

Experimentalphysik C1

Molekülphysik und Fest- körperphysik I

Markus Lippitz

28. Oktober 2021

Inhaltsverzeichnis

I	Theorie der molekularen Bindung	7
1	Die Valenzbindungstheorie und die Form von Molekülen	9
2	Molekülorbitaltheorie I – Das aller einfachste Molekül	17
3	Molekülorbitaltheorie II – Mehr Elektronen und mehr Kerne	25
II	Spektroskopie von Molekülen	33
4	Überblick und makroskopische Beschreibung	35
5	Rotationsspektroskopie	45
6	Schwingungsspektroskopie im Infraroten	53
7	Raman-Streuung	65
8	Spektroskopie der elektronischen Übergänge	73
	Anhang	82
A	Julia und Pluto	85
B	Addition von Drehimpulsen	89
C	Fourier-Transformation	95



Vorwort

Dies ist das Vorlesungsskript meiner Vorlesung 'Molekülphysik und Festkörperphysik I'. Sie ist eine Kursvorlesung für Studierende im dritten Jahr des Bachelorstudiums. Bei der Auswahl und Gewichtung der Themen folgt sie sehr stark dem in Bayreuth Üblichen. Ich danke an dieser Stelle insbesondere Jürgen Köhler und Anna Köhler, deren Vorlesungsskripte mir eine große Hilfe waren.

Neben dem Skript gibt es zu jedem Kapitel insgesamt circa eine Stunde 'Vorlesung' auf Video, in der ich mündlich durch den Text führe und dabei an den Rand kritzle. Ich habe den Eindruck, dass es mir beim Sprechen leichter fällt, die Dinge in einen Zusammenhang zu bringen als beim Schreiben, da ich mich traue, schlampiger zu sein. Zur Vorbereitung gab es dann noch ein online multiple-choice Quiz, sowie die Möglichkeit, jederzeit anonym Fragen zu stellen.¹ Im Plenum (in Präsenz oder per Video-Konferenz) besprechen wir offene Fragen und diskutierten Aufgaben ähnlich zu Eric Mazurs ConceptTests.² Schließlich gibt es die in der Physik üblichen Übungszettel und Kleingruppen-Übungen. Manche Übungsaufgaben und Beispiele benutzen Julia³ und Pluto.⁴

Dieses Skript ist 'work in progress', und wahrscheinlich nie wirklich fertig. Ich danke allen Studierenden des 2020er Jahrgangs, die den Text und die Gleichungen aufmerksam gelesen haben, wodurch wir viele Fehler korrigieren konnten. Trotzdem wird es noch welche geben. Wenn Sie Fehler finden, sagen Sie es mir bitte. Die aktuellste Version des Vorlesungsskripts finden Sie auf github.⁵ Ich habe alles unter eine CC-BY-SA-Lizenz gestellt (siehe Fußzeile). In meinen Worten: Sie können damit machen, was Sie wollen. Wenn Sie Ihre Arbeit der Öffentlichkeit zur Verfügung stellen, erwähnen Sie mich und verwenden Sie eine ähnliche Lizenz.

Der Text wurde mit der LaTeX-Klasse 'tufte-book' von Bil Kleb, Bill Wood und Kevin Godby⁶ gesetzt, die sich der Arbeit von Edward Tufte⁷ annähert. Ich habe viele der Modifikationen angewandt, die von Dirk Eddelbüttel im R-Paket 'tint' eingeführt wurden⁸. Die Quelle ist vorerst LaTeX, nicht Markdown.

Markus Lippitz
Bayreuth, 7. Oktober 2021

¹ frag.jetzt

² mazur.harvard.edu

³ julialang.org

⁴ Pluto.jl

⁵ Molekuele-und-Festkoerper

⁶ tufte-latex

⁷ edwardtufte.com

⁸ [tint: tint is not Tufte](https://tint.tint.is)



Teil I

**Theorie der molekularen
Bindung**

Kapitel 1

Die Valenzbindungstheorie und die Form von Molekülen

Markus Lippitz
20. Oktober 2021

Ziele

- Sie können die Valenzbindungstheorie benutzen, um die Form von Molekülen vorherzusagen und zu erklären. Ein Beispiel ist das hier abgebildete Pentacen-Molekül.
- Sie können die Grundzüge verschiedener Methoden erklären, mit denen Eigenschaften von Molekülen bestimmt werden können.
- Sie können die Begriffe Orbital, σ - oder π -Bindung und Hybridisierung erklären und korrekt verwenden.

Überblick

Die Valenzbindungstheorie (engl. valence bond theory) ist die historisch erste quantenmechanische Theorie zur Molekülbindung. Sie wurde 1927 von Walter Heitler und Fritz London entwickelt. Kurz darauf entstand die komplementäre Molekülorbitaltheorie, die wir im nächsten Kapitel besprechen werden. Beide Theorien versuchen durch verschiedene Annahmen das quantenmechanische Problem zu lösen, welche Grundzustands-Energie und räumliche Anordnung die vielen Atomkerne und noch viel mehr Elektronen in einem Molekül annehmen.

Die Valenzbindungstheorie (VB) macht die Annahme, dass ein Elektron zunächst einmal zu einem einzigen Atomkern gehört und somit durch ein Atomorbital beschrieben wird. Eine Bindung zwischen Atomen entsteht durch das Paaren von Elektronen. Dies wird im Lewis-Schema dargestellt. In diesem Themenbereich sind oft Bücher aus der Chemie hilfreich, beispielsweise das Kapitel zur Molekülstruktur in Atkins, 2018. Die Molekülorbitaltheorie (MO) hingegen bildet die Gesamtwellenfunktion aufbauend auf der Annahme, dass jedes Elektron über das gesamte Molekül verteilt ist, also durch Molekülorbitale beschrieben wird. Die Valenzbindungstheorie ist einfacher, insbesondere von Hand, ohne Computer, und führt Begriffe ein, die auch darüber hinaus verwendet werden. Die Molekülorbitaltheorie ist insbesondere durch die Verwendung von Computern weiter entwickelt und 'moderner'.

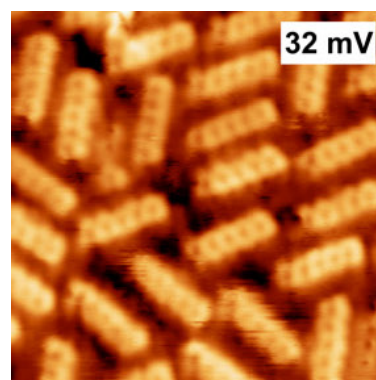


Abbildung 1.1: Pentacen-Moleküle durch ein Raster-Tunnel-Mikroskop abgebildet. Bildgröße 5×5 nm. L. E. Dinca et al. / CC BY



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Moleküle 'sehen'

Röntgenstreuung Wenn sich viele identische Moleküle zu einem Kristall anordnen lassen (was nicht trivial ist), dann kann man kurzwellige elektromagnetische Strahlung an diesem Kristall-Gitter beugen. Aus dem Beugungsbild erhält man durch Fourier-Transformation und ein paar Annahmen die Elektronendichte-Verteilung im Kristall. Es sind die Elektronen, die mit EM-Strahlung wechselwirken. Die Elektronendichte-Verteilung wird oft in Form von 'Höhenlinien' dargestellt. Damit ist klar, dass es nicht eine exakte 'Größe' eines Moleküls gibt.



Abbildung 1.2: Beugung von Röntgenstrahlen liefert die Fourier-Transformierte der Elektronenverteilung.

Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl. scanning tunneling microscope, STM) Direkter, ohne Fourier-Transformation, kann man einzelne Moleküle auf einer leitenden Oberfläche in einem sehr guten Vakuum abbilden, in dem man eine sehr scharfe Metallspitze nahe an die Oberfläche bringt. Bei einem Abstand im Bereich weniger Angstrom fließt ein Tunnelstrom, wenn eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche angelegt wird. Eine Elektronik hält den Tunnelstrom durch Regelung des Abstands konstant während die Spitze über die Oberfläche gerastert wird. Man erhält ein Höhen-Bild konstanten Tunnelstroms. Da Strom nur fließen kann, wenn sich die Wellenfunktion der Elektronen in der Spitze und in der Oberfläche wenigstens etwas überlappen, kann man so die Elektronen-Wellenfunktion von Molekülen auf der Oberfläche abbilden. Die beobachtete Form hängt auch von der gewählten Spannung ab.

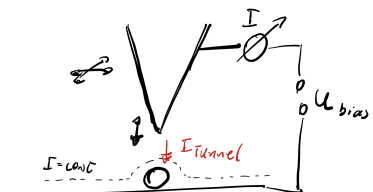


Abbildung 1.3: Prinzip STM

Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. atomic force microscope, AFM) Alternativ zum Tunnelstrom kann man die Kraft zwischen einer Spitze und der Probe bestimmen und Oberflächen konstanter Kraft abbilden. Wie wir in späteren Kapiteln sehen werden, gibt es einen anziehenden Abstands-Bereich aufgrund der van-der-Waals Wechselwirkung, und einen abstoßenden Bereich aufgrund des Pauli-Verbots. Als Sonde wird eine sehr scharfe Spitze aus beispielsweise Silizium verwendet, die an einer schwingenden Blattfeder montiert ist. Die Auslenkung dieses Arms wird gemessen und spiegelt die Wechselwirkung mit der Oberfläche wider.

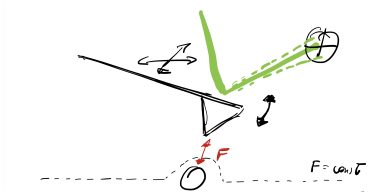


Abbildung 1.4: Prinzip AFM

Zur Selbstkontrolle

1. Wie groß ist ein Molekül?
2. Welche physikalische Eigenschaft eines Moleküls wird bei Röntgenstreuung, STM und AFM abgebildet?

Vorbereitung

Orbital oder Wellenfunktion?

Wir besprechen hier Systeme, die aus vielen Elektronen bestehen. Die Quantenmechanik und Atomphysik konzentrierte sich jedoch auf das Wasserstoff-Atom mit nur einem Elektron. Wir müssen daher vorsichtig mit der Nomenklatur sein. Die (Gesamt-)Wellenfunktion eines Systems aus n Elektronen ist im allgemeinen Fall $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, wobei die \mathbf{r}_i die Position des Elektrons i

bezeichnen. In dieser Allgemeinheit hängt alles miteinander zusammen und ist viel zu komplex. Wir machen daher immer die Annahme, dass sich die Gesamt-Wellenfunktion als Produkt von Orbitalen ϕ_i schreiben lässt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \quad (1.1)$$

Die Orbitale hängen also nur von der Position 'ihres' Elektrons ab, nicht von all den anderen Elektronen. Im Fall des Wasserstoff-Atoms mit nur einem Elektron gehen die beiden Begriffe ineinander über. Diese Aufteilung funktioniert immer, wenn die einzelnen Elektronen nicht miteinander wechselwirken, aber genau das ist der Fall. Diese Näherung versucht also, durch geschickte Wahl der ϕ_i diese Wechselwirkung vorweg zu nehmen. Es geht also darum, 'gute' ϕ_i zu finden.

Born-Oppenheimer Näherung

Atomkerne sind viel schwerer als Elektronen. In der Born-Oppenheimer Näherung betrachten wir die Kerne als stillstehend. Die Elektronen bewegen sich im stationären elektrischen Feld der Kerne. Diese Näherung wird quasi immer gemacht, so dass eigentlich nur erwähnt wird, wenn sie *nicht* eingesetzt wird. Formal bedeutet dies, dass die Wellenfunktion des Moleküls geschrieben werden kann als Produkt der Wellenfunktion aller Elektronen und der Wellenfunktion aller Kerne, also

$$\Psi_{\text{Molekül}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \approx \Psi_{\text{Elektronen}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \Psi_{\text{Kerne}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (1.2)$$

wobei \mathbf{r}_i Elektronenkoordinaten sind und \mathbf{R}_i Kernkoordinaten.

Wir lösen also die Schrödingergleichung für freie Elektronen-Koordinaten, aber die Kern-Koordinaten werden als fix angenommen. Das *Bindungspotential* stellt die Gesamtenergie des Systems dar, wenn für jeden Punkt der Kurve ein anderer aber jeweils fester Kern-Kern-Abstand angenommen wird. Eine Bindung kommt dann zustande, wenn das Bindungspotential ein Minimum hat. Der Kern-Kern-Abstand ist dann der Bindungsabstand.

Zur Selbstkontrolle

3. Was ist im Bindungspotential gebunden?

Das Wasserstoff-Molekül: σ -Bindung

Wir betrachten zwei Wasserstoff-Atome A, B mit insgesamt zwei Elektronen 1, 2. Der Hamilton-Operator für ein einzelnes Atom \hat{H}_A ist¹

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \quad (1.3)$$

Die Wellenfunktion $\phi_A(\mathbf{r}_1)$ löst damit die Schrödinger-Gleichung. Zwei sehr weit voneinander entfernte Wasserstoff-Atome haben die Gesamt-Wellenfunktion

$$\Psi = \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

$$^1 r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

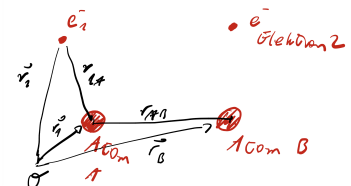


Abbildung 1.5: Skizze Koordinaten Atom und Molekül

Wenn die beiden Atome nahe beieinander sind, kann man nicht mehr sagen, ob Elektron 1 bei Kern A oder Kern B ist. In dieser Situation ist daher die Gesamt-Wellenfunktion

$$\Psi = \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (1.5)$$

genauso gut möglich. In der Quantenmechanik löst man dies auf durch die Superposition der beiden Möglichkeiten. Die Gesamt-Wellenfunktion ist daher

$$\Psi_{\pm} = \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (1.6)$$

Der Hamilton-Operator beinhaltet die beiden einzelnen Wasserstoff-Hamilton-Operatoren und insgesamt 4 Coulomb-Terme, die jeweils kreuzweise Ladungen aus den beiden Wasserstoff-Atomen verbinden

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \quad (1.7)$$

Die Wellenfunktion Gl. 1.6 löst die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator Gl. 1.7 allerdings nicht. Man kann diese Wellenfunktion aber als Ausgangspunkt für das Variationsprinzip nehmen, das wir im nächsten Kapitel am Beispiel von H_2^+ besprechen werden. Es zeigt sich², dass die symmetrische Superposition die niedrigere Gesamtenergie liefert. Die beiden Terme der Wellenfunktion interferieren konstruktiv und sorgen dafür, dass im Raum zwischen den beiden Kernen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zu finden ist. Diese kompensiert die Coulomb-Abstoßung der Kerne.

² Haken und Wolf, 2003, Kapitel 4.4.2.

In der Valenzbindungstheorie entstehen Bindungen zwischen Atomen durch das Paaren von zwei Elektronen. Zwei Kerne teilen sich also zwei Elektronen, die nicht mehr einem einzelnen Kern zugeordnet sind.

Der Spin der beteiligten Elektronen muss anti-symmetrisch gegen Vertauschung sein, da die Ortswellenfunktion ja symmetrisch ist, und das Pauli-Prinzip eine insgesamt anti-symmetrische Wellenfunktion verlangt.

Die Ortswellenfunktion des Orbitals Ψ_+ ist wechselfähig nicht das Vorzeichen bei Rotation um die Kern-Kern-Achse. Dies ist analog zum s-Orbital im Wasserstoff-Atom bei Rotation um die (willkürlich gewählte oder durch das Magnetfeld gegebene) z-Achse. Diese Bindung wird daher als σ -Bindung bezeichnet. In beiden Fällen besitzt das Elektron keinen Drehimpuls.

Zur Selbstkontrolle

4. Was bedeutet 'symmetrisch' für das Vorzeichen in Gl. 1.6? Wie sieht die dazu passende Spin-Wellenfunktion aus?

Die π -Bindung

Die Art der Bindung hängt von der Orientierung der beteiligten Orbitale zueinander ab. Als Beispiel betrachte wir das Molekül N_2 . Die Elektronenkonfiguration von Stickstoff ist $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Wir nehmen die z-Achse als Verbindungsachse der Kerne. Hier zeigen zwei p_z -Orbitale aufeinander. Eine σ -Bindung entsteht durch Paarung der beiden einzelnen Elektronen in den p_z -Orbitalen, da die resultierende Wellenfunktion wieder rotationssymmetrisch

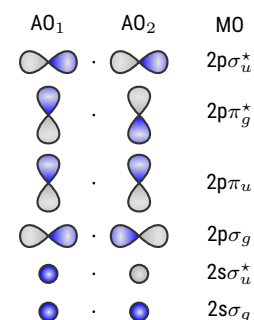


Abbildung 1.6: Molekülorbitale, die hier aus atomaren 2s oder 2p-Orbitalen aufgebaut sind. Die Farbe kodiert das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Symmetrie g oder u ergibt sich aus der Punktspiegelung an der Mitte des Moleküls, hier durch den kleinen Punkt markiert.

um die Verbindungsachse sein wird. Sie hat die gleiche symmetrische Form wie oben.

