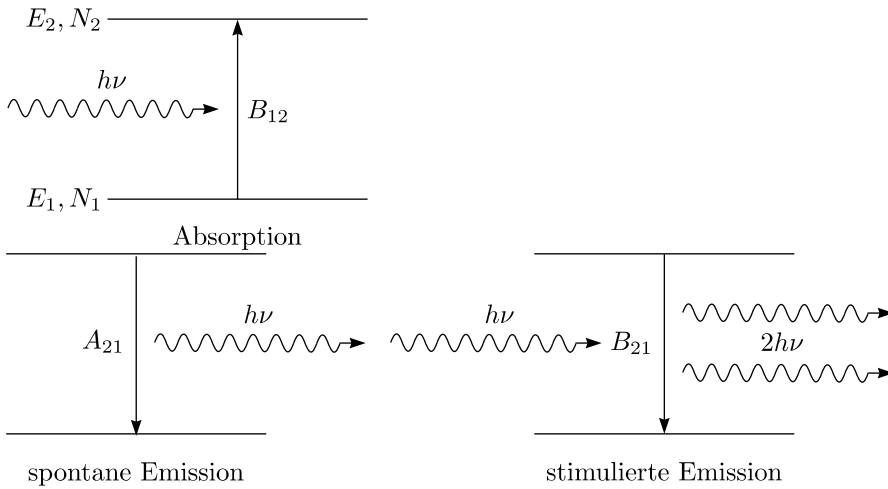
Absorptionsspektrum



## 3.6 Einstein-Koeffizient für Absorption und Emission

### Beispiel:

Wechselwirkung eines Atoms oder Moleküls (mit 2 Energiezuständen) mit elektromagnetischer Strahlung



**Annahmen:**

- \* Nur Absorption und Emission in diskreten Energiequanten
- \* System im thermischen Gleichgewicht

1. Absorption:

$$\frac{dN_{12}}{dt} = B_{12} \cdot u(\nu) \cdot N_1$$

$B_{12}$  ist der Einsteinkoeffizient,  $u(\nu)$  die Strahlungsdichte mit der Einheit  $\frac{\text{J}\cdot\text{s}}{\text{m}^3}$ .  $B_{12}$  gibt die Übergangswahrscheinlichkeit je Zeit- und Strahlungsdichteeinheit an.

2. Spontane Emission:

$$\frac{dN'_{21}}{dt} = A_{21} \cdot N_2$$

$A_{21}$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit.

3. Stimulierte Emission:

$$\frac{dN''_{21}}{dt} = B_{21} \cdot u(\nu) \cdot N_2$$

Im Gleichgewicht gilt  $dN_{12} = dN'_{21} + dN''_{21}$ . Gleichsetzen der Gleichungen von 1.) bis 3.) liefert:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot u(\nu)}{A_{21} + B_{21}u(\nu)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}$$

Der Term auf der rechten Seite ist die Boltzmannverteilung für das Verhältnis der Besetzungszahlen. Es ergibt sich hieraus:

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - B_{21}} \text{ mit } h\nu = E_2 - E_1$$

Zur Bestimmung von  $A$  und  $B$  beachten wir die Grenzbedingung  $u(\nu) \mapsto \infty$  für  $T \mapsto \infty$ . Aus der ergibt sich nämlich  $B_{21} = B_{12}$ . Es läßt sich also Absorption und stimulierte Emission als Funktion von  $u(\nu)$  beschreiben ( $\Rightarrow$  Kohärente Prozesse). Für  $A_{21}$  und  $B_{12}$  gilt:

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left( \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right)} \text{ mit } \frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$



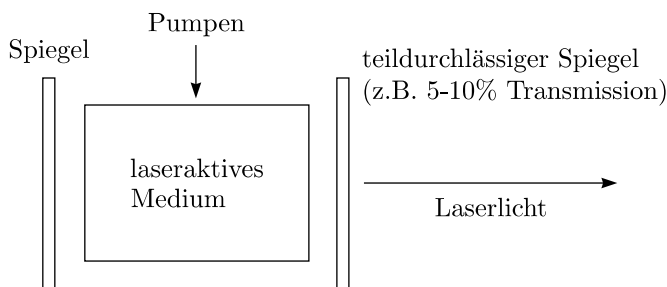
### 3.7 Grundbegriffe des LASERS

LASER=Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

#### 3.7.1 Besondere Eigenschaften

1. Zeitliche Kohärenz (hohe Monochromatie): Linienbreiten bis in Hz-Bereich  
 Für die relative Linienbreite für sichtbaren Spektralbereich gilt  $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-15}$ . Ein kohärenter Wellenzug besitzt damit die Länge  $l = c \cdot \Delta t = \frac{c}{\Delta\nu} \sim 3 \cdot 10^8$  m. Vergleiche mit gewöhnlicher Länge  $l \sim 1$  m
2. Räumliche Kohärenz: starke Bündelung des Lichts (nur begrenzt durch Beugungseffekte im Laser)
3. Hohe Strahlungsintensität bis  $10^{18} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  im gepulsten Betrieb
4. Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse bis  $< 10^{-15}$  s