Aus den p_x und p_y -Orbitalen erhält man je eine π -Bindung: Die hantelförmigen p-Orbitale liegen parallel zueinander und senkrecht zur Bindungsachse. Dabei überlappen im Gegensatz zur σ -Bindung der p_z -Orbitalen beide Teile der Hanteln. Das Elektron in diesem bindenden Orbital hat einen Drehimpuls von $1\hbar$ entlang der Kern-Kern-Achse, daher wird dies π -Bindung genannt.

Insgesamt ist N_2 also aus einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen aufgebaut.

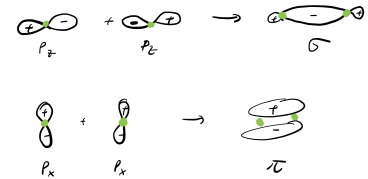


Abbildung 1.7: Atomare p-Orbitale können zu σ - und π -Bindungen kombinieren.

Zur Selbstkontrolle

- Decken sie die MO-Spalte in Abbildung 1.6 ab und vergewissern Sie sich, dass Sie die Art der Bindung und die Bezeichnung der Orbitale angeben können.
- Schauen Sie ggf. noch einmal in der Atomphysik nach, was eigentlich $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ bedeutet und wo man diese Information findet.

Bindungswinkel in H_2O

Lesen Sie Kapitel 9.7.1 Das H_2O -Molekül in Demtröder, 2016. Wie kann man den Bindungswinkel von H_2O verstehen? In erster Näherung ergibt sich 90 Grad, in zweiter Näherung ein Wert, der näher am experimentell gefundenen liegt.

Schreiben und skizzieren Sie hier Ihre Erkenntnisse.

Zur Selbstkontrolle

- Wie kommt es zur Form der Moleküle?

Hybridisierung von Kohlenstoff-Orbitalen

Insbesondere in der organischen Chemie der Kohlenwasserstoffe spielt die Hybridisierung der Kohlenstoff-Orbitale eine wichtige Rolle. Im Kohlenstoff-Atom besteht nur ein geringer Energieunterschied zwischen der energetisch niedrigsten Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ und der nächst höheren $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Dies bedeutet, dass der Energieunterschied zwischen dem 2s und dem 2p-Orbital in Kohlenstoff sehr gering ist, und insbesondere

ist der Energiegewinn durch die Bindung sehr oft größer als dieser Unterschied. Es ist daher oft energetisch günstiger, die Bindung ausgehend von einer Linearkombination von 2s und 2p-Orbitalen zu betrachten. Dies nennt man Hybridisierung der Orbitale. Wenn ein s-Orbital und drei p-Orbitale beteiligt sind, dann wird dies als sp^3 -Hybridisierung bezeichnet. Ohne Hybridisierung könnte Kohlenstoff nur zwei Bindungen eingehen (mit den p_x und p_y -Orbitalen), nach sp^3 -Hybridisierung vier, so dass die Gesamtenergie stärker abgesenkt werden kann.³

Die neuen Hybrid-Orbitale $h_{1..4}$ sind so gewählt, dass $\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}$, also

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \quad (1.8)$$

$$h_2 = s + p_x - p_y - p_z \quad (1.9)$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \quad (1.10)$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z \quad (1.11)$$

Diese Orbitale entstehen also durch Interferenz der ursprünglichen Orbitale und haben eine Ladungsverteilung, deren Keulen einen Tetraeder aufspannen. Der Bindungswinkel ist $\arccos(-\frac{1}{3}) = 109.5^\circ$. Methan (CH_4) ist daher tetraederförmig.

Analog gibt es auch die sp^2 und die sp -Hybridisierung. Die sp^2 -Hybridisierung findet man beispielsweise in Ethen (C_2H_4). Die drei sp^2 -Orbitale jedes Kohlenstoff-Atoms sind an der σ -Bindung der beiden Wasserstoff-Atome beteiligt und σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen. Die zweite C-C Bindung ist eine 'gewöhnliche' π -Bindung zwischen den verbleibenden, nicht hybridisierten p-Orbitalen, die senkrecht auf die durch die sp^2 -Orbitale gebildete Ebene stehen. Dadurch ergeben sich die Winkel in der HCH bzw. HCC-Bindung zu circa 120° .

Ein Beispiel für die sp -Hybridisierung ist Ethin (C_2H_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$).

Zur Selbstkontrolle

8. Wie entscheidet sich, ob die 'normalen' oder die 'hybriden' Orbitale zum Einsatz kommen?
9. Was ist bei der Hybridisierung so besonders an Kohlenstoff?

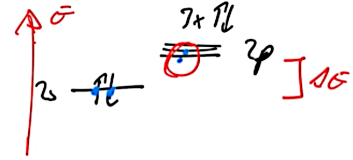


Abbildung 1.8: Elektronische Niveaus bei der Hybridisierung von Kohlenstoff.

³ Auch ist die Idee eines s- oder p-Orbitals ein Ein-Elektron-Konzept, das in Mehrelektronen-Atomen durch die anderen Elektronen gestört wird.

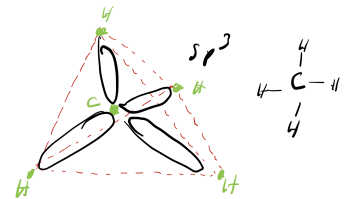


Abbildung 1.9: sp^3 -Hybridisierung in CH_4 .

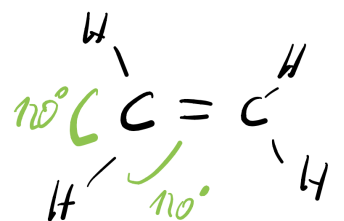


Abbildung 1.10: sp^2 -Hybridisierung in C_2H_4 .

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press. ISBN: 9780198769866.

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. ISBN: 9783662490945. DOI: [10.1007/978-3-662-49094-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49094-5).

Haken, H. und H.C. Wolf (2003). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer.

Kapitel 2

Molekülorbitaltheorie I – Das aller einfachste Molekül

Markus Lippitz

28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können die Molekülorbitaltheorie benutzen, um die kovalente Bindung in H_2^+ zu erklären und insbesondere die verschiedenen Beiträge diskutieren.
- Sie können die Molekülorbitaltheorie von der Valenzbindungstheorie abgrenzen.

Überblick

Die Molekülorbitaltheorie (MO) baut zunächst neue (Ein-Elektron-) Orbitale, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Dann werden in diese Orbitale nach und nach Elektronen eingefüllt, analog zu Mehr-Elektronen-Atomen in der Atomphysik. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zunächst vernachlässigt. Die MO-Theorie macht also andere Näherungen als die Valenzbindungstheorie.

Das Variationsprinzip

Die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E_0 |\Phi\rangle \quad (2.1)$$

ist eine Differentialgleichung und nicht immer einfach zu lösen. Hier hilft das Variationsprinzip. Für eine beliebige Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ gilt

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.2)$$

Die Mathematik sagt, dass E minimal wird, wenn $|\Psi\rangle$ die Schrödinger-Gleichung löst. Aber auch wenn $|\Psi\rangle$ keine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist, kann man Gl. 2.2 einfach ausrechnen. Wir probieren also verschiedene Test-Funktionen durch und versuchen, die Energie nach Gl. 2.2 zu minimieren. Dadurch nähern wir uns der echten Eigenfunktion immer mehr an, die Lösung



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

der Schrödinger-Gleichung ist. Leider wissen wir nicht, ob wir nicht durch noch bessere Test-Funktionen noch kleinere Werte von E erreichen würde.

Sei die Testfunktion

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle \quad (2.3)$$

mit normierten $|\phi_i\rangle$ und reell-wertigen Koeffizienten c_i . Damit erhält man

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \underbrace{\langle\phi_1|\phi_2\rangle}_{=S} \quad (2.4)$$

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = c_1^2 \underbrace{\langle\phi_1|H|\phi_1\rangle}_{=H_{11}} + c_2^2 \underbrace{\langle\phi_2|H|\phi_2\rangle}_{=H_{22}} + 2c_1c_2 \underbrace{\langle\phi_1|H|\phi_2\rangle}_{=H_{12}} \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet S das Überlapp-Integral der beiden Wellenfunktionen, und H_{ij} die Matrix-Elemente des Hamilton-Operators. Die Diagonalelemente H_{11} und H_{22} geben die Coulomb-Energie an, die Außerdiagonalelemente $H_{12} = H_{21}$ die Austausch-Energie¹. Mit diesen Abkürzungen kann man die Eigen-Energie schreiben als

¹ mehr zu den Namen im nächsten Abschnitt

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1c_2 H_{12}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 S} \quad (2.6)$$

Für eine minimale Eigenen-Energie E müssen die partiellen Ableitungen nach c_i beide Null sein. Nach ein paar Umformungen findet man zwei Lösungen E_{\pm} für die minimale Energie E als

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E S \\ H_{12} - E S & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{oder} \quad E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad (2.7)$$

wobei wir im letzten Schritt angenommen haben, dass $H_{11} = H_{22}$. In diesem Fall sind die Koeffizienten c_i

$$c_1 = \pm c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (2.8)$$

weil ja $\langle\Psi|\Psi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$ sein soll.

Zur Selbstkontrolle

1. Vollziehen Sie Gl. 2.3 bis 2.6 nach.

Das Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+

Als Beispiel für das Variationsprinzip in der Molekülorbitaltheorie betrachten wir das Wasserstoff-Molekül-Ion² H_2^+ . Es gibt also nur ein Elektron, was das Problem der Elektron-Elektron-Wechselwirkung umgeht.

² Dies wäre auch exakt möglich, mittels elliptischer Koordinaten, siehe z.B. Demtröder, Molekülphysik Kap. 2.4.1

Wir benutzen wie immer die Born-Oppenheimer-Näherung. Die Kerne bewegen sich also nicht und tragen somit auch nicht zur kinetischen Energie bei. Der Abstand des einzigen Elektrons zu den beiden Kernen sei r_1 und r_2 . Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} = \hat{H}_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \quad (2.9)$$

wobei \hat{H}_1 der Hamilton-Operator des Wasserstoff-Atoms ist. Die Coulomb-Energie der beiden Kerne untereinander hängt nur vom Kern-Kern-Anstand ab und ist somit eine Konstante, die später zur Gesamtenergie addiert werden wird.

Wir suchen Molekül-Orbitale $|\Psi\rangle$, die mit \hat{H} die Schrödinger-Gleichung lösen, und kennen bereits die Lösungen für \hat{H}_1 :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_1|\phi\rangle = E_1|\phi\rangle \quad (2.10)$$

Da die beiden Kerne identisch sind, gibt es solche Lösungen $|\phi_2\rangle$ in der gleichen Form aber zentriert um eine andere Kernposition auch für den zweiten Kern. Linearkombinationen von diesen $|\phi_{1,2}\rangle$ nehmen wir jetzt als Testfunktion $|\Psi\rangle$. Dies nennt man *linear combination of atomic orbitals* (LCAO).

Wir folgen dem oben dargestellten Variationsprinzip und müssen nur die drei Integrale S , H_{11} und H_{12} diskutieren.

Überlappintegral S Das Integral S beschreibt den räumlichen Überlapp der beiden Atom-Wellenfunktionen, wenn die einen um Kern 1, die andere um Kern 2 zentriert ist:

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{r} die Position des Elektrons. Die Wellenfunktion ϕ_i ist um den Kern an Position \mathbf{r}_i zentriert.³ Da die $|\phi\rangle$ normiert sind, liegt der Wert von S zwischen 0 und 1.

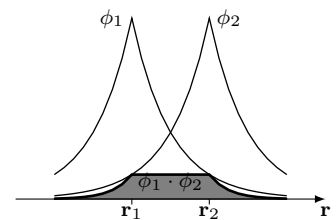


Abbildung 2.1: Skizze Überlappintegral S .

³ Wasserstoff-Wellenfunktionen sind reellwertig.

Coulomb-Wechselwirkung H_{11} Dieser Term beschreibt die Coulomb-Energie des Elektrons in der atomaren Wellenfunktion ϕ_1 , aber in Gegenwart beider Kerne:

$$H_{11} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_1 \rangle \quad (2.12)$$

$$= E_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\phi_1(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 + C \quad (2.13)$$

Das Ergebnis ist die Eigen-Energie des Elektrons im Wasserstoff-Atom, korrigiert um ein Überlappintegral der Ladungsdichte $|\phi_1(\mathbf{r})|^2$ um den einen Kern im Coulomb-Potential des anderen Kerns. Der Korrekturterm C ist negativ.

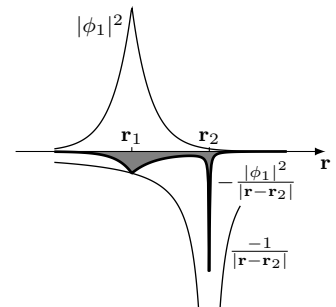


Abbildung 2.2: Skizze Coulomb-Integral C

Austausch-Wechselwirkung H_{12} Die Austausch-Wechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt.

$$H_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_2 \rangle \quad (2.14)$$

$$= E_1 S - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 S + A \quad (2.15)$$

Die Austausch-Dichte $\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$ ist ähnlich einer Ladungsdichte $|\phi(\mathbf{r})|^2$, nur dass zwei verschiedenen Wellenfunktionen eingehen. Das Elektron wechselt sozusagen zwischen der Zugehörigkeit zu Kern 1 und 2. Der Korrekturterm A ist ebenfalls negativ.

Mit diesen Integralen wird die Gesamtenergie

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} = E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad (2.16)$$

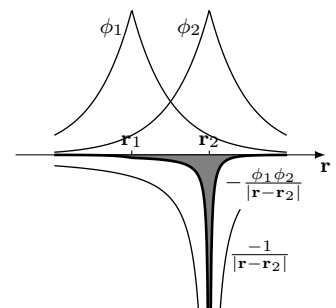


Abbildung 2.3: Skizze Austausch-Integral A .

Die zugehörigen Molekül-Orbitale sind die symmetrische und die anti-symmetrische Kombination der Atom-Orbitale

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\phi_1\rangle \pm |\phi_2\rangle) \quad (2.17)$$

Zur Berechnung der Bindungsenergie nehmen wir jetzt die nur vom Kern-Kern-Abstand R abhängende Coulomb-Energie der Kerne wieder hinzu.

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{Molekül}} - E_{\text{Atom}} \quad (2.18)$$

$$= E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - E_1 \quad (2.19)$$

$$= \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{C' \pm A'}{1 \pm S}, \quad (2.20)$$

mit der Definition von C' und A' wie in Abbildung 2.4. Numerische Rechnungen zeigen, dass das Überlapp-Integral S keinen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hat, wir es hier also nicht weiter betrachten müssen.⁴

Das Coulomb-Integral C ist für einen großen Kern-Kern-Abstand R quasi die Energie einer Punkt-Ladung im Potential des anderen Kerns, da die Ausdehnung der Wellenfunktion ϕ_1 vernachlässigt werden kann. Da C negativ ist, geht C' gegen Null. Für kleine Kern-Kern-Abstände R bleibt C negativ und endlich, da die potentielle Energie eines Elektrons im Wasserstoff-Atom endlich ist. Der zweite Summand von C' strebt aber mit $1/R$ gegen positiv unendlich. Die Summe der ersten beiden Terme ist also entweder Null oder positiv, so dass kein lokales Minimum zustande kommt.

Den entscheidenden Beitrag liefert das Austausch-Integral A . Für große R ist das Austausch-Integral und auch A' wieder Null. Für kleine Abstände R ist das Austausch-Integral sehr ähnlich dem Coulomb-Integral und endlich negativ. Dazwischen ist es in einem gewissen Bereich von R negativ genug, dass bei positivem Vorzeichen in Gl. 2.20 die Bindungsenergie negativ wird, eine Bindung also zustande kommt.

Damit ist also Ψ_+ das bindende Orbital. Da es aus Wasserstoff-1s-Orbitalen zusammengesetzt ist, ist es ein σ -Orbital. Ψ_- ist ein anti-bindendes σ^* -Orbital. Die Skizze zeigt die Gesamt-Energie als Funktion des Kern-Kern-Abstands R . Dies wird als *Bindungspotential* bezeichnet. Für das bindende Orbital sind sehr kleine R durch das Pauli-Verbot ausgeschlossen. Der Bindungsabstand R_0 ist der Abstand minimaler Energie. Das Potential kann in seiner Umgebung durch eine harmonisches Parabel-Potential genähert werden. Die Energie $E(R_0)$ bestimmt die Stärke der Bindung, also wieviel Energie aufgebracht werden muss, um die beiden Atome zu trennen. Der zweite Block der Vorlesung zur Spektroskopie von Molekülen beschäftigt sich eigentlich nur mit Methoden, wie die verschiedenen Parameter dieses Bindungspotentials experimentell bestimmt werden können.