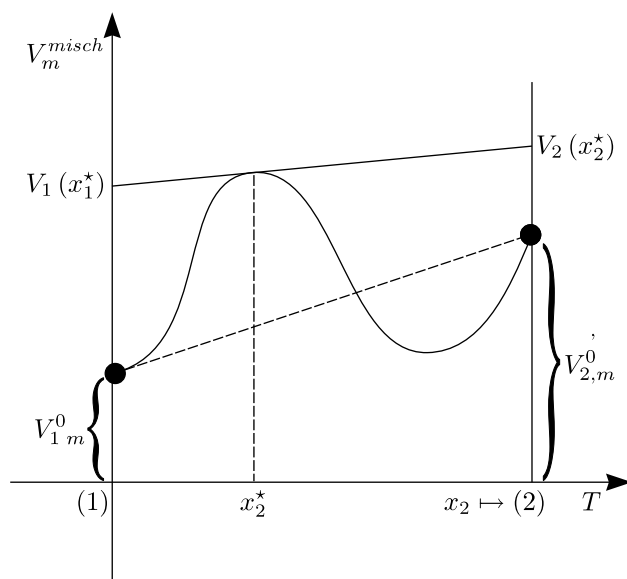
#### 3.7.2 Schematischer Aufbau eines Lasers (Resonator)



#### Lasermaterial:

- \* Beispielsweise Festkörper (z.B. Rubin  $\Rightarrow$  Cr:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rot) wegen Cr-Dotierung (1.LASER 1960)
- \* Farbstoffe
- \* Gase
- \* Halbleiter

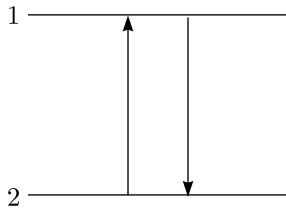
#### Reflexion an Spiegeln $\Rightarrow$ Ausbildung einer stehenden Welle



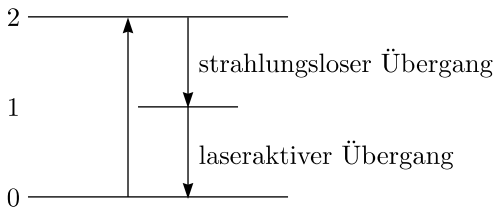
### 3.7.3 Pumpschemata

Durch Pumpen im angeregten Zustand entsteht spontane Emission. Aber wenn ein solches Photon auf weiteres, angeregtes trifft, ergibt sich stimulierte Emission.

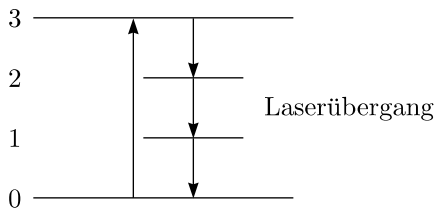
a.) 2-Niveau-System:



b.) 3-Niveau-System:



c.) 4-Niveau-System:



#### Bilanzgleichungen und Laserbedingungen:

Stimulierte Emission	$WN_2n$
Absorption	$-WN_1n$
Spontane Emission	$W'N_2$
Verluste	$-\frac{n}{t_0}$

$W$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit,  $n$  die Photonenzahl und  $t_0$  die Lebensdauer eines Photons im Laserresonator.

#### Bilanzgleichung für Photonenzahl:

$$\frac{dn}{dt} = W(N_2 - N_1)n + W'N_2 - \frac{n}{t_0} \quad \text{mit } W = \frac{1}{VD(\nu) \cdot \Delta\nu \cdot \tau}$$

$V$  ist hier das Volumen des Lasermaterials,  $\Delta\nu$  die Linienbreite des elektronischen Übergangs von  $2 \mapsto 1$ ,  $\tau$  die Lebensdauer für Niveau 2,  $D(\nu)$  die Zahl der möglichen stehenden Wellen im Einheitsvolumen im Frequenzbereich  $\nu \dots \nu + d\nu$ :

$$D(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

$W'N_2$  beschreibt die unkorrelierte Lichtemission („Rauschen“); dies ist jedoch vernachlässigbar.

$$\frac{dn}{dt} = W(N_2 - N_1)n - \frac{n}{t_0} > 0$$

Notwendige „Inversion“ (Besetzungsinversion) zwischen 2 und 1 pro Volumen

$$\frac{N_2 - N_1}{V} > \frac{8\pi\nu^2 \cdot \Delta\nu \cdot \tau}{c^3 \cdot t_0}$$

### 3.7.4 Laserbedingung

Für kleine Pumpleistungen gilt:

- \* Kleine Linienbreite
- \*  $\nu$  ist klein, das heißt  $\lambda$  ist groß

Damit folgt, daß es schwierig ist, Laserstrahlen im Röntgenbereich zu erzeugen. Für großes  $t_0$  benötigt man einen hochreflektierenden Spiegel mit  $\frac{1}{t_0} = \frac{c}{L} (1 - R)$ , wobei  $L$  die Resonatorlänge und  $R$  das Reflexionsvermögen des Spiegels ist.

## 3.8 Rotationspektroskopie

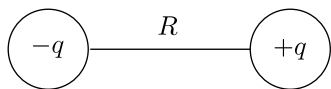
### 3.8.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln

Intensität eines Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

$\mu$  ist das elektrische Dipolmoment.

#### Exkurs: Dipolmoment



Das Dipolmoment ist ein Vektor, für dessen Betrag  $|\mu| = q \cdot R$  gilt.  $\mu$  ist für polare Moleküle  $\neq 0$  und wird mit der Einheit 1 D (1 Debye), wobei gilt  $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ . Für permanente Dipole wie beispielsweise heteromolekulare zweiatomige Moleküle gilt:

$$\mu(\text{HCl}) = 1,08 \text{ D}, \mu(\text{HI}) = 0,42 \text{ D}$$

Induzierter Dipol: Polarisierbarkeit  $\alpha$  für unpolare Moleküle  $\mu_{ind} = \alpha \cdot E$

### 3.8.2 Rotations-Raman-Spektroskopie

Es gelten die Auswahlregeln  $\Delta J = \pm 2$  (und  $\Delta J = 0$ ).

$$\mu = \alpha \cdot E(t) = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t)$$

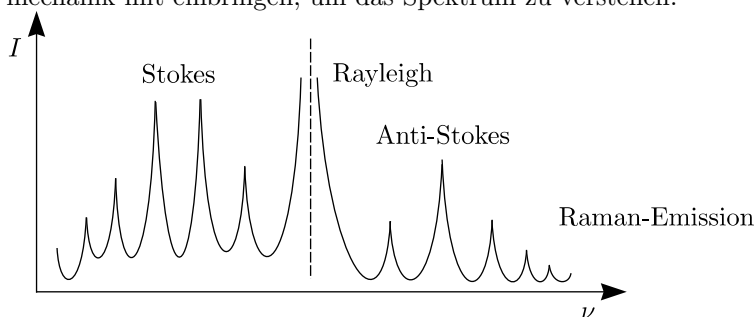
Wenn das Molekül rotiert, ist die Polarisierbarkeit zeitabhängig:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_r t) \text{ mit der Rotationsfrequenz } \omega_r$$

Der Anfangswert wird während der Rotation zweimal erreicht. Es gilt  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  bezüglich der Ausgangsposition. Die weitere Herleitung findet man beispielsweise im ATKINS. Wir begnügen uns mit dem Ergebnis:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \begin{cases} \cos(\omega_0 + 2\omega_r)t \\ \cos(\omega_0 - 2\omega_r)t \end{cases} \Rightarrow \text{Stokes, Anti-Stokes}$$

Dies gilt nur für  $\Delta\alpha \neq 0$ . Bisher haben wir das ganze klassisch betrachtet, doch jetzt wollen wir das Quantenmechanik mit einbringen, um das Spektrum zu verstehen.



Raman-Absorption:  $\omega - 2\omega_r$

**Anmerkung:**

Für lineare Rotation gilt  $\Delta J = \pm 2$  und für symmetrische Rotation  $\Delta J = \pm 1, \pm 2, (0)$  und außerdem  $\Delta K = 0$ .