Zur Selbstkontrolle

- Die drei Integrale S , C und A sind von zentraler Bedeutung. Sie sollten sie sowohl als Gleichung als auch als Skizze darstellen können.
- Warum sagt man 'Die Austausch-Wechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt'?

⁴ Für H_2^+ lassen sich relativ einfache geschlossene Formen für die Integrale angeben, siehe McQuarrie, 2008

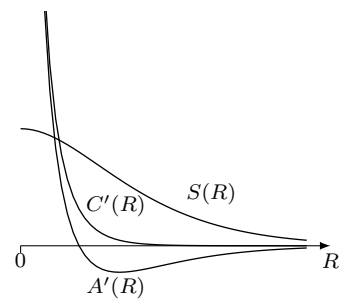


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Integrale vom Kern-Kern-Abstand R . Dargestellt ist $C' = C + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$ bzw. $A' = A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{S}{R}$.

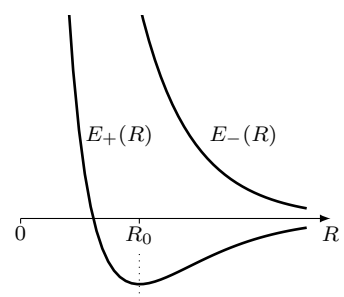


Abbildung 2.5: Skizze des Bindungspotentials $E_{\text{Bindung},\pm}$ vom Kern-Kern-Abstand R . Das bindende Potential E_+ zeigt ein Minimum bei R_0 , das anti-bindende Potential E_- hat nur ein Minimum im Unendlichen.

Das Austausch-Integral für verschiedene Atom-Orbitale

Wir haben bisher nicht diskutiert, welche Form die Atom-Orbitale $|\phi\rangle$ denn eigentlich haben. Im Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ werden es sicherlich s-Orbitale sein (was auch bei der Diskussion der Beiträge angenommen wurde). Bei anderen Orbitalen kann es zum Verschwinden des Austausch-Integrals A kommen, und somit keine Bindung geben.

Ein Beispiel ist das Austausch-Integrals zwischen einem s-Orbital und einem p_x -Orbital, wenn z die Kern-Kern-Achse ist. Die beiden Keulen des p_x -Orbitals tragen mit unterschiedlichem Vorzeichen zum Austausch-Integral bei und kompensieren sich so. In diesem Fall wäre A Null. Wenn hingegen ein p_z -Orbital mit einem s-Orbital überlappt, dann verschwindet das Austausch-Integral A nicht.

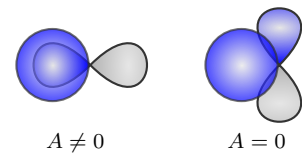


Abbildung 2.6: Je nach Art und Orientierung der beteiligten Orbitale kann das Austausch-Integral A auch verschwinden. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion.

Anschauliche Argumente für eine chemische Bindung

Kann man anschaulich verstehen, warum das Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ existiert, also energetisch günstiger ist als ein Wasserstoff-Atom und ein freies Proton? Aus meiner Sicht gibt es zwei bis drei Wege.

Elektronen-Dichte-Verteilung Im symmetrischen Molekülorbital $\Psi_+ \propto \phi_1 + \phi_2$ ergibt sich ein deutlich von Null verschiedener Wert der Elektronendichte $|\Psi_+|^2$ in der Mitte zwischen den beiden Kernen. Diese negative Ladungsdichte schirmt den positiven Kern vom anderen positiven Kern ab. Die Coulomb-Abstoßung der Kerne ist also geringer, als wenn das Elektron in einem s-Orbital um einen Kern alleine wäre. Im Ψ_- -Orbital ist dies nicht mehr der Fall. Hier ist die Elektronen-Dichte zwischen den Kernen geringer, in der Mitte der Strecke sogar exakt Null.



Abbildung 2.7: Wellenfunktion (dünne Linie) und Ladungsdichte (dicke Linie) der bindenden Wellenfunktion Ψ_+ und der anti-bindenden Wellenfunktion Ψ_- .

Teilchen im Kasten Man kann das Molekül-Orbital Ψ_+ als Kasten für das Elektron sehen, auch wenn die Wände nicht senkrecht und unendlich hoch sind. Die Energie des niedrigsten Zustands in einem eindimensionalen Kasten-Potential ist proportional zu $1/L$, mit der Kastenlänge L . Das Molekül bildet einen größeren Kasten als das Atom, darum sinkt die Energie für das Elektron und es kommt zur Bindung.



Abbildung 2.8: Teilchen im Kasten

Quantenmechanische Interferenz Die Ladungsdichte in einem Molekül-Orbital ist $|\phi_1 + \phi_2|^2$, wenn das Orbital aus den beiden Atom-Orbitalen ϕ_1 und ϕ_2 aufgebaut ist. Die Ladungsdichte ist damit *nicht* die Summe der Ladungsdichten der beiden Atom-Orbitale, also nicht $|\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$. Quantenmechanische Wellenfunktionen interferieren, werden also addiert bevor das Betrags-Quadrat gebildet wird. Dies ermöglicht Auslöschung (im Fall von Ψ_-) und konstruktive Interferenz (im Fall von Ψ_+), wodurch obiges Elektronendichte-Argument zum Tragen kommt und die chemische Bindung ermöglicht wird.

Vergleich unserer Rechnung mit der Wirklichkeit

Unsere Rechnung ergibt ein qualitativ korrektes Bindungspotential für das Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ . Quantitativ stimmt sie aber nicht. Experimentell ist der Bindungsabstand $R_0 = 106 \text{ pm}$, die Rechnung liefert 132 pm . Experimentell ist die Bindungsenergie 2.5 eV die Rechnung liefert 1.7 eV .

Auch erfüllt unser Modell den Virialsatz nicht. Für ein Coulomb-Potential müsste der Mittelwert der potentiellen Energie $\langle \hat{U} \rangle$ genau -2 mal dem Mittelwert der kinetischen Energie $\langle \hat{T} \rangle$ sein. In unserem Modell ist der Faktor⁵ aber nur ca. -1.6 .

⁵ McQuarrie, 2008.

Die Ursache für beides ist, dass unsere Testfunktion $c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$ zwar Gl. 2.2 minimiert, aber die Schrödinger-Gleichung nicht löst. Die Testfunktion ist zu einfach und muss weitere Terme enthalten, die dann zu einer noch kleineren Energie in Gl. 2.2 führen und dann auch den Virialsatz erfüllen.

Lesen Sie in Demtröder, 2018 den Abschnitt '9.1.3 Improvements to the LCAO ansatz'. Welche Anpassung an der Testfunktion verbessert das Ergebnis? Wie kann man das verstehen? Machen Sie sich hier Notizen dazu.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2018). *Atoms, molecules and photons. an introduction to atomic-, molecular- and quantum physics*. Third edition. Berlin: Springer. ISBN: 3662555212. DOI: [10.1007/978-3-662-55523-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-55523-1).
- McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. 2. ed. Sausalito, Calif.: Univ. Science Books, XIII, 690 S. ISBN: 9781891389504.

Kapitel 3

Molekülorbitaltheorie II – Mehr Elektronen und mehr Kerne

Markus Lippitz
5. Oktober 2021

Ziele

- Sie können für di-atomare Moleküle Orbital-Diagramme erstellen, Elektronen einfüllen und die spektroskopischen Termsymbole bestimmen.
- Sie können die Hückel-Methode benutzen, um Molekülorbitale in großen π -Systemen zu berechnen und deren Eigenschaften zu bestimmen.
- Sie können die Molekülorbitaltheorie von der Valenzbindungstheorie abgrenzen.

Überblick

Wie benutzen die Molekülorbitaltheorie um Moleküle jenseits von H_2^+ zu beschreiben, die also mehr als ein Elektron besitzen und aus mehr als zwei Kernen aufgebaut sind.

Bezeichnung von Molekülzuständen

Bevor wir beginnen, weitere Elektronen in die Molekülorbitale einzufüllen, müssen wir kurz die Nomenklatur der Zustände diskutieren. Diese ist analog zu Mehrelektronen-Atomen. Ausführlich dargestellt ist sie beispielsweise in Demtröder, 2013 oder Demtröder, 2018.

In der Atomphysik gibt es für jedes Elektron die Quantenzahlen $n, l, m_l, s, m_s, j, m_j$, die (bis auf n) die Länge und die Orientierung eines Drehimpulsartigen Vektors anzeigen. Die Größe des Bahndrehimpulses, also die Quantenzahl l wird als s,p,d,f, ... angegeben. In Mehrelektronen-Atomen bildet man vektorielle Summen über die einzelnen Vektoren der Elektronen. Je nach Kopplungsschema addiert¹ man zunächst alle Bahndrehimpulse \vec{l} und Spins \vec{s} , oder alle Gesamtdrehimpulse \vec{j} . Das Ergebnis wird dann wieder als Längen- und Orientierungsquantenzahl angegeben, also L, M_L, S, M_S, J und M_J .

¹ Zur Addition von Drehimpulsen siehe Anhang B



Der wichtigste Unterschied in Molekülen ist, dass die Vorzugsrichtung oder z-Achse durch die Kern-Kern-Achse immer gegeben ist. Da Drehimpulserhaltung Rotationssymmetrie voraussetzt, ist in Molekülen nur noch die Drehimpuls-Komponenten entlang der Kern-Kern-Achse eine gute Quantenzahl. m_l übernimmt also die Rolle von l in der Atomphysik. Manchmal werden noch n und l angegeben, was dann aber nur noch aussagt, in welchen Quantenzahlen n, l das Elektron landen würde, wenn das Molekül zu einzelnen Atomen auseinandergezogen würde. Manchmal sind stattdessen auch die Orbitale eines Typs nach aufsteigender Energie durchnummeriert.

Weiterhin hängt die Gesamtenergie nicht vom Vorzeichen von m_l ab, so dass $\lambda = |m_l|$ eingeführt wird. Analog zu l in der Atomphysik wird der Wert von λ als $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ dargestellt, wie wir es bei der Klassifizierung der Bindungen schon gesehen hatten.² Man beachte jedoch, dass somit alle Zustände außer $\lambda = 0$ zweifach entartet sind, da ja $m_l = \pm\lambda$.

Analog zum Mehrelektronen-Atom können im Molekül auch Gesamt-Quantenzahlen definiert werden. Wie im Atom auch sind die Projektionen auf die Achse einfach per Addition zu gewinnen:

$$M_S = \sum m_{s_i} \quad \text{und} \quad M_L = \sum m_{l_i} \quad (3.1)$$

Wie beim einzelnen Elektron ist auch wieder $\Lambda = |M_L|$ die interessantere Größe, die ebenfalls wieder als $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ dargestellt wird. Wenn die Länge des Gesamt-Spin-Vektors $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ ist, dann muss M_S zwischen $-S$ und S liegen, kann also $2S+1$ verschiedene Werte annehmen.³ Dies wird als Multiplizität bezeichnet. Für den Gesamt-Drehimpuls \vec{J} ist analog auch nur der Betrag der Projektions-Komponenten interessant, die Ω genannt wird

$$\Omega = |M_J| = |\Lambda + M_S| \quad (3.2)$$

Dies alles wird zum spektroskopischen Termsymbol zusammengefasst:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \quad (3.3)$$

In den Termsymbolen wird häufig auch noch die Symmetrie der Wellenfunktion angegeben. Ein g bzw. u als Index bezeichnet eine Wellenfunktion, die gerade bzw. ungerade bei Inversion, also Punktspiegelung ist. Bei Σ -Zuständen wird zusätzlich noch die Symmetrie bei Spiegelung an einer Ebene angegeben, die die Kern-Kern-Achse enthält. Dies stellt man als hochgestelltes $+$ oder $-$ dar. Alles zusammen

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega, (g,u)}^{\pm} \quad (3.4)$$

So wie es hier dargestellt ist, gilt dies für di-atomare Moleküle. Bei größeren Molekülen wird auf die Symmetrie-Gruppe zurückgegriffen⁴ Häufig wird dann nur noch die Multiplizität des Zustands als Singulett (S) oder Triplett (T) angegeben und die Zustände in energetisch aufsteigender Reihenfolge nummeriert.

² Anti-bindenden Orbitale werden dabei mit einem hochgestellten Stern gekennzeichnet, beispielsweise π^* .

³ Daher Triplett für $S = 1$ und Singulett für $S = 0$.

⁴ Etwas mehr dazu zu Beginn der Festkörperphysik, ansonsten Kristallographie.

Zur Selbstkontrolle

1. Gehen Sie noch einmal zurück zu Abbildung 1.6 ab und vergewissern Sie sich, dass Sie die Art der Bindung und die Bezeichnung der Molekül-Orbitale angeben können.

Beispiel: Sauerstoff

Als Beispiel betrachten wir das Sauerstoff-Molekül O_2 . Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Die beiden ungepaarten p-Elektronen tragen zur Bindung bei. Im Molekül entstehen volle Orbitale, sowie zwei Elektronen in einem $2\pi_g^*$ -Orbital.⁵ Nur diese beiden Elektronen müssen wir betrachten, da volle Schalen bzw. volle Orbitale in Summe nicht beitragen. Die Orientierung der Bahndrehimpulse ist $\lambda = 1$ bzw. $m_l = \pm 1$, so dass die Orientierung des Gesamt-Bahndrehimpulses $M_L = 0$ oder ± 2 sein kann (Σ oder Δ). Analog für den Spin $m_s = \pm 1/2$ und $M_S = 0$ oder ± 1 . Dies ergibt zunächst vier Kombinationen. Es können die beiden Elektronen aber nicht sowohl im m_l als auch in m_s übereinstimmen. Dies schließt den Zustand $M_L = \pm 2; M_S = \pm 1$ aus.

⁵ wird im nächsten Abschnitt erklärt

$$^1\Sigma \quad ^3\Sigma \quad ^1\Delta \quad \text{Pauli-verboten: } ^3\Delta \quad (3.5)$$

Die Symmetrie ist bei allen drei Zuständen gerade, da alle aus Elektronen in einem geraden $2\pi_g$ -Orbital aufgebaut sind. Die Symmetrie der Σ -Zustände kann man sich aus den jeweiligen Spin-Funktionen herleiten: ein Triplett-Zustand ist symmetrisch im Spin, und muss daher anti-symmetrisch im Raum sein, also $^3\Sigma^-$ und andersrum.⁶ Zusammen also

$$^1\Sigma_g^+ \quad ^3\Sigma_g^- \quad ^1\Delta_g \quad (3.6)$$

⁶ Man kann auch über die Symmetrie der einzelnen Orbitale gehen: $2\pi_{g,x}$ anders als $2\pi_{g,y}$, siehe z.B. McQuarrie, 2008 oder Atkins, 2018.

Genau wie in der Atomphysik kann man mit den Hund'schen Regel den energetisch niedrigsten Zustand finden. Maximales S gewinnt, also ist $^3\Sigma_g^-$ der Grundzustand. Es ist selten, dass der Grundzustand ein Triplett-Zustand ist. Quasi immer ist der Singulett-Zustand energetisch niedriger. Dies hängt davon ab, in welchem Orbital die letzten, energetisch höchsten Elektronen laden, die eingefüllt werden, wie wir im nächsten Abschnitt sehen.

Zur Selbstkontrolle

2. Warum ist der Zustand $^3\Delta$ Pauli-verboten?

Mehr als ein Elektron: Hund–Mulliken–Bloch-Methode

Um Moleküle mit mehr als einem Elektron zu beschreiben verfahren wir genauso wie in der Atomphysik bei dem Übergang von Wasserstoff-Atom zu Mehr-Elektronen-Atomen: wir ignorieren die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und füllen nach und nach Elektronen in Ein-Elektronen-Molekül-Orbitale und multiplizieren mit einer passenden Spin-Wellenfunktion. Diese Idee ist mit den Namen Hund, Mulliken und Bloch verknüpft.

Zunächst formen wir Molekül-Orbitale als Linearkombination vom Atom-Orbitalen, benutzen also LCAO. Beides sind Ein-Elektronen-Orbitale, also Raum-Anteile der Wellenfunktion. Wenn in den zu bindenden Atomen viele Elektronen vorhanden sind, dann tragen auch viele Orbitale bei. Allerdings sind nicht alle Orbitale kombinierbar, sondern nur solche, die in der Gruppentheorie die gleiche Symmetrie aufweisen. Dies verallgemeinert die Diskussion in letzten Kapitel zum verschwindenden Austausch-Integral. Vereinfachend

kann man auch sagen, dass nur Orbitale ähnlicher Energie kombiniert werden, also 1s mit 1s, 2s mit 2s usw.

Wie in der Valenzbindungstheorie gesehen, liefern Kombinationen von s-Orbitalen eine σ -Bindung. Dementsprechend entsteht also ein σ -Orbital. Bei den p-Orbitalen hängt es von der relativen Orientierung ab: p_z -Orbitale erzeugen eine molekulare σ -Orbital, atomare $p_{x,y}$ -Orbitale ein molekulares π -Orbital.