**Wiederholung: Rotationsenergien von Molekülen**

\* Sphärische Kreisel:  $I_x = I_y = I_z$

$$E(J) = BJ(J+1) \text{ mit } B = \frac{\hbar}{4\pi^2 c I}$$

\* Lineare Kreisel:  $I_x = I_y, (I_z = 0)$

$$E(J) = BJ(J+1)$$

\* Symmetrische Kreisel:

➤ Prolate Kreisel:  $I_y = I_z > I_x$

$$E(J, K) = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \text{ mit } C = \frac{\hbar}{4\pi c I_x}$$

➤ Oblate Kreisel:  $I_y = I_x < I_z$

$$E(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \text{ mit } A = \frac{\hbar}{4\pi c I_z}$$

### 3.9 Schwingungsspektroskopie

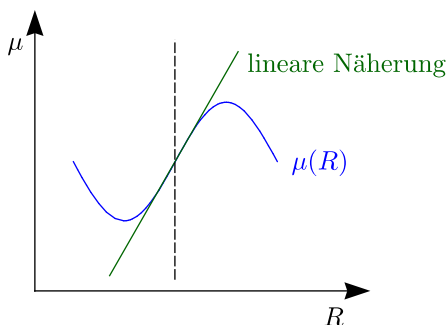
#### 3.9.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln

**Allgemeine Auswahlregeln:**

Wir erinnern uns, daß das Übergangsdipolmoment gegeben ist durch  $\mu_{fi} = \langle v_f | \hat{\mu} | v_i \rangle$  und suchen nun die allgemeine Auswahlregel (für zweiatomiges Molekül) mit  $f(R)$  und  $R = R_e$ . Dazu entwickeln wir  $\mu_{fi}$  in eine Taylor-Reihe um  $R_e$ :

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau = \underbrace{\mu_e \int \Psi_f^* \Psi_i d\tau}_{\text{const.}} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R=R_e} \int \Psi_f^* (R - R_e) \Psi_i d\tau$$

Daraus ergibt sich die allgemeine Auswahlregel  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R=R_e} \neq 0$ .

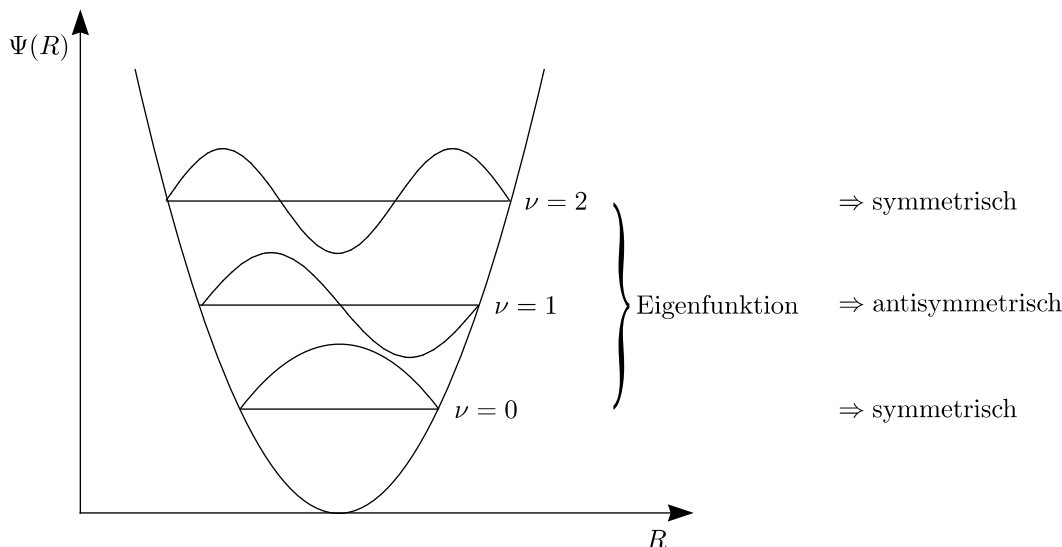


Das Dipolmoment muß sich bei Änderung des Kernabstands auch ändern. Beispielsweise haben heteromolekulare zweiatomige Moleküle im allgemeinen ein Dipolmoment, das sich mit dem Abstand ändert. Beispielsweise ist HCl IR-aktiv. Für homomolekulare zweiatomige Moleküle gilt  $\mu = 0$  für alle Bindungslängen, womit diese IR-inaktiv sind.