Die Gesamt-Wellenfunktion ist also aufgebaut aus einzelnen Molekül-Orbitalen Ψ_i , die wiederum Linearkombination von passenden Atom-Orbitalen ϕ_j sind:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) \propto \sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (3.7)$$

$$\Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \dots, \text{spin}_1, \dots) \propto \prod_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) \times \text{Spinfunktion} \quad (3.8)$$

wobei \mathbf{r}_i die Raum-Koordinaten des i -ten Elektrons ist, und die ϕ_j um die Position des jeweiligen Kerns zentriert sind. Die Spinfunktion muss so gewählt werden, dass Ψ_{ges} das Pauli-Prinzip erfüllt, also insgesamt antisymmetrisch ist. Die Slater-Determinante hilft, dies für große Systeme aufzuschreiben.

Bei nur zwei Elektronen kann man die Spin-Funktion von Hand konstruieren. Jeder Elektronenspin kann entweder up \uparrow oder down \downarrow sein. Bei mehr Elektronen gibt der n -te Pfeil den Spin des n -ten Elektrons an. Die möglichen Spin-Wellenfunktion sind also

$$\text{anti-symmetrisch} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.9)$$

$$\text{symmetrisch} \quad |\uparrow\uparrow\rangle \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.11)$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad (3.12)$$

Eine symmetrische Raum-Wellenfunktion muss mit einer anti-symmetrischen Spin-Wellenfunktion verknüpft sein, für die es nur eine Möglichkeit gibt, also ein Singulett. Eine anti-symmetrische Raum-Wellenfunktion (zum Beispiel im anti-bindenden σ^* -Orbital in H_2) ist mit einer symmetrischen Spin-Wellenfunktion verknüpft, die ein Triplett-Zustand ist.

Bei mehreren Elektronen pro Molekül können auch mehrere Bindungen gleichzeitig existieren. Die effektive Anzahl der Bindungen wird *Bindungsordnung* b genannt. Jedes Elektronenpaar in einem bindenden Orbital trägt +1 bei, jedes Elektronenpaar in einem anti-bindenden Orbital -1 , oder

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*) \quad (3.13)$$

mit n (n^*) der Anzahl der Elektronen⁷ in bindenden (anti-bindenden) Orbitalen. Je größer die Bindungsordnung, desto stärker ist die Bindung und desto kürzer ist der Bindungsabstand.

In der optischen Molekül-Spektroskopie werden Übergänge zwischen verschiedenen Molekülorbitalen relevant werden. In diesem Zusammenhang bezeichnet man das niedrigste noch unbesetzte Orbital als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), das höchste besetzte als HOMO (highest occupied molecular orbital).

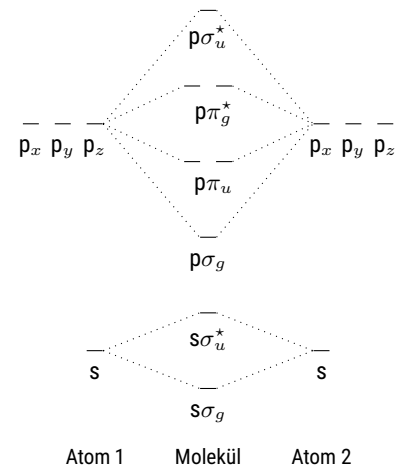


Abbildung 3.1: Nur Atom-Orbitale ähnlicher Energie und Symmetrie bilden in Linearkombination die Molekülorbitale.

⁷ nicht Paare !

Zur Selbstkontrolle

3. Vergewissern Sie sich, dass Sie die vier Spin-Eigenfunktionen von zwei Spin-1/2-Systemen kennen und auch deren Symmetrie.

Noch einmal Sauerstoff

Betrachten wir noch einmal als Beispiel das Sauerstoff-Molekül O_2 . Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Die atomaren 1s und 2s-Schalen sind komplett gefüllt. Damit sind auch bei den molekularen $1s\sigma$ und $2s\sigma$ -Orbitalen sowohl das bindende als auch das anti-bindende Orbital gefüllt. Die Bindungsordnung ist Null und diese Elektronen tragen nicht zur Bindung bei. Es verbleiben insgesamt 4 2p-Elektronen pro Atom, 8 pro Molekül. Entsprechend der in Abbildung 3.2 angegebenen Anordnung der Orbitale ist das $2p\sigma_g$ und das $2p\pi_u$ -Orbital mit 2 bzw. 4 Elektronen vollständig gefüllt.⁸ Das $2p\pi_g^*$ -Orbital ist mit 2 Elektronen halb gefüllt. Damit sind 6 Elektronen bindend, 2 anti-bindend, also Bindungsordnung $b = 2$. Das Sauerstoff-Molekül O_2 ist in einer Doppelbindung gebunden, die sich aus einer σ und einer π -Bindung zusammensetzt. Wie schon im letzten Abschnitt behandelt, sind für das spektroskopische Termsymbol nur die beiden Elektronen im $2p\pi_g^*$ -Orbital relevant. Für alle anderen Elektronen findet sich immer eines, das genau den entgegengesetzten Spin und Bahndrehimpuls hat.

⁸ Die π -Orbitale nehmen 2 Elektronen jeden Spins auf, da bei gegebenem λ zwei Werte von $m_l = \pm\lambda$ möglich sind (für $\lambda > 0$).

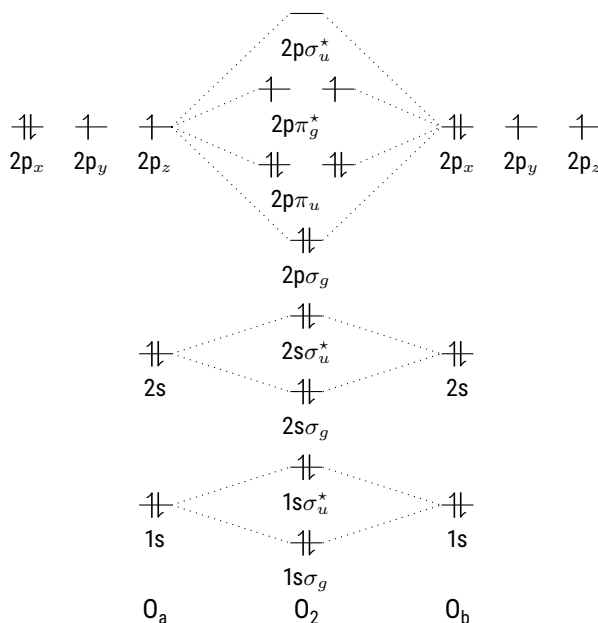


Abbildung 3.2: Orbitaldiagramm von Sauerstoff. Die Molekülorbitale sind aus den Atomorbitalen aufgebaut. Die relative Lage der Orbitale $2p\sigma_g$ und $2p\pi_u$ hängt von der Kernladungszahl ab. Die hier gezeigte Lage gilt für O_2 und F_2 . N_2 und leichtere Moleküle besitzen die getauschte Anordnung.

Zur Selbstkontrolle

4. Warum sind die beiden zuletzt eingefüllten Elektronen 'ungepaart', also in zwei verschiedenen Orbitalen? Worin unterscheiden sich diese beiden Orbitale?

Mehr als zwei Atom-Kerne: Hückel-Näherung

Die Molekülorbitaltheorie ist auch auf größere Moleküle anwendbar, verlangt dann aber numerischen Lösungen. Für konjugierte Moleküle liefert die Hückel-Näherung aber gute Ergebnisse. In konjugierten Molekülen wird das mechanische Gerüst durch σ -Bindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen gebildet. Eine Kette von Kohlenstoff-Atomen ist darüber hinaus durch alternierende σ und π -Bindungen verbunden. Die an diesen Bindungen beteiligten Elektronen sind dann über die ganze Kette delokalisiert. Die Hückel-Näherung erlaubt es, diese ausgedehnten π -Orbitale zu berechnen.

Wir betrachten also nur eine Teilmenge aller Atom-Orbitale, nur die π -Orbitale, die auch an der π -Bindung teilnehmen. Wir nehmen an, dass

- die Atom-Orbitale nur mit sich selbst überlappen, also $S_{ij} = \delta_{ij}$
- alle Atome identisch sind, also $H_{ii} = \alpha$
- Austausch nur zwischen benachbarten Orbitalen stattfinden, also $H_{ij} = \beta < 0$ falls Atome i und j benachbart, sonst 0

Analog zu Gleichung 2.6 im letzten Kapitel berechnen wir die Eigen-Energie nach dem Variationsprinzip

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{i,j}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{i,j}} \quad (3.14)$$

Die minimale Eigen-Energie E ergibt sich, wenn alle partiellen Ableitungen nach den c_i Null sind, oder wenn

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{S}| = 0 \quad (3.15)$$

Da wir $S_{ij} = \delta_{ij}$ angenommen haben, vereinfacht sich dies zu

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{1}| = 0 \quad (3.16)$$

Wir müssen also die Eigenwerte und Eigenvektoren von $H_{i,j}$ bestimmen. Die Eigenwerte geben die Energie des Zustands an, die Eigenvektoren die dazugehörige Linearkombination der atomaren Orbitale.

Als Beispiel betrachten wir Benzol (C_6H_6). Die 6 Kohlenstoff-Atome sind sp^2 hybridisiert. σ -Bindungen verbinden die Kohlenstoff-Atome untereinander und mit den Wasserstoff-Atomen. Je ein nicht hybridisiertes p-Orbital steht senkrecht auf dem Ring. Diese Orbitale werden in der Hückel-Näherung betrachtet. Die Hamilton-Matrix H_{ij} hat dann die Form (Nullen weggelassen)

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & & \\ & \beta & \alpha & \beta & & \\ & & \beta & \alpha & \beta & \\ & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Die β in den Ecken schließen den Ring. Wenn wir $E = \alpha + x\beta$ ansetzen, dann vereinfacht sich die Eigenwert-Gleichung zu

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad \text{oder} \quad x = \pm 1, \pm 1, \pm 2 \quad (3.18)$$

Da wir insgesamt 6 Elektronen in diese Orbitale einfüllen müssen, und jedes Orbital mit 2 Elektron (spin up und down) besetzen können, sind das Orbitale mit $E = \alpha + 2\beta$ und die beiden Orbitale mit $E = \alpha + \beta$ besetzt⁹. Auch diese Orbitale tragen also zur Bindung bei, da sie die Gesamtenergie insgesamt um 8β reduzieren. Wenn man die Eigenfunktionen betrachtet¹⁰, sieht man, dass das Orbital mit $E = \alpha \pm 2\beta$ über den ganzen Ring delokalisiert ist, die beiden mit $E = \alpha \pm \beta$ über zwei Atome.

Die Hückel-Näherung in der Molekülphysik entspricht der *tight binding* Methode zur Berechnung der Bandstruktur von Elektronen in der Festkörperphysik. In der Festkörperphysik macht man den Übergang von hier $N = 6$ Atomen hin zu $N = 6 \cdot 10^{23}$ Atomen, wodurch dann $6 \cdot 10^{23}$ eng benachbarte Zustände für Elektronen entstehen, die alle durch Wellenfunktionen ähnlich zu Abbildung 3.3 beschrieben sind.

Zur Selbstkontrolle

- Vergleichen Sie die Elektronen-Eigenfunktionen von Benzol in der Hückel-Näherung mit denen eines (ggf. ringförmigen) Kastens.

Unterschied VB – MO

Was ist nun eigentlich der Unterschied zwischen der Valenzbindungstheorie (VB) und der Molekülorbitaltheorie (MO)? Lesen Sie eine Antwort dazu im Internet [hier](#). Würden Sie dem zustimmen? Würden Sie andere Schwerpunkte setzen? Machen Sie sich hier Notizen dazu.

¹⁰ Atkins, 2018.

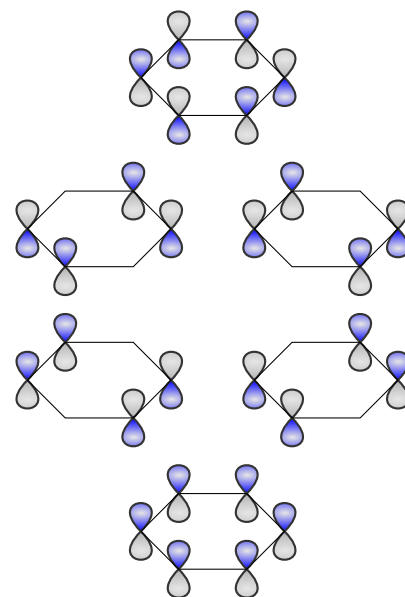


Abbildung 3.3: Molekülorbitale von Benzol in der Hückel-Näherung. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Anordnung entspricht der Eigen-Energie.

⁹ $\beta < 0$

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press. ISBN: 9780198769866.
- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekülphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. ISBN: 9783486714890. DOI: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- (2018). *Atoms, molecules and photons. an introduction to atomic-, molecular- and quantum physics*. Third edition. Berlin: Springer. ISBN: 3662555212. DOI: [10.1007/978-3-662-55523-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-55523-1).
- McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. 2. ed. Sausalito, Calif.: Univ. Science Books, XIII, 690 S. ISBN: 9781891389504.

Teil II

Spektroskopie von Molekülen

Kapitel 4

Überblick und makroskopische Beschreibung

Markus Lippitz
28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können die Phänomene erklären und durch einfache Modelle beschreiben, die in den dielektrischen Eigenschaften von Molekülen zu finden sind, beispielsweise diese dielektrische Funktion von Wasser.

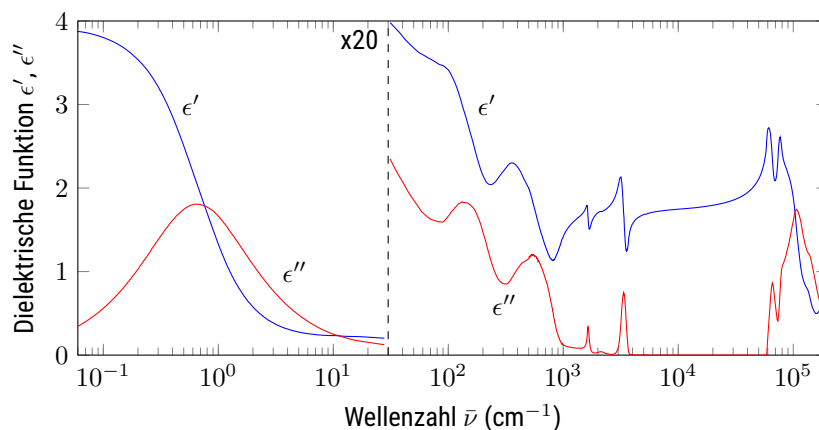


Abbildung 4.1: Dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ von flüssigem Wasser (Segelstein, 1981 via refractiveindex.info). Der niederfrequente Bereich unterhalb von $\tilde{\nu} = 30 \text{ cm}^{-1}$ ist um den Faktor 20 reduziert dargestellt.

Wie misst man das ?

Das oben gezeigte Spektrum überdeckt mehr als 6 Größenordnungen im Frequenzbereich und ist mit einem einzigen Gerät nicht messbar. Die niedrigsten Frequenzen liegen im Bereich von Mikrowellen, benutzt also Techniken aus dem Radio- und Radar-Bereich. Der mittlere Frequenzbereich ist infrarotes Licht, der hohe sichtbares bis ultraviolettes Licht. Wir werden die verschiedenen spektroskopischen Methoden in den folgenden Kapiteln besprechen.

Die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = E/(hc)$ (eigentlich immer angegeben in der Einheit $1/\text{cm}$) ist eine Maß für die *Frequenz* oder *Energie*. Dieses Maß in der Spektroskopie sehr weit verbreitet ist, weil es proportional zur Energie ist (und damit das Reziproke der Wellenlänge umgeht), aber gleichzeitig nahe an der praktischen, intuitiven Größe 'Wellenlänge'.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Zur Selbstkontrolle

1. Wo in Abbildung 4.1 ist der sichtbare Spektralbereich, wo die Frequenz von Radio Mainwelle?

Erinnerung an die Elektrostatik

Es gibt die Maxwell-Gleichungen in einer mikroskopischen Form und in einer makroskopischen Form.

mikroskopische Form	makroskopische Form	
$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{frei}}$	(4.1)
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	(4.2)
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	(4.3)
$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{frei}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$	(4.4)

Die makroskopische Form berücksichtigt dabei die Gegenwart von Medien, in dem die Größen dielektrische Verschiebung \mathbf{D} und magnetische Feldstärke \mathbf{H} eingeführt werden. Dies ist einerseits historisch bedingt, weil zur Zeit Maxwells der mikroskopische Aufbau der Materie noch unbekannt war. Andererseits ist es aber auch heute hilfreich, nicht alle Details der mikroskopischen Struktur der Materie explizit berücksichtigen zu müssen, sondern durch gemittelte, makroskopische Parameter beschreiben zu können.