**Spezielle Auswahlregeln:**

Wir berücksichtigen die hermiteschen Polynome in der Wellenfunktion:

a.) Harmonischer Oszillator



Hier gilt  $\langle v_f | \hat{\mu} | v_i \rangle \neq 0$  für  $\Delta v = \pm 1$ .

b.) Anharmonischer Oszillator

Es ist eine analoge Betrachtung wie für harmonischen Oszillator möglich:

- i.) Allgemeine Auswahlregel:  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right) \neq 0$
- ii.) Spezielle Auswahlregel:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

$\pm 1 \hat{=}$  Grund- bzw. Fundamentalschwingung (1. Harmonische)

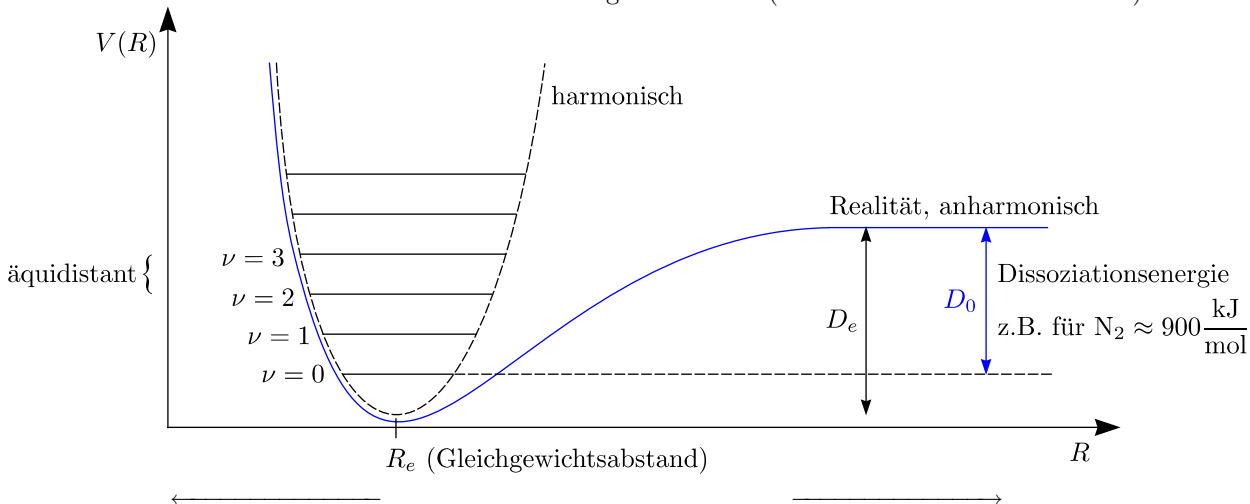
$\pm 2, \pm 3, \dots \hat{=}$  Obertöne (2., 3. Harmonische)

Betrachten wir als Beispiel HCl:

$v = 0 \mapsto v = 1$	$2890 \frac{1}{\text{cm}}$
$v = 0 \mapsto v = 2$	$5682 \frac{1}{\text{cm}}$
$v = 0 \mapsto v = 3$	$8333 \frac{1}{\text{cm}}$

### 3.9.2 Schwingungsenergie von Molekülen

Betrachten wir die Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls (harmonisch und anharmonisch):



Kernabstoßung und „Pauli-Abstoßung“      Anziehende Wechselwirkung  
 Quantenmechanischer Effekt der Elektronen      (z.B. Coulombwechselwirkung, Austauschwechselwirkung)

Um das Verhalten von  $V(R)$  zu untersuchen, führen wir eine Taylor-Reihenentwicklung von  $R_e$  durch:

$$V(R) = \underbrace{V(R_e)}_{\text{const}=0} + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{R_e}}_0 (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial R^3}\right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \dots$$

Wir brechen nach der zweiten Ableitung ab und erhalten die harmonische Näherung

$$V(R) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2$$

mit der Kraftkonstanten  $k = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)$ , welche eine Charakteristik für die „Krümmung des Potentials“ ist. Wir setzen  $V(R)$  in die Schrödinger-Gleichung ein und erhalten:

$$E_{vib} = \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{für } v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und } \omega_e = 2\pi \nu_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Näherung ist in der Regel ab  $v = 3$  schlecht. Außerdem wird keine Dissoziation berücksichtigt. Besser ist das anharmonische Potential. Dies erhält man, indem man die höheren Ableitungen in der Taylor-Reihe berücksichtigt.

### Beispiel: Lösen der Schrödinger-Gleichung nach Einsetzen des Morse-Potentials

$$V(R) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right)^2 \quad \text{mit } \beta = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

Hieraus ergibt sich:

$$E_{vib} = \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Wobei  $x_e$  die Anharmonizitätskonstante darstellt.

Allgemeiner Ausdruck:  $E_{vib} = \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots$

### 3.9.3 Linienintensitäten

Die Boltzmann-Verteilung ergibt die Besetzungsdichten für Schwingungsniveaus.