Besonders deutlich wird dies bei der Unterscheidung zwischen freien Ladungen und Polarisationsladungen. Vom modernen, mikroskopischen Standpunkt her trennt man die Elektronen in zwei Gruppen: von außen beispielsweise auf einen Kondensator aufgebrauchte (= freie) und durch Verschiebung der schon vorhandenen Elektronen in einem Dielektrikum an einem Ort neu hinzukommende Polarisationsladung. Letztere Verschiebung ist eine Konsequenz der Anwesenheit der freien Ladungen.

Wenn wir ein Stück dielektrische Materie in einen Plattenkondensator halten, dann bewegt das elektrische Feld \mathbf{E} des Kondensators die Ladungsträger der Ladung q in der Materie um die Distanz $\Delta \mathbf{x}$ von der neutralisierenden Gegenladung $-q$ weg. Dadurch entsteht dadurch ein Dipolmoment $\mathbf{p} = q \Delta \mathbf{x}$. Oft werden Dipolmomente in der Einheit Debye angegeben ($1D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$). Ein Elektron im Abstand von 1 \AA von einem Proton produziert ein Dipolmoment von etwa 4.8 D. Bei N Molekülen (Ladungsträgerpaaren) pro Volumen ergibt sich eine makroskopische Polarisation \mathbf{P} zu

$$\mathbf{P} = N q \Delta \mathbf{x} = f(\mathbf{E}) \quad . \quad (4.5)$$

Der Zusammenhang zwischen angelegtem externen Feld \mathbf{E} und resultierende Polarisation \mathbf{P} hängt ganz entscheidend vom mikroskopischen Aufbau der Materie ab. Alle Methoden der Spektroskopie vermessen diesen Zusammenhang. Oft wird er als

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (4.6)$$

geschrieben, mit der relativen Permittivität¹ ϵ bzw. der elektrischen Sus-

¹ Vorsicht, hier gibt es verschiedene Schreibweisen. Ich benutze die Form $D = \epsilon \epsilon_0 E$, mit einheiten-freiem ϵ . Manchmal findet man $\epsilon_0 \epsilon_r$, manchmal auch nur ϵ .

zeptibilität χ . Dies ist aber nur eine Näherung. In allgemeiner Form ist der Zusammenhang

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \right) \quad (4.7)$$

Zum einen muss der Polarisations-Vektor nicht unbedingt in die Richtung des elektrischen Feldes zeigen. Dies macht die $\chi^{(n)}$ zu Tensoren $(n + 1)$ ter Stufe und führt beispielsweise zu Doppelbrechung. Zum anderen muss der Zusammenhang zwischen Feld und Polarisation nicht unbedingt linear sein, wodurch verschiedenen Taylor-Koeffizienten notwendig werden. Dies ist Thema der nichtlinearen Optik.

In diesem Kapitel betrachten wir allgemeine, einfache Aussagen über die dielektrische Funktion ϵ . Das Thema der folgenden Kapitel ist, wie man aus Vermessung von ϵ Aussagen über den Aufbau von Molekülen, insbesondere über die Parameter des Bindungspotentials machen kann.

Unpolare Moleküle: Verschiebungspolarisation

Betrachten wir zunächst unpolare Moleküle, also solche, die kein permanentes Dipolmoment besitzen². Dies sind insbesondere zentro-symmetrische Moleküle wie H_2 , O_2 , N_2 , CCl_4 . Aber ein externes angelegtes elektrisches Feld verschiebt die Ladungen³ relativ zueinander und induziert ein Dipolmoment

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} \quad (4.8)$$

mit der Polarisierbarkeit α und dem Feld am Ort der Ladungen $\mathbf{E}_{\text{lokal}}$.

Verdünntes molekulares Gas Wenn die Moleküle sehr weit voneinander entfernt sind, beispielsweise in einem verdünnten Gas, dann haben die anderen Moleküle keinen Einfluss auf das Feld, das das eine betrachtete Molekül sieht. Das lokale Feld ist gleich dem externen Feld. Damit gilt

$$\mathbf{P} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} = \frac{\rho N_A}{M} \alpha \mathbf{E} \quad (4.9)$$

mit der Teilchenzahldichte N , dem Molekulargewicht M , der (Masse-)Dichte ρ und Avogadro-Konstanten N_A . Mit Gl 4.6 erhält man so

$$\epsilon = 1 + \frac{\rho N_A}{M \epsilon_0} \alpha \quad (4.10)$$

Man kann also die dielektrische Konstante ϵ messen und die die Polarisierbarkeit α bestimmen. Oft wird $\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$ angegeben, was die Einheit eines Volumens hat, das Polarisierbarkeitsvolumen. Beides sind Tensoren, also richtungsabhängig.

Flüssigkeiten Bei höherer Dichte, also beispielsweise in einer Flüssigkeit, muss man die anderen, ebenfalls polarisierten Moleküle berücksichtigen. Verschiedene Methoden sind dabei möglich⁴, die unter dem Stichwort *local field correction* zusammengefasst sind.

Wir betrachten hier die Lorentz-Methode. Alle Moleküle zusammen werden als ein homogenes Medium mit der dielektrische Konstante ϵ angesehen. Aus

² siehe auch Haken und Wolf, 2003, Kapitel 3

³ Elektronen gegenüber Kernen, aber auch Kationen gegenüber Anionen

	$\langle \alpha' \rangle$	α'_{\perp}	α'_{\parallel}
H_2	0.79	0.61	0.85
C_6H_6	10.3	6.7	12.8

Abbildung 4.2: Polarisierbarkeitsvolumen einiger Moleküle (in Einheiten von 10^{-30} m^3 .)

⁴ Parson, 2015.

diesem Medium schneidet man eine Kugel aus, die gerade das einzelne, zu betrachtende Molekül umschließt. In die so entstandene Aushöhlung setzt man das Molekül in Vakuum, also wieder in einem sehr verdünnten Gas. Das externe elektrische Feld induziert eine Polarisierung \mathbf{P} , nur kennen wir deren Größe noch nicht. Diese Polarisierung bewirkt Oberflächenladungen am Rand der Kugel, die das lokale Feld in der Kugel modifizieren:

$$\mathbf{E}_{\text{lokal}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad . \quad (4.11)$$

Damit können wir dann mit Gl. 4.9 das induzierte Dipolmoment berechnen

$$\mathbf{P} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} = \frac{\rho N_A}{M} \alpha \left(\mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \quad (4.12)$$

$$= \frac{\rho N_A}{M} \alpha \left(\frac{1}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \quad . \quad (4.13)$$

\mathbf{P} kürzt sich heraus und wir erhalten durch Umstellen die *Clausius-Mosotti-Gleichung*

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad . \quad (4.14)$$

Das bemerkenswerte ist, dass wir die makroskopischen, messbaren Größen ϵ, M, ρ mit der molekularen Polarisierbarkeit α verknüpfen können. Durch einfache Messungen beispielsweise einer Flüssigkeit können wir eine mikroskopische Aussage über das Molekül machen.

Bisher haben wir immer quasi-statische elektrische Felder angenommen. Die Clausius-Mosotti-Gleichung findet aber auch bei optischen Feldern eine Entsprechung. Der Brechungsindex ist $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ mit der Permeabilitätskonstanten μ . Diese ist im optischen Frequenzbereich aber sehr nahe an eins, also $n = \sqrt{\epsilon}$. Damit wird Gl. 4.14 zu

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{\text{optisch}} \quad . \quad (4.15)$$

Diese Gleichung heißt Lorentz-Lorenz-Gleichung und beschreibt die *optische Polarisierbarkeit* α_{optisch} . Wie wir weiter unten sehen werden, unterscheiden sich α und α_{optisch} bzw. $\epsilon(\nu \approx 0)$ und $\epsilon(\nu \approx 300 \text{ THz})$ deutlich.

Zur Selbstkontrolle

2. Blättern Sie in Ihrem Skript / Lehrbuch zur Elektrodynamik und schauen sich die Herleitung von Gl. 4.11 an.

Polare Moleküle: Orientierungspolarisation

Polare Moleküle wie beispielsweise H_2O oder HCl besitzen ein Dipolmoment \mathbf{p} , auch wenn kein externes Feld angelegt wird. Wenn dann doch ein Feld angelegt wird, dann verschieben sich nicht nur die Ladungen wie im letzten Abschnitt, sondern der schon vorhandene Dipol und damit das Molekül richtet sich im externen Feld aus. Dieser Ausrichtung stehen thermische Fluktuationen entgegen. Das entstehende Gleichgewicht ähnlich einer Boltzmann-Verteilung hängt vom Verhältnis der Energie des Dipols im Feld $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ und der thermischen Energie $k_B T$ ab.

Verdünnte Gase Wenn wir zunächst wieder den Einfluss der anderen Moleküle vernachlässigen, dann ist die makroskopische Orientierungspolarisation \mathbf{P}_{or} die Vektor-Summe über die einzelnen statischen Dipolmomente \mathbf{p} . Sei θ der Winkel zwischen dem einzelnen Dipolmoment und dem externen Feld, dann lässt sich dies schreiben als

$$P_{\text{or}} = N p \langle \cos \theta \rangle, \quad (4.16)$$

wobei die spitze Klammer das Ensemble-Mittel bezeichnen. Statistische Rechnungen ergeben

$$P_{\text{or}} = N p L \left(\frac{p E}{k_B T} \right) \quad (4.17)$$

mit der Langevin-Funktion $L(x)$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} \quad \text{für } x \ll 1. \quad (4.18)$$

Damit werden die Orientierungspolarisation und die dielektrische Konstante

$$\mathbf{P}_{\text{or}} = N \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 k_B T} \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \epsilon = 1 + N \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 \epsilon_0 k_B T}. \quad (4.19)$$

Dies ist sowohl vom Formalismus als auch vom Ergebnis identisch zum Curie-Gesetz für paramagnetische Materialien. Die Orientierungspolarisation ist also temperaturabhängig, im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation.

Verschiebungs- und Orientierungs-Polarisation Beide Polarisationen addieren sich und gehen gemeinsam in die dielektrische Konstante ein:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ind}} + \mathbf{P}_{\text{or}} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (4.20)$$

Auch in dichten Medien kann man analog zur Verschiebungspolarisation eine Korrektur für das lokale Feld einführen. Die Clausius-Mosotti-Gleichung wird, wenn man beide Polarisationen zusammen nimmt, zur Debye-Gleichung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 k_B T} \right). \quad (4.21)$$

Frequenzabhängigkeit der dielektrische 'Konstanten'

Bisher haben wir nur statische elektrische Felder betrachtet. Nun wollen wir auch Licht, also elektromagnetische Felder bei höheren, optischen Frequenzen betrachten. Die dielektrische 'Konstante' ϵ ist dann nicht mehr konstant, sondern eine dielektrische Funktion der Frequenz, also $\epsilon(\nu)$. Welche Frequenzen sind 'hoch'? Bei welchen Frequenzen erwarten wir, dass Verschiebungs- und Orientierungspolarisation nicht mehr mit kommen?

Orientierungspolarisation Die Orientierung des Moleküls im Feld ist eine Drehbewegung. Diese Bewegungen werden bei der Rotationsspektroskopie im nächsten Kapitel detaillierter behandelt werden. Hier greifen wir vor. Der Drehimpuls L ist in der Quantenmechanik quantisiert. Sei

$$1\hbar = L = J \omega = m_{\text{red}} R^2 \omega \quad (4.22)$$

mit dem Trägheitsmoment J , der Kreisfrequenz ω und der reduzierten Masse m_{red} sowie dem Bindungsabstand R in einem angenommenen zwei-atomigen Molekül. Für das Molekül HCl gilt $R = 1.28 \text{ \AA}$ und $m_{\text{red}} \approx m_H = 1 \text{ u}$. Damit ergibt sich eine Frequenz $\nu = 628 \text{ GHz}$, also im Mikrowellen-Bereich. Oft wird dies auch geschrieben als Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda \approx 10 \text{ cm}^{-1}$.

Verschiebung der Kerne Bei der Verschiebungspolarisation können sich zunächst einmal die Kerne bzw. Ionen gegeneinander bewegen. Dies ist Thema der Schwingungsspektroskopie, und wieder greifen wir vor. Zwei Atome seien im Gleichgewicht im Bindungs-Abstand R_0 . Wir nehmen an, die Rückstellkraft in diesem Gleichgewicht sein allein die Coulomb-Kraft des einen Kerns auf den anderen, also

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^2} \quad . \quad (4.23)$$

Die Federkonstante k ist dann die Ableitung dieser Kraft nach R . Für das Molekül HCl mit einem Gleichgewichts-Abstand $R_0 = 1.2 \text{ \AA}$ ergibt sich $k = 220 \text{ N/m}$. Die Eigenfrequenz der Schwingung ist $\nu = (1/2\pi) \sqrt{k/m_{\text{red}}} = 58 \text{ THz}$ mit der reduzierten Masse von oben. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 5.12 \text{ \mu m}$, also im Infraroten, und einer Wellenzahl $\bar{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Verschiebung der Elektronenwolke Wenn es zu einer Resonanz in der Verschiebung der Elektronenwolke kommt, dann entspricht dies einer elektronischen Anregung, also einem quantenmechanischen Übergang zwischen zwei Elektronen-Orbitalen. Auch dies wird uns in einem der folgenden Kapitel beschäftigen. Wir schätzen hier die Übergangsenergie analog zu atomaren Übergängen ab

$$h\nu = hc R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad . \quad (4.24)$$

Für Atome liegt die Frequenz ν im Bereich von $10^{15} \text{ Hz} = 1 \text{ PHz}$. Bei Molekülen liegt sie etwas niedriger, also $\nu \approx 10^{14} \dots 10^{15} \text{ Hz}$, also $100 \dots 1000 \text{ THz}$.

Lorentz-Oszillator-Modell

Alle oben diskutierten Phänomene sind Resonanzen. Das Lorentz-Oszillator-Modell ist ein einfaches Modell, mit dem die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion in der Nähe solcher Resonanzen beschrieben werden kann. In einem gedämpften harmonischen Oszillator (Masse m , Dämpfungskonstante γ , Eigenfrequenz ω_0) wird die Masse durch ein periodisches elektrisches Feld (Amplitude E_0 , Frequenz ω) um x ausgelenkt, da die Masse eine Ladung e trägt. Alles zusammen

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = eE_0 e^{+i\omega t} \quad . \quad (4.25)$$

Die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$x(t) = \frac{e E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} e^{+i\omega t} \quad . \quad (4.26)$$

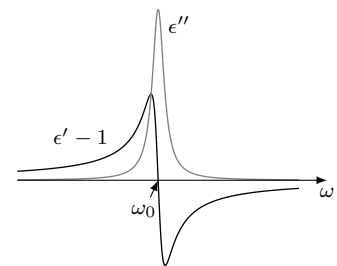


Abbildung 4.3: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils des Lorentz-Oszillators. Real- und Imaginärteil des komplexwertigen Brechungsindex \tilde{n} sehen qualitativ gleich aus.

Die makroskopische Polarisation P ist die Summe über alle mikroskopische Polarisationen, also

$$P(t) = N e x(t) = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E_0 e^{+i\omega t} = \chi\epsilon_0 E(t) \quad . \quad (4.27)$$

Damit ergibt sich die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + N\alpha = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad . \quad (4.28)$$

Man beachten das per Konvention negative Vorzeichen des Imaginärteils ϵ'' .
Explizit sind Real- und Imaginärteil

$$\epsilon' = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (4.29)$$

$$\epsilon'' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{\gamma\omega}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad . \quad (4.30)$$

Für den komplexwertige⁵ Brechungsindex⁶ $\tilde{n} = n - ik$ gilt

$$\epsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \quad (4.31)$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (4.32)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad . \quad (4.33)$$

Dabei beschreibt k die Dämpfung und n die Dispersion, also die Variation der effektiven Wellenlänge in der Nähe einer Resonanz:

$$E(t, z) = E_0 e^{i\omega(t - \frac{z}{c}(n - ik))} = E_0 e^{-\frac{\omega}{c}kz} e^{i\omega(t - \frac{z}{c/n})} \quad . \quad (4.34)$$

Wenn in einem Medium mehrere Resonanzen vorhanden sind, so addieren sich die Suszeptibilitäten:

$$\epsilon(\omega)_{\text{ges}} = 1 + \chi(\omega)_{\text{elec}} + \chi(\omega)_{\text{ion}} + \chi(\omega)_{\text{orient}} \quad . \quad (4.35)$$

Für Fensterglas liegt die elektronische Resonanz im Ultraviolett. Sichtbares Licht ist also im Frequenzbereich etwas unterhalb dieser Resonanz. Die sogenannte 'normale' Dispersion des Brechungsindex (ansteigend mit fallender Wellenlänge / steigender Frequenz) rührt gerade von dem Anstieg der dielektrischen Funktion zur elektronischen Resonanz hin her.