#### Beispiel:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp \left( -\frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{k_B T} \right) \approx 0,01 \quad \text{für } \Delta\tilde{\nu} \approx 1000 \frac{1}{\text{cm}}$$

Das heißt, etwa 1% (meistens weniger) befinden sich im Zustand  $v = 1$ , demnach „Heiße Banden“ (hot bands) für  $v = 1 \mapsto v = 2$ . Bei hohen Temperaturen ( $\approx 1000$  K) sind damit Übergänge verschoben zu kleinen Wellenzahlen.

Betrachten wir außerdem die Obertöne:

$v = 0 \mapsto v = 1$	$\Delta v = +1$	Hohe Intensität
$v = 0 \mapsto v = 2$	$\Delta v = +2$	Geringe Intensität

Schnell schwächer werdende bis vernachlässigbare Intensitäten

### 3.9.4 Schwingungs-Raman-Spektroskopie

#### Allgemeine Auswahlregeln:

Es findet eine Polarisationsänderung statt während das Molekül schwingt. Beispielsweise ist  $H_2$  IR-inaktiv, aber Raman-aktiv.

#### Spezielle Auswahlregel:

- \* Für harmonischen Oszillator:  $\Delta v = \pm 1$
- \* Gewöhnlich sehr schwach wegen geringer Besetzungsdichte  $\Rightarrow$  Anti-Stokes-Linien:  $\Delta v = -1$
- \* Stokes-Linien  $\Rightarrow$  Aufspaltung durch Rotationsübergänge:  $\Delta v = +1$

$$\Delta J = \begin{cases} \Delta J = 0 & \text{Q-Zweig} \\ \Delta J = \pm 2 & \text{O- bzw. S-Zweige} \end{cases}$$

### 3.9.5 Schwingungen in mehratomigen Molekülen

#### Anzahl der Schwingungsmoden:

- $3N - 5$  Schwingungsfreiheitsgrade für lineare Moleküle
- $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade für gewinkelte Moleküle

$N$  ist die Anzahl der Atome im Molekül.

#### Normalmoden:

Dies sind linear voneinander unabhängige synchrone Bewegungen, welche selektiv (resonant) angeregt werden können.

#### Beispiele:

- $\text{H}_2\text{O}$  :  $3N - 6 = 3$  Schwingungsmoden (unabhängige Schwingungen)
- $\text{CO}_2$  :  $3N - 5 = 4$  Schwingungsmoden (unabhängige Schwingungen)

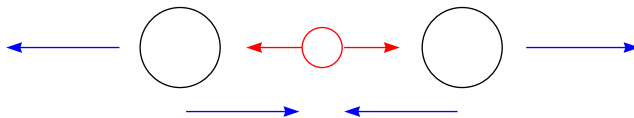
I.) Symmetrische Streckschwingung:



$$\nu_{\text{sym vib}} = \nu_1 = 1330 \frac{1}{\text{cm}}$$

Infrarot-inaktiv aber Raman-aktiv.

II.) Asymmetrische Streckschwingung

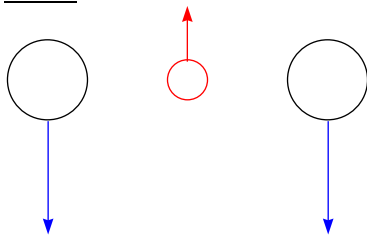


$$\nu_3 = 2349 \frac{1}{\text{cm}}$$

Infrarot-aktiv aber Raman-inaktiv

III.) Deformations-, Beuge oder Knickschwingung

a.) Fall 1:



$$\nu_2 = 667 \frac{1}{\text{cm}}$$

Infrarot-aktiv aber Raman-inaktiv

b.) Fall 2:

O-Atome tauchen in Tafelebene ein. Die  $\nu_2$ -Mode ist entartet.

Klassifizierung von Normalmoden durch Symmetrie des Moleküls ( $\Rightarrow$  Charaktertafeln)

### 3.9.6 Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

Gleichzeitige Anregung von Rotation bei Aufnahme von Schwingungsspektren möglich, da  $h\nu_{\text{vib}} \sim (100 - 1000)h\nu_{\text{rot}}$  (aber auch  $\Delta J = 0$ )

**Auswahlregeln:**

Diese sind  $\Delta v = \pm 1$  (+Absorption) und  $\Delta J = \pm 1$ .