Zur Selbstkontrolle

3. Stellen Sie analog zu Abbildung 4.3 die Frequenzabhängigkeit der Komponenten des Brechungsindex, also von n und k dar.
4. Nähern sie den Real- und Imaginär-Teil von ϵ in der Nähe der Resonanz bei ω_0 als Funktion von $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Im Fall des Realteils ist nur der Bereich $|\Delta\omega| \gg \gamma/m$ interessant.

Die Kramers-Kronig-Relationen

Wir haben bisher den Zusammenhang zwischen dem angelegten externen Feld $E(t)$ und der entstehenden Polarisation $P(t)$ eigentlich nur für 'monochromatische' Felder der Art $\exp(i\omega t)$ diskutiert, also für eine genau bestimmte Frequenz ω :

$$P(t) = \chi(\omega)\epsilon_0 E(t) \quad \text{für} \quad E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad . \quad (4.36)$$

⁵ Oft wird nicht zwischen n und \tilde{n} unterschieden und n selbst ist komplexwertig.

⁶ Die hier benutzte Konvention der Vorzeichen ist die in der Physik übliche, ausgehend von der Zeitabhängigkeit $e^{+i\omega t}$. In der eher ingenieurwissenschaftlichen Literatur findet sich aber genauso oft auch die Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$. Dies führt zu komplex-konjugierten Gleichungen.

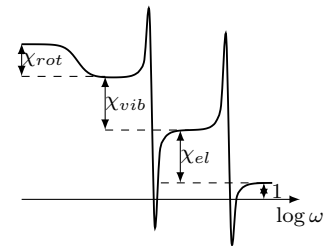


Abbildung 4.4: Addition der Suszeptibilitäten.

Daraus ergab sich dann die Frequenzabhängigkeit von $\chi(\omega)$. Wir können dies verallgemeinern für einen beliebigen zeitlichen Verlauf des Feldes $E(t)$. Die Suszeptibilität ist nämlich die *Impulsantwort* des Materials, sozusagen das Gedächtnis:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\Delta t = t - t') E(t') dt' \quad \text{für } E(t) = \text{beliebig} \quad . \quad (4.37)$$

Die Polarisation P jetzt, also zum Zeitpunkt t hängt vom elektrischen Feld zu allen anderen Zeiten t' ab. Wie stark die Felder eingehen, hängt nur vom zeitlichen Abstand Δt ab. Die Kausalität verlangt, dass die Polarisation 'jetzt' nicht von Feldamplituden in der Zukunft abhängen darf. $\chi(\Delta t = t - t' < 0)$ muss daher Null sein. Damit ist die Suszeptibilität $\chi(\Delta t)$ zwar komplexwertig, aber über die eine Hälfte des Zeitstrahls bekannt und zu Null festgelegt. Dies hat Konsequenzen für die Fouriertransformation, also für $\chi(\omega)$.

Diese Konsequenzen lassen sich mit Hilfe der Funktionentheorie herleiten⁷ und sind die Kramers-Kronig-Relationen. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen Real- (χ') und Imaginärteil (χ'') der Suszeptibilität, wenn dieser der Kausalität gehorcht:

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{s \chi''(s)}{s^2 - \nu^2} ds \quad (4.38)$$

$$\chi''(\nu) = \frac{2}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{\nu \chi'(s)}{\nu^2 - s^2} ds \quad . \quad (4.39)$$

CH kennzeichnet dabei das Cauchy'sche Hauptwertintegral. Ähnliche Beziehung existieren auch für $\chi(\omega)$ und $\epsilon(\omega)$ sowie für alle anderen Größen, die der Kausalität unterliegen.

Es reicht also im Prinzip aus, den Realteil der Suszeptibilität $\chi(\omega)$ zu messen, um daraus den Imaginärteil und somit die komplette komplexwertige Funktion zu bestimmen. Leider laufen die Integrale in Gl 4.39 aber über den ganzen Frequenzbereich von Null bis Unendlich, der experimentell natürlich nicht zugänglich ist. Man kann die Kramers-Kronig-Relationen trotzdem sinnvoll benutzen, indem man über den Verlauf außerhalb des gemessenen Intervalls passende Annahmen macht.

Demonstrationsexperiment zur anomalen Dispersion

Man kann die Lorentz-förmige Resonanz in einem Demonstrationsexperiment zeigen. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion Abb. 4.3 bestimmt die Absorption und somit die Linienform im Absorptionsspektrum von Atomen oder Molekülen. Der Realteil bestimmt die Dispersion, also den Brechungsindex eines Mediums. Eine einfache Methode den Brechungsindex zu bestimmen ist ein Prisma aus dem zu untersuchenden Material. In einem Prisma ist die Ablenkung des Lichtstrahls proportional zum Unterschied des Brechungsindex innen verglichen mit außen (eigentlich immer Luft \approx Vakuum). Es muss aber auch die elektronische Resonanz in Abb. 4.4 aus dem Ultravioletten ins Sichtbare verschoben werden. Im Experiment benutzt man dazu ein Prisma aus Natrium-Dampf. Die starke Absorption der Natrium-D-Linien bei etwa 589 nm Wellenlänge bewirkt einen gut sichtbaren Effekt.

⁷ siehe auch Anhang A von Yariv, 1989

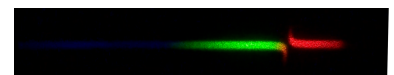


Abbildung 4.5: Anormale Dispersion in Natrium-Dampf.

In einem evakuierten Röhre wird Natrium-Dampf durch starkes Erhitzen von festem Natrium erzeugt. Dabei wird die Röhre von unten geheizt und von oben gekühlt, so dass die Dampf-Dichte nach oben hin abnimmt. Dies entspricht einem Prisma, dessen Spitze nach oben zeigt. Auch dort nimmt die effektive Glas-Dicke, bei Mittelung über den ganzen Strahlweg, nach oben hin ab. Danach wird der Lichtstrahl noch durch ein Glas-Prisma mit vertikaler Achse geleitet, um eine horizontale Wellenlängen-Achse zu erzeugen. Im Ergebnis sieht man ein Spektrum wie in nebenstehender Abbildung. Die horizontale Achse ist proportional zur Wellenlänge, die vertikale Achse zur Abweichung des Brechungsindex von Eins. An der Absorptionslinie selbst ist das Spektrum unterbrochen, weil dort der Natrium-Dampf das Licht vollständig absorbiert. Man erkennt, dass höherenergetisch der Resonanz der Brechungsindex unter Eins fällt.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Haken, H. und H.C. Wolf (2003). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer.
- Parson, William W. (2015). *Modern optical spectroscopy*. Springer. DOI: [10.1007/978-3-662-46777-0](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46777-0).
- Segelstein, David J. (1981). "The complex refractive index of water". Magisterarb. University of Missouri–Kansas City. URL: <http://hdl.handle.net/10355/11599>.

Yariv, Amnon (1989). *Quantum electronics*. 3. ed. New York: Wiley. ISBN: 0471617717.

Kapitel 5

Rotationsspektroskopie

Markus Lippitz
28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können Rotationsspektren von Molekülen in der Gasphase wie das untenstehende von HCl erklären und daraus Eigenschaften des Moleküls wie Bindungsabstand oder Atommasse bestimmen.

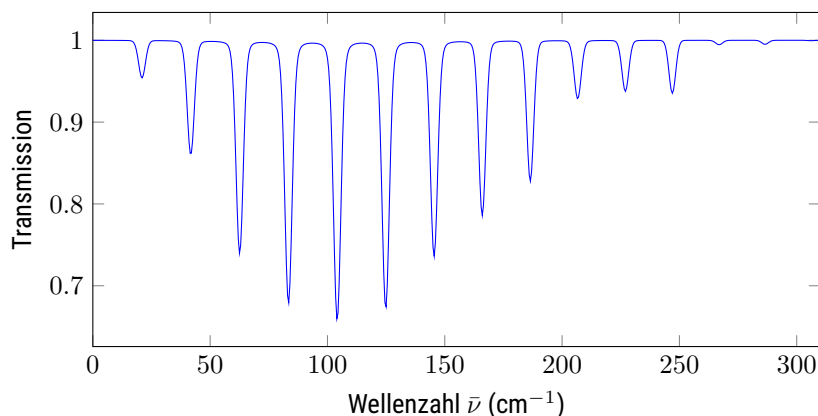


Abbildung 5.1: Mikrowellen-Transmissionspektrum durch HCl Gas (Li u. a., 2011 via hitran.org).

Wie misst man das?

Der dargestellte Bereich von etwa 10 bis 300 cm⁻¹ entspricht einer Frequenz von 0.3 bis 9 THz oder einer Wellenlänge von 1000 bis 33 μ m. Dieser Spektralbereich ist experimentell nicht einfach zugänglich (*THz gap*). Für niedrigere Frequenzen unterhalb etwa 0.3 THz, im Mikrowellen-Bereich, existieren in der Frequenz durchstimmbare Mikrowellen-Generatoren (Klystron) und passende Detektoren. Bei höheren Frequenzen ist dies technisch aufwändig. Möglichkeiten sind das Synchrotron oder durch sehr kurze Laserpulse erzeugte THz-Pulse.

Nach Erzeugung der Strahlung durch Klystron oder Synchrotron wird diese durch ein möglichst langes Volumen des zu untersuchenden Gases



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

geleitet, da die Absorption gering ist. Die transmittierte Leistung wird dann als Funktion der Frequenz des Generators gemessen. So erhält man Spektren ähnlich zu oben stehender Abbildung.

Die Transmission T (oder auch die Absorption) ist eine etwas unpraktische Größe, da sie immer im Bereich zwischen Null und Eins liegt, also beispielsweise nicht linear von der Konzentration des Gases abhängt. Daher betrachtet man eigentlich immer die Absorbanz oder Extinktion.¹ Die Extinktion E ist

$$E = -\log_{10} T \quad . \quad (5.1)$$

Im Folgenden betrachten wir also Absorbanz- oder Extinktions-Spektren, die oft auch einfach Absorptionsspektren genannt werden, auch wenn nicht $1 - T$ sondern $\log_{10}(1 - T)$ dargestellt ist.

Zur Selbstkontrolle

1. Wo in Abbildung 5.1 arbeitet ein Mikrowellenherd?

Modell des starren Rotators

Ein einfaches Modell, um Rotationsspektren zu beschreiben, ist das des starren Rotators. Wir nehmen eine klassische Hantel mit zwei Massen m_1 und m_2 an, die durch eine starre Achse der Länge R miteinander verbunden sind. Das Trägheitsmoment der Hantel ist

$$\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = m_{\text{red}} R^2 \quad . \quad (5.2)$$

Damit berechnet sich die Rotationsenergie E_{rot} zu

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad (5.3)$$

mit der Rotationsfrequenz ω . Die Quantenmechanik kommt durch die Quantisierung des Drehimpulses \mathbf{L} ins Spiel:

$$|\mathbf{L}| = \Theta \omega = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (5.4)$$

mit der Drehimpuls-Quantenzahl $J = 0, 1, \dots$. Die Rotationsenergie ist damit

$$E_{\text{rot}} = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2\Theta} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta} \quad . \quad (5.5)$$

Dies sind die Energien der *Zustände* des Systems, noch nicht die Lage der Peaks im Spektrum. Bei der Absorption eines Mikrowellen- oder THZ-Photons ändert sich der Zustand. Wir suchen also die Energien der *Übergänge* zwischen Zuständen, um die Lage der Peaks im Absorptionsspektrum zu beschreiben.

Zur Selbstkontrolle

2. Um welche Achse dreht man die Hantel in diesem Modell?

¹ Der Unterschied zwischen Absorbanz und Extinktion ist, dass letztere auch Streuung beinhaltet, was für uns aber keine Rolle spielt.

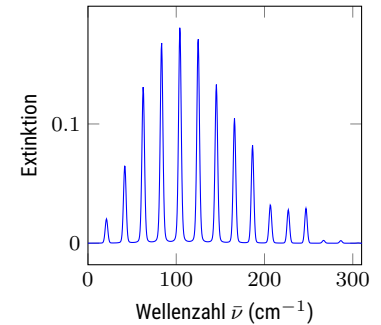


Abbildung 5.2: Das HCl-Spektrum aus Abbildung 5.1 als Extinktionsspektrum.

Auswahlregeln bei Rotationsübergängen

Zwischen welchen Zuständen können unter welchen Umständen Übergänge durch Absorption (oder Emission) eines Photons stattfinden? Dies beschreiben die Auswahlregeln.

Zunächst muss die Rotationsbewegung überhaupt an das elektromagnetische Feld koppeln. Dies verlangt ein statisches, permanentes Dipolmoment des Moleküls. Klassisch hätte man so einen oszillierenden Dipol, und diese Bedingung bleibt auch in der Quantenmechanik erhalten. Damit sind homonukleare Moleküle (z.B. H_2), symmetrische lineare Moleküle (z.B. CO_2) und hoch-symmetrische Moleküle (z.B. CCl_4) ausgeschlossen. Dieser Ausschluss kann, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, durch eine Schwingung des Moleküls wieder aufgehoben werden.

Wenn optische Rotationsübergänge im Prinzip möglich sind, dann muss noch die Drehimpuls-Erhaltung erfüllt sein. Die Summe des Drehimpulses von Molekül und Photon muss erhalten bleiben. Der Drehimpuls des Photons ist $1\hbar$. Bei der Absorption eines Photons muss sich also J erhöhen, bei der Emission erniedrigen.² Damit ergibt sich als Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad . \quad (5.6)$$

M_J ist die Orientierungs-Quantenzahl zur Drehimpuls-Quantenzahl J des Moleküls, wie immer bei Drehimpuls-artigen Größen.

Modellierung des Spektrums

Aus der Lage der Zustände $E_{\text{rot}}(J)$ und der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ erhalten wir die Energie (bzw. hier eigentlich Wellenzahl) der erlaubten Übergänge

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{1}{hc} [E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J)] \quad (5.7)$$

$$= \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (5.8)$$

$$= 2 \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} (J+1) = 2B(J+1) \quad , \quad (5.9)$$

wobei $B = h/(8\pi^2 c \Theta)$ Rotationskonstante genannt wird. Die Linien sind im Spektrum also äquidistant, mit dem Abstand $2B$ und auch die erste Linie ist gerade im Abstand $2B$ vom Ursprung. Dies entspricht zumindest qualitativ dem in Abbildung 5.1 gezeigten Spektrum. Aus dem Abstand der Linien lässt sich der Gleichgewichts-Bindungsabstand R_0 bestimmen, wenn die Atom-Massen bekannt sind.

Im Spektrum sieht man weiterhin einen charakteristischen, nicht-monotonen Verlauf der Amplituden der Linien mit der Übergangsfrequenz. Zunächst wächst die Linien-Stärke (oder Amplitude) mit steigender Übergangsfrequenz, um dann wieder abzufallen. Die Ursache dafür sind zwei gegenläufige Effekte. Zum einen steigt der Entartungsgrad mit J , da ja $M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$. Es gibt also $2J + 1$ Zustände mit gleicher Quantenzahl J . Zum anderen fällt die Besetzung des Ausgangszustands mit steigendem J . Um überhaupt einen Übergang machen zu können muss ja der Ausgangszustand besetzt sein. Dies geschieht durch thermische Anregung und folgt einer Boltzmann-Verteilung. Die thermische Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur entspricht

² Glücklicherweise passt das mit der Änderung der Energie zusammen.

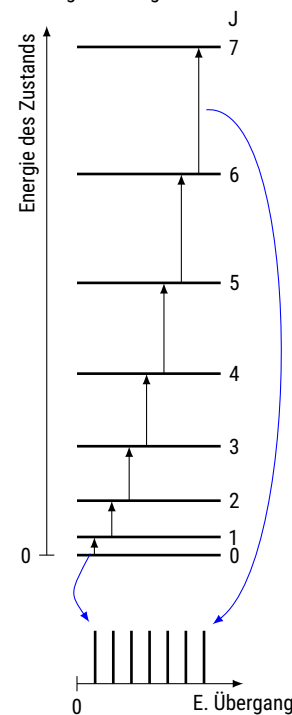


Abbildung 5.3: Skizze Zustände und Übergänge.

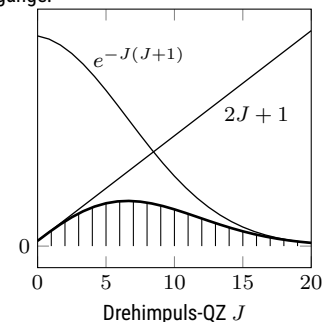


Abbildung 5.4: Verlauf von $2J + 1$ und Boltzmann-Faktor mit J .

$\bar{\nu}_{kT} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, liegt also im hier relevanten Energiebereich. Zusammen ergibt sich so für die Besetzung N_J von Zustand J

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) e^{-E(J)/k_B T} = (2J+1) e^{-BhcJ(J+1)/k_B T} \quad (5.10)$$

Die Besetzung beeinflusst wesentlich die Amplitude der Linien. Um sie wirklich zu berechnen, müsste man noch stimulierte Emission und das nicht konstante Matrixelement des Übergangsdipols berücksichtigen. Dies führt hier zu weit, ist aber in Demtröder, 2013 dargestellt.