**Rotations-, Schwingungsenergie von Molekülen:**

$$E(J, v) = E_{rot} + E_{vib} = B_v J(J + 1) + \hbar\omega_v \left( v + \frac{1}{2} \right) - DJ^2(J + 1) - x_e \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

a.) Starrer Rotator unter Berücksichtigung der Rotations-Schwingungs-Kopplung:  $B_v J(J + 1)$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

b.) Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante  $\alpha_e$

c.) Harmonischer Oszillator

$$\hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

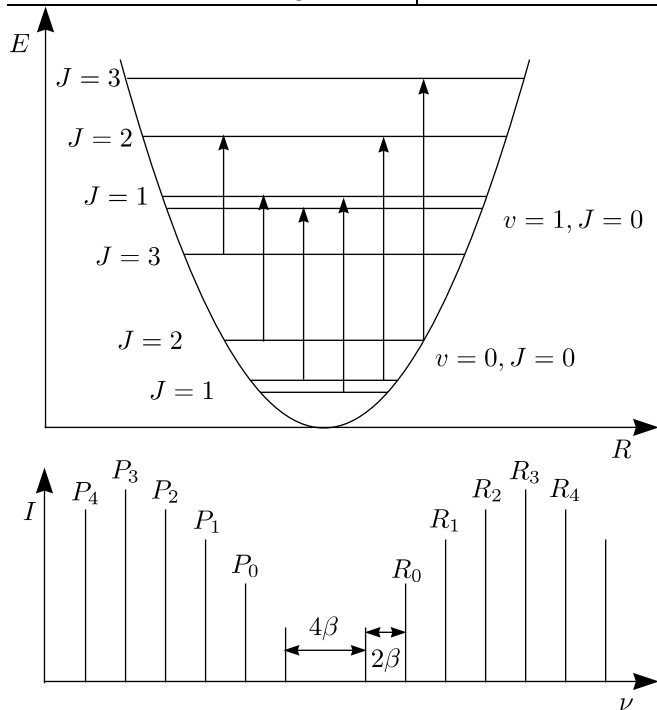
d.) Zentrifugaldehnung, meist vernachlässigbar:  $DJ^2(J + 1)$

e.) Anharmonischer Oszillator, bei hohem  $v$  aber auch verantwortlich für Oberton-Rotations-Schwingungs spektroskopie

$$x_e \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Betrachten wir das vereinfachte Rotations-Schwingungsenergieschema und das daraus resultierende Spektrum für ein zweiatomiges Molekül:

P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
$\Delta v = 1, \Delta J = -1$	$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$	$\Delta v = 1, \Delta J = 1$
Linien äquidistant, laufen auseinander für hohe $J$ wegen $\alpha_e$	meist nicht beobachtbar	Linien äquidistant, laufen zusammen für hohe $J$ wegen $\alpha_e$





**Rotations-Schwingungsspektren in Flüssigkeit bzw. Lösung:**

- \* Vielzahl von Stößen führt zur schneller Deaktivierung von Energiezuständen in Molekülen  
Damit wird die Rotationsfeinstruktur aufgehoben.

Betrachten wir als Beispiel wieder  $\text{H}_2\text{O}$ .