Nicht-Starrer Rotator

Nun werden wir die Annahme des *starr*en Rotators fallen lassen. Die Atome sind in einem Bindungspotential gebunden, das sich harmonisch um die Gleichgewichtslage nähern lässt. Dies entspricht einer Federkonstanten k der Bindung. Wenn das Molekül rotiert, dann dehnt die Fliehkraft die Bindung. Damit nimmt der Abstand R zu, und so auch das Trägheitsmoment Θ . Schließlich erwarten wir, dass so die Rotationskonstante B und die Abstände zwischen den Linien abnehmen.

Im Gleichgewicht kompensieren sich Fliehkraft und Federkraft, also

$$m R \omega^2 = k (R - R_0) \quad (5.11)$$

mit dem Ruhe-Abstand R_0 und m hier als *reduziert* Masse. Wir stellen um und benutzen $L = m R^2 \omega$

$$R - R_0 = \frac{L^2}{m k R^3} \quad (5.12)$$

Bei der Rotationsenergie müssen wir nun berücksichtigen, dass auch Energie in der Feder steckt. Zusammen ist das also

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2mR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 = \frac{L^2}{2mR^2} + \frac{L^4}{2m^2 k R^6} \quad (5.13)$$

Dies entwickeln wir jetzt in einer Taylor-Reihe nach der Änderung des Bindungsabstands, und brechen gleich nach dem ersten Korrekturterm ab

$$E_{\text{rot}} \approx E_{\text{rot}}|_{R_0} + \left. \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial R} \right|_{R_0} (R - R_0) \quad (5.14)$$

$$= \frac{L^2}{2mR_0^2} - \frac{L^2}{m R_0^3} \frac{L^2}{m k R^3} + \frac{L^4}{2m^2 k R_0^6} \quad (5.15)$$

$$\approx \frac{L^2}{2mR_0^2} - \frac{L^4}{2m^2 k R_0^6} \quad (5.16)$$

Dabei haben wir die Annahme $1/R^3 \approx 1/R_0^3$ gemacht.³ Nun benutzen wir die Definition der Rotationskonstanten $B = h/(8\pi^2 m c R_0^2)$ sowie $L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ und erhalten alles zusammen

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (5.17)$$

Die Konstante vor dem Korrekturterm nennt sich Zentrifugal-Dehnungskonstante D

$$D = \frac{2 \hbar c B^2}{k R_0^2} \quad (5.18)$$

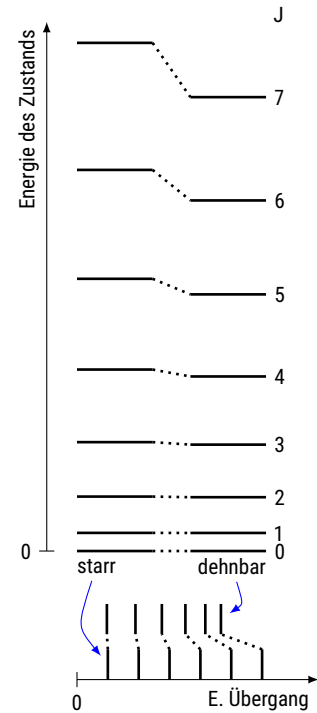


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Verschiebung der Linien mit steigendem J für eine hier übertrieben große Zentrifugal-Dehnungskonstante D .

³ und damit auch $1/R^6 \approx 1/R_0^6$

Sie ist klein ($D/B \approx 10^{-4}$), aber messbar, insbesondere beim großem⁴ J . Die Auswahlregeln bleiben durch die Dehnung der Bindungslänge unverändert, da sich die Form oder Symmetrie der Moleküle nicht ändert. Die Äquidistanz der Linien im Spektrum wird dadurch aufgehoben. Mit steigendem J rücken die Linien etwas näher zusammen.

⁴ Bei $J = 100$ wären beide Terme gleich groß.

Zur Selbstkontrolle

3. Überlegen Sie sich eine anschauliche Erklärung, warum die Energien der Zustände sich beim Übergang vom starren zum nicht-starren Rotator in Abb. 5.5 absenken.

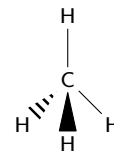
Mehratomige Moleküle

Im allgemeinen Fall der mehratomigen Moleküle können wir auf die klassische Kreiseltheorie zurückgreifen und die mit dem Korrespondenzprinzip in die Quantenmechanik übertragen⁵. Ein beliebig geformter Körper hat drei aufeinander senkrecht stehende Haupt-(Trägheits-)Achsen x, y, z . Die Rotation um jede dieser Achsen wird durch ein Trägheitsmoment $\Theta_{x,y,z}$ beschrieben. Die kinetische Energie der Rotation ist dann

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2\Theta_x} + \frac{L_y^2}{2\Theta_y} + \frac{L_z^2}{2\Theta_z} \quad (5.19)$$

Die verschiedenen Varianten des Kreisels unterscheiden sich nun darin, ob ggf. manche der Θ_i identisch sind.

Sphärischer Kiesel Alle drei Trägheitsmomente sind identisch und das Molekül benimmt sich wie das oben beschriebene zweiatomige Molekül. Beispiele sind CH_4 , SiH_4 und SF_6 .



Symmetrischer Kiesel Zwei Trägheitsmomente sind identisch ($\Theta_y = \Theta_z$), das dritte Moment Θ_x davon verschieden. Ein Kinderkiesel ist solch ein Fall. Falls $\Theta_x < \Theta_{y,z}$ spricht man von einem gestreckten, prolaten oder zigarrenförmigen Kiesel. Im anderen Fall von abgeplattet, oblat oder diskusförmig. Die Rotationsenergie ist

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_y^2 + L_z^2}{2\Theta_y} + \frac{L_x^2}{2\Theta_x} = \frac{L^2}{2\Theta_y} + \left(\frac{1}{2\Theta_x} - \frac{1}{2\Theta_y} \right) L_x^2 \quad (5.20)$$

Beim Übergang in die Quantenmechanik gibt es also die übliche Drehimpuls-Quantenzahl J mit $L^2 = \hbar^2 J(J+1)$ und eine Quantenzahl K für die x -Komponente des Drehimpulses, also $L_x = \hbar K$ mit $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$. Im Unterschied zu M_J ist K die Projektion auf eine Molekülachse, nicht auf eine äußere Vorzugsrichtung. Damit wird

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BJ(J+1) + CK^2 \quad (5.21)$$

wobei $\Theta_{y,z}$ die Rolle von Θ in unserer früheren Definition von B übernimmt. C ist analog, nur geht $1/\Theta$ in $1/\Theta_x - 1/\Theta_y$ über.

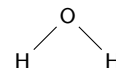
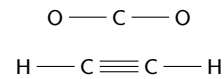
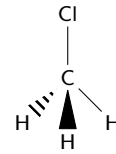
Die Auswahlregeln für optische Übergänge sind weiterhin $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 0$. Die Rotation um die x -Achse (die Symmetrieachse des Kinderkreisels) ist nicht mit einem rotierenden Dipolmoment verbunden und koppelt

⁵ Eine ausführliche Darstellung findet sich in Kapitel 11.2 von Haken und Wolf, 2003 und in Kapitel 6.2 von Demtröder, 2013

so nicht ans Lichtfeld. Die spektrale Lage der Übergangslinien ändert sich so also nicht gegenüber dem zweiatomigen Molekül, da sich C heraus kürzt. Erst wenn man einen nicht-starren symmetrischen Kreisel betrachtet, dann hat C einen Einfluss auf die Lage der Linien. Beispiele sind C_6H_6 (oblat) und CH_3Cl (prolat).

Linearer Kreisel Alle Atome sind auf einer Achse angeordnet und als Punktmassen angenommen. Rotation um diese Achse hat dann das Trägheitsmoment $\Theta_z = 0$. Damit ist auch dieser Kreisel in seinen Eigenschaften analog zum zweiatomigen Molekül. Beispiele sind CO_2 und C_2H_2 und natürlich alle zweiatomigen Moleküle.

Asymmetrischer Kreisel Alle drei Trägheitsmomente sind verschieden. Beispiele sind H_2O und CH_2OH . In der Quantenmechanik ist allerdings nur der Gesamt-Drehimpuls L und *eine* seiner Komponenten quantisiert. Hier benötigt man alle drei Drehimpuls-Komponenten. Das macht die Rechnung aufwändig. Vom Ergebnis her kann man sich die Lage der Energieniveaus als kontinuierlichen Übergang zwischen dem prolatischen und oblaten Kreisel vorstellen, je nachdem, ob das Trägheitsmoment Θ_y näher an Θ_x oder Θ_z liegt, wenn die Θ_i der Größe nach sortiert sind.



Zur Selbstkontrolle

4. Bedeutet $\Theta_z = 0$ beim linearen Kreisel, dass das Molekül sich sehr schnell oder gar nicht um die Molekül-Achse dreht? Wenn Sie einen Bleistift um seine drei Achsen drehen, welche dreht sich dann 'einfacher'?

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekülphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. ISBN: 9783486714890. doi: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2003). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer.
- Li, G. u. a. (2011). "Direct fit of experimental ro-vibrational intensities to the dipole moment function: Application to HCl". In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112.10, S. 1543–1550. ISSN: 0022-4073. doi: [10.1016/j.jqsrt.2011.03.014](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.03.014).

Kapitel 6

Schwingungsspektroskopie im Infraroten

Markus Lippitz

28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können Vibrationsspektren von Molekülen in der Gasphase wie das untenstehende von HCN erklären und daraus Eigenschaften des Moleküls wie die Federkonstante der Bindung oder die Molekülform bestimmen.

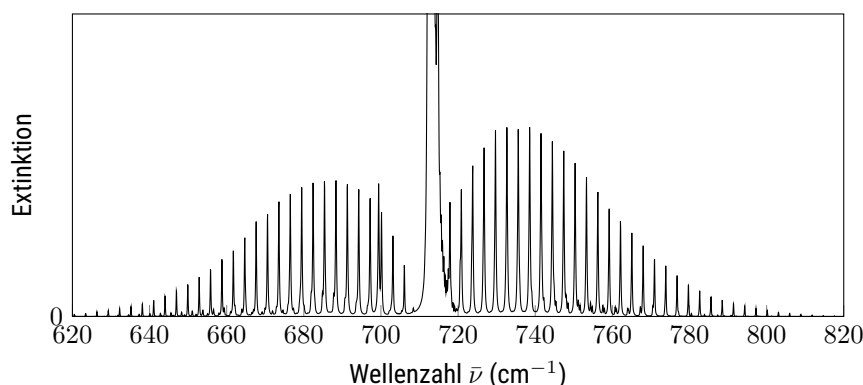


Abbildung 6.1: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN Gas (Maki, Quapp und Klee, 1995 via hitran.org).

Wie misst man das ?

Das Bindungspotential eines Moleküls kann in der Nähe des Minimums, also um den Gleichgewichts-Bindungsabstand R_0 herum, harmonisch genähert werden. Wie wir in Kapitel 4 schon abgeschätzt hatten hat die Federkonstante dieses harmonischen Potentials einen Wert von etwas $k \approx 200$ N/m. Damit ergibt sich eine Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators von $\omega = \sqrt{k/m}$ die einer optischen Wellenlänge von etwa $\lambda \approx 5$ μm oder einer Wellenzahl $\bar{\nu} \approx 2000$ cm^{-1} entspricht.

Absorptionsspektren in diesen (Nah-)Infraroten Wellenlängenbereich misst man beispielsweise durch Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Als Lichtquelle wird oft ein breitbandiger Infrarotstrahler benutzt, der aus einem Silizium-Carbid-Stab (Globar) besteht, durch den ein Strom fließt und so heizt. Das durch die Probe transmittierte Licht wird durch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

ein Michelson-Interferometer geleitet und mit einem infrarot- also Wärmeempfindlichen Detektor (Bolometer) gemessen. Dieser Detektor selbst kann nur die Gesamt-Intensität messen. Das Michelson-Interferometer wirkt aber als spektraler Filter mit einer sinusförmigen Transmission. Die Periode der spektralen Modulation wird über den Armlängen-Unterschied eingestellt und kontinuierlich variiert. Aus der Fourier-Transformation der gemessenen Intensität als Funktion des Armlängen-Unterschieds erhält man das Spektrum des Infrarot-Lichts, also Intensität als Funktion der Wellenlänge.

Zur Selbstkontrolle

1. Bei welcher Wellenzahl $\bar{\nu}$ liegt das Maximum des Sonnenspektrums?

Born-Oppenheimer-Näherung

In der Schwingungsspektroskopie beobachtet man, dass sich im Molekül der Kern-Kern-Abstand periodisch ändert, aber nicht durch irgendeine Art zeitaufgelöste Messung, sondern durch den Einfluss dieser Bewegung auf das Absorptionsspektrum. Das ist aber zunächst durch die Elektronen bestimmt, nicht die Kerne. Wir müssen in diesem Kapitel also sehr genau die Kerne und die Elektronen einerseits separieren und andererseits in ihrer Wechselwirkung betrachten. Dazu starten wir noch einmal mit der Born-Oppenheimer-Näherung, nun etwas formalisierter.

Das Molekül habe N Elektronen der Masse m am Ort \mathbf{r}_i und K Kerne der Masse M_k am Ort \mathbf{R}_k . Die Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{R} (ohne Index) fassen alle Koordinaten aller Elektronen bzw. Kerne zusammen, haben also eine sehr hohe Dimension, vereinfachen aber die Schreibweise. Die Schrödinger-Gleichung ist dann

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad . \quad (6.1)$$

Die Operatoren $\hat{T}_{e,k}$ liefern die kinetische Energie und $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ alle Coulomb-Potentiale, der Elektronen und Kerne untereinander und miteinander.

Falls die Kerne ruhen, also $\mathbf{R} = \text{const.}$, dann ist $\hat{T}_k = 0$. Wir betrachten jetzt die Bewegung der Kerne als Störung auf den Fall der ruhenden Kerne, also

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = (\hat{T}_e + V) + \hat{T}_k \quad . \quad (6.2)$$

Im ungestörten Fall lösen wir die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_0 \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad . \quad (6.3)$$

In dieser Schreibweise ist \mathbf{R} nur ein Parameter, der die stillstehende Kern-Positionen beschreibt. Weder differenzieren noch integrieren wir nach \mathbf{R} . Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung werden durch Quantenzahlen beschrieben, die hier alle in n zusammengefasst sind. Die Eigenfunktionen $\Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, also können wir die eigentlich gesuchten $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nach diesen entwickeln

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \Phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad . \quad (6.4)$$

Die Koeffizienten $\chi_m(\mathbf{R})$ sind die Kernwellenfunktionen. Zunächst setzen wir aber diesen Ansatz in die vollständige Schrödinger-Gleichung 6.1 ein und erhalten nach kurzer Rechnung¹

$$\hat{H}' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = \left(E - E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}) \quad . \quad (6.5)$$

¹ siehe beispielsweise Kap. 2.1.2 in Demtröder, 2013

Die Kopplung der Kern-Wellenfunktionen $\chi_i(\mathbf{R})$ ($i = m, n$) untereinander wird durch die Koeffizienten c_{nm} beschrieben. Diese hängen von den Elektronenwellenfunktionen $\Phi_i^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ab. Die genaue Form von c_{nm} wird hier nicht benötigt. Die beiden Gleichungen 6.3 und 6.5 bilden also ein gekoppeltes Gleichungssystem.

Die Born-Oppenheimer-Näherung entkoppelt dieses Gleichungssystem, in sie die Annahme macht

$$c_{nm} = 0 \quad . \quad (6.6)$$

Damit bleibt Gleichung 6.3 unverändert und Gl. 6.5 vereinfacht sich:

$$\left(\hat{T}_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.7)$$

$$\left(\hat{T}_k + E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad . \quad (6.8)$$

Dabei ist in Gl. 6.7 die Kernposition \mathbf{R} nur als Parameter zu verstehen, in Gl. 6.8 aber als Variable. Der Energie-Eigenwert der elektronischen Gleichung 6.7 bildet das Potential für die Kernbewegung in Gleichung 6.8, da er ja von der Position der Kerne abhängt. Die Elektronen wiederum bewegen sich in ihrem eigenen Coulomb-Potential und in dem der stillstehenden Kerne, beides in $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ zusammengefasst.