a.) Symmetrische Streckschwingung

$$\nu_1 = 3652 \frac{1}{\text{cm}}$$

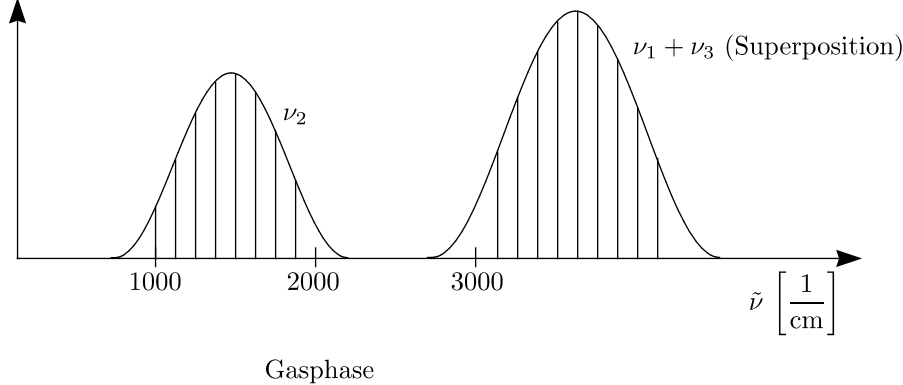
b.) Symmetrische Deformationsschwingung

$$\nu_2 = 1595 \frac{1}{\text{cm}}$$

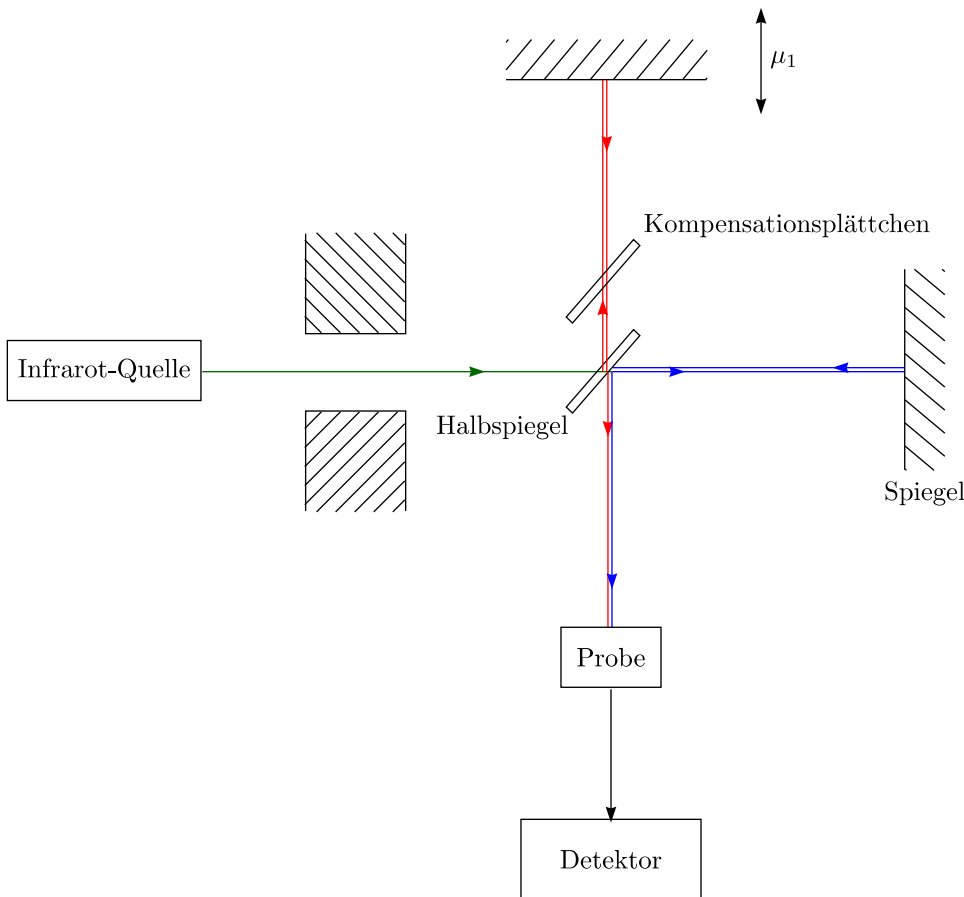
c.) Asymmetrische Streckschwingung

$$\nu_3 = 3756 \frac{1}{\text{cm}}$$

Schauen wir uns also das Spektrum von Wasser an:

**3.9.7 Fourier-Transform-IR-Spektroskopie**

Man versucht, die Empfindlichkeit von IR-Messungen zu erhöhen. Betrachten wir hierzu den interferometrischen Aufbau. Es handelt sich prinzipiell um ein Michelson-Interferometer:



Gemessen wird die Zeit oder der Weg. Durch Fouriertransformation erhält man dann das Spektrum. Mit monochromatischem Licht folgt:

$$I(\delta) = I(\tilde{\nu}) (1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta)$$

$\delta$  ist hierbei der Gangunterschied der beiden Strahlen auf Detektor. Mit polychromatischen Licht erhält man:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) (1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}$$

Die Fourier-Transformation wird durch Standard-Computerprogramme hauptsächlich durch den Algorithmus der Fast Fourier Transformation (FFT) durchgeführt. Es ergibt sich die Auflösung  $\Delta\tilde{\nu} \sim \frac{1}{d\mu_1}$ , beispielsweise gilt für 5 cm  $\Delta\tilde{\nu} \sim 0,1 \frac{1}{\text{cm}}$ .

### 3.9.8 Elektronische Spektroskopie von Molekülen

Allgemein erhalten elektronische Spektren elektronische Schwingungs- und Rotationsbeiträge. Es sind damit einfache analytische Ausdrücke für elektronische Energieniveaus nicht mehr möglich.

### 3.9.9 Born-Oppenheimer-Näherung

$$E_{ges} = E_N + E_{el}(+E_{vib} + E_{rot})$$

Beziehungswise Entkopplung der Wellenfunktionen:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_N \text{ oder } \Psi = \Psi_e \Psi_{vib} \Psi_{rot}$$

Die Energie nimmt zur Rotationsenergie hin ab.

#### Born-Oppenheimer-Näherung:

Man führt eine Trennung von elektronischen- und Kernbeiträgen durch. Diese besitzt folgende Anwendungen:

- \* Beschreibung chemischer Bindungen
- \* Potentialflächen
- \* Elektronische Übergänge etc.