Kernwellenfunktionen für zweiatomige Moleküle

Wenn das Molekül nur aus zwei Atomen besteht, dann vereinfacht sich die Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktionen in der Born-Oppenheimer-Näherung beträchtlich. Wir starten von Gleichung 6.8 und gehen in das Schwerpunktsystem der beiden Kerne. In die kinetische Energie \hat{T}_k geht dann nur noch die reduzierte Masse und die Relativbewegung der Kerne ein, also ist \mathbf{R} nur noch ein gewöhnlicher dreidimensionaler Vektor. Im Potential $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$, das durch die Elektronen gebildet wird, geht sogar nur noch der Abstand der Kerne, also $R = |\mathbf{R}|$ ein, da die Orientierung der Kern-Kern-Achse für die Elektronen unwichtig ist.

Alles zusammen ist dies also die Bewegung eines einzelnen Teilchens in einem sphärischen Potential, und damit formal äquivalent zum Wasserstoff-Atom, wenn auch mit einer anderen Potentialform. Analog zum Wasserstoff-Atom schreiben wir die Wellenfunktion χ als

$$\chi(R, \theta, \phi) = \frac{U(R)}{R} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad . \quad (6.9)$$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ geben die Winkelverteilung der Kernwellenfunktion an, die aus der im letzten Kapitel behandelten Rotation des Moleküls stammt. Wenn man dies alles in die Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktion einsetzt, vereinfacht sich diese zu

$$\frac{d^2}{dR^2} U(R) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - E_n^{(0)}(R) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right) U(R) = 0 \quad . \quad (6.10)$$

Der letzte Term in der Klammer ist die Rotationsenergie der Kerne bei Drehimpuls-Quantenzahl J und reduzierter Masse μ . Die Form des Bindungspotentials $E_n^{(0)}(R)$ bestimmt also $U(R)$ und damit die Kernwellenfunktion χ .

Harmonische Näherung des Bindungspotentials

In der Nähe des Minimums, rund um den Gleichgewichtsabstand R_0 lässt sich das Bindungspotential sicherlich als harmonisches Potential nähern. Wir machen also die Annahme²

$$E_n^{(0)}(R) = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 = \frac{1}{2} k r^2 \quad (6.11)$$

mit der Federkonstanten $k = \mu \omega_0^2$ und der Auslenkung r aus dem Gleichgewicht. Weiterhin nehmen wir zunächst einmal an, dass das Molekül nicht rotiert, also $J = 0$. Damit wird Gl. 6.10 zu

$$\frac{d^2}{d\xi^2} U(\xi) + \left(\frac{2E}{\hbar \omega_0} - \xi^2 \right) U(\xi) = 0 \quad \text{mit} \quad \xi = r \sqrt{\frac{\mu \omega_0}{\hbar}} \quad (6.12)$$

Diese Differentialgleichung wird gelöst durch die Schwingungs-Wellenfunktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators

$$\Psi_{\text{vib}} = U(\xi) = \left(\frac{\mu \omega_0}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_\nu(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (6.13)$$

mit den Hermite'schen Polynomen $H_\nu(\xi)$. Die Energie-Eigenwerten sind

$$E_\nu = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (6.14)$$

und $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktionen $\Psi_{\text{vib}}(r)$ fällt exponentiell wie e^{-r^2} ab, falls $r \gg \sqrt{\hbar/\mu \omega_0}$. Die Hermite'schen Polynome $H_\nu(\xi)$ haben ν Nullstellen. Dem Korrespondenzprinzip gehorchend ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten des Oszillators besonders hoch, da dort klassisch ja die Geschwindigkeit Null ist.

² immer noch im zweiatomigen Molekül

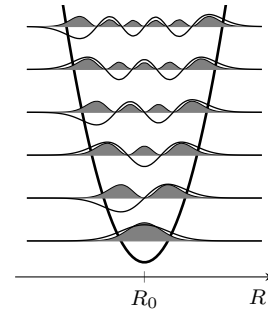


Abbildung 6.2: Die Eigenfunktionen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators für $\nu = 0 \dots 5$ (dünne Linie) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (gefüllte Kurven). Die Position in y-Richtung entspricht der Eigen-Energie des Zustands auf der Skala des parabelförmigen Bindungspotentials im Hintergrund.

Auswahlregeln für reine Schwingungsübergänge

Lässt sich die Schwingung eines Moleküls (eigentlich der Kerne entlang der Bindungsachse) durch die Absorption eines Photons anregen? Oder andersherum: hinterlassen die Schwingungs-Energie-Eigenwerte E_ν von oben einen beobachtbaren Effekt? Hier wollen wir uns darauf beschränken, *nur* die Schwingung anzuregen. Weiter unten werden wir Kombinationen mit anderen Anregungen (Rotation, elektronisch) diskutieren.

Um diese Fragen zu beantworten hilft Fermis Goldene Regel zur Übergangsrate $\Gamma_{i \rightarrow f}$ vom Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho(E_{\text{final}}) \quad (6.15)$$

wobei \hat{H}' den Stör-Operator beschreibt, der erst den Übergang verursacht, und $\rho(E_{\text{final}})$ die Dichte der Zustände, die erreicht werden können. Für optische Übergänge ist der Stör-Operator der Dipol-Operator, also

$$\hat{H}' = \hat{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad (6.16)$$

wobei hier \mathbf{E} das elektromagnetische Feld am Ort des Moleküls beschreibt. Das Übergangsdipolmoment \mathbf{D}_{fi} ist dann

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle f | \hat{\mu} | i \rangle \quad (6.17)$$

und die Auswahlregeln beantworten die Frage, unter welchen Umständen dieser Term nicht Null ist und somit $\Gamma_{i \rightarrow f}$ nicht Null ist. Die absolute Größe interessiert uns hier also nicht so sehr.

In der vollständigsten Form bestehen die Wellenfunktionen aus dem elektronischen Anteil $\Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, dem Kern-Rotations-Anteil $Y_{lm}(\theta, \phi)$ und dem radialen Kern-Anteil Ψ_{vib} . Da wir nur an reinen Schwingungs-Anregungen interessiert sind, reicht es hier aus, diesen letzten Anteil zu betrachten. Genau so besteht der Dipol-Operator eigentlich aus der Summe über alle Ladungen mal deren Ortsvektor. Auch dies vereinfacht sich zu dem Radialanteil der Kernladungen $d_k(R)$. Weiterhin nähern wir den Operator in einer Taylor-Reihe um $R \approx R_0$ und behalten nur das erste Glied. Die vollständige Rechnung findet sich in Kapitel 4.2 von Demtröder, 2013. Dabei verschwindet auch das nullte Glied der Taylor-Reihe, das das statische Dipolmoment beschreibt. Man findet schließlich, dass das Übergangsmatrixelement gegeben ist durch

$$D_{fi}^{vib} \propto \left. \frac{\partial d_k}{\partial R} \right|_{R_0} \int (\Psi_{vib}^*(R))_f R (\Psi_{vib}(R))_i dR \quad (6.18)$$

Reine Schwingungsübergänge sind also nur dann erlaubt, wenn sich das permanente Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. Solche Moleküle werden infrarotaktiv genannt. Dann darf auch das Integral nicht verschwinden. Aufgrund einer Eigenschaft der Hermite'schen Polynome ist das nur dann der Fall, wenn sich die Quantenzahl ν zwischen den beiden Zuständen nur um eins unterscheidet, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (6.19)$$

Reine Schwingungsübergänge sind also nur zwischen benachbarten Zuständen möglich, und das auch nur für manche Moleküle, bei denen sich das Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. NO ist also infrarotaktiv, H_2 nicht. Da im harmonischen Oszillator die Zustände äquidistant sind, bestehen reine Schwingungsspektren in diesem Fall aus einer einzigen Linie bei

$$\bar{\nu}_{vib} = \frac{\hbar\omega_0}{hc} = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c} \quad (6.20)$$

Das am Anfang des Kapitels gezeigte Spektrum ist deutlich komplexer. Unsere Annahme, dass sich allein die Schwingungs-Quantenzahl ν ändert, ist also (zu) weitreichend. Es wird sich zeigen, dass der scharfe Peak bei $\bar{\nu} = 715 \text{ cm}^{-1}$ ein reiner Schwingungsübergang ist.

Anharmonisches Bindungspotential

Die harmonische Parabel ist nur eine erste Näherung für das Bindungspotential. Man kann verschiedene, besser zutreffende analytische Potentiale aufstellen. Oft wird das *Morse-Potential* verwendet, weil auch mit ihm die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar ist. Das Potential habe die Form

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2 \approx D_e a^2 (R - R_0)^2 + \dots \quad (6.21)$$

Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls, also die Tiefe des Minimums unter der Energie bei $R \rightarrow \infty$. In der harmonischen Näherung des Morse-Potentials entspricht $k = 2D_e a^2$ der Federkonstanten bzw. $\omega_0 = a\sqrt{2D_e/\mu}$ der Eigenfrequenz. Als Energie-Eigenwerte erhält man

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6.22)$$

$$= \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6.23)$$

mit der Anharmonizitätskonstanten $\chi_e = \hbar\omega_0/4D_e$. Die Zustände sind also nicht mehr äquidistant. Die Abstände zwischen benachbarten Zuständen nehmen mit steigender Quantenzahl ν ab. Die Auswahlregeln werden auch aufgeweicht, und Übergänge mit

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.24)$$

werden erlaubt, wenn auch sie mit steigendem $|\Delta\nu|$ schnell schwächer werden. Der spektroskopisch sichtbare Effekt des anharmonischen Bindungspotentials sind also die Obertöne, also Linien bei in etwa ganzzahligen Vielfachen der harmonischen Linie. Die Aufspaltung der harmonischen Linie selbst ist deutlich schwieriger zu beobachten. Für CO beispielsweise liegt der Grundton bei $\bar{\nu}_1 = 2142 \text{ cm}^{-1}$ und der erste Oberton bei $\bar{\nu}_2 = 4269 \text{ cm}^{-1}$, aber $2\bar{\nu}_1 = 4284 \text{ cm}^{-1}$.

Das anharmonische Bindungspotential erklärt auch die Expansion von Festkörpern – eigentlich ein Thema für den dritten Abschnitt der Vorlesung. Der Schwerpunkt der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit der Schwingungs-Wellenfunktionen verschiebt sich mit steigender Quantenzahl im anharmonischen Oszillator zu größeren Bindungsabständen. Im harmonischen Oszillator bleibt er immer beim Gleichgewichtsabstand. Mit höherer Temperatur werden also immer höhere Schwingungszustände besetzt und so dehnt sich Materie aus.

Rotation und Schwingung gleichzeitig

Nun soll auch die Rotation des Moleküls erlaubt sein. Zunächst gehen wir davon aus, dass diese beiden Bewegungen sich nicht gegenseitig beeinflussen, also nicht gekoppelt sind. Die Energie-Eigenwerte sind dann gerade die Summe der Zustandsenergien aus Rotation und Schwingung³

$$E(\nu, J) = E_{\text{vib}}(\nu) + E_{\text{rot}}(J) = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + hcBJ(J+1) \quad (6.25)$$

mit der Rotations-Quantenzahl J und der Vibrations-Quantenzahl ν . Der energetische Abstand der Vibrationszustände ist mit etwa 1000 cm^{-1} größer als der der Rotationszustände mit etwa 100 cm^{-1} . Man kann sich also vorstellen, dass nun jeder Schwingungszustand mit einer Sequenz von Rotationszuständen dekoriert ist.

Die Auswahlregeln sind zunächst dieselben wie wir sie bereits für die beiden Prozesse separat diskutiert hatten. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass nichts passiert, also sich nur die andere Quantenzahl verändert. Damit

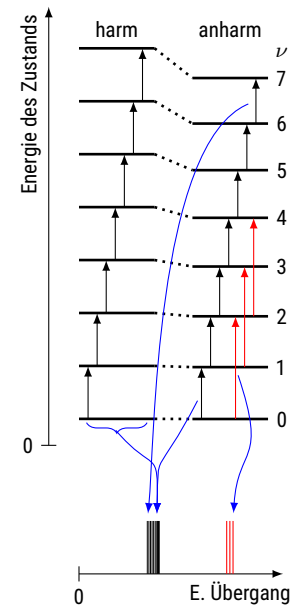


Abbildung 6.3: Zustände und Übergänge im harmonischen und anharmonischen Oszillator.

³ Wir nehmen hier einen harmonischen Oszillator und einen starren Rotator an!

haben wir

$$\Delta\nu = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad (6.26)$$

aber nicht alle Kombinationen sind möglich oder interessant.

Nichts passiert Der Fall $\Delta\nu = \Delta J = 0$ ist langweilig.

Reine Rotationsübergänge Falls $\Delta\nu = 0$ ändert sich nur der Rotationszustand. Dies ist die Situation, die wir im letzten Kapitel besprochen haben, und führt zu Linien in einem anderen Spektralbereich, bei etwa $\bar{\nu} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$.

Reine Schwingungsübergänge Am Anfang dieses Kapitel haben wir den harmonischen Oszillator betrachtet unter der Annahme $J = 0$. Dies schließt $\Delta J = 0$ mit ein. Bei einem von Null verschiedenen J muss sich dieses aber bei einem Schwingungsübergänge ändern, zumindest für eine zweiatomiges Molekül. Eine höhere Schwingungsanregung ändert den mittleren Kern-Kern-Abstand und somit das Trägheitsmoment. Die Drehimpulserhaltung verlangt dann, dass sich die Rotationsquantenzahl J ändert. $\Delta J = 0$ ist also verboten für einfache, zu symmetrische Moleküle, andernfalls erlaubt. Wenn diese Übergänge erlaubt sind, dann führen sie zu einer einzigen Linie im Spektrum bei $\bar{\nu}_0 = (\hbar\omega_0)/(hc)$, analog dem reinen Schwingungsspektrum. Diese wird 'Q-Zweig' genannt.

P-Zweig Falls $\Delta J = -1$ ist, und $\Delta\nu = +1$ (in Absorption eines IR Photons) oder -1 (in Emission eines IR Photons), dann führen diese Übergänge zum sogenannten P-Zweig. Die Linienpositionen sind

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{hc} (E(\nu + 1, J - 1) - E(\nu, J)) = \frac{\hbar\omega_0}{hc} - 2BJ \quad (6.27)$$

Wir erhalten also eine äquidistante Schar von Linien, völlig analog dem reinen Rotationsspektrum, insbesondere auch im dort besprochenen Verlauf der Amplituden. Der einzige Unterschied ist das negative Vorzeichen. Die Linienschar ist also gespiegelt gegenüber dem THz-Spektrum und beginnt an der reinen Schwingungslinie $\bar{\nu}_0$.

R-Zweig Analog zum P-Zweig, nur mit $\Delta J = +1$ nur mit den Linienpositionen

$$\frac{\Delta E}{hc} = \bar{\nu}_0 + 2B(J + 1) \quad (6.28)$$

also in der gleichen Orientierung wie das THz-Spektrum und bei $\bar{\nu}_0$ beginnend.

Mit diesen Überlegungen können wir das am Anfang des Kapitels gezeigte Spektrum zumindest qualitativ erklären.

Rotations-Schwingungs-Kopplung

Bei der Diskussion des Q-Zweigs oben hatten wir ja schon den Fall, dass Rotation und Schwingung nicht unabhängig voneinander sind. Nur wenn diese koppeln kann der Q-Zweig erlaubt sein. Hier soll dies nun etwas detaillierter besprochen werden, und auch warum dies ein Q-Zweig und keine Q-Linie ist.

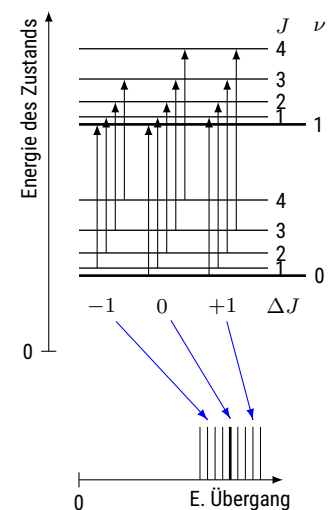


Abbildung 6.4: Rotations-Vibrations-Übergänge liefert die P, Q, R-Zweige im Spektrum.

Im Molekül geschehen Rotation und Schwingung gleichzeitig, aber auf etwa um den Faktor 10 bis 100 verschiedenen Zeitskalen. Während einer Schwingungsperiode dreht sich das Molekül sehr oft. Das heißt aber auch, dass die Bindungslänge für die Rotation nicht konstant ist, sondern sich permanent ändert. Gleichzeitig sind aber Gesamtenergie und Drehimpuls erhalten. Es muss also zu einem permanenten Austausch von Energie zwischen Rotation, Schwingung und Bindungspotential kommen. Was wir früher und auch weiterhin 'Rotationsenergie' nennen ist das zeitliche Mittel dieser Energie.

Um Gleichung 6.25 zu verbessern, nehmen wir jetzt sowohl die Anharmonizität des Potentials als auch die Zentrifugaldehnung des Rotators mit in Betracht. Die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung erfolgt dann über Rotationskonstanten, die von der Schwingungsquantenzahl ν abhängen

$$E(\nu, J) = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + hc B(\nu) J(J+1) - hc D(\nu) J^2(J+1)^2 \quad (6.29)$$

mit

$$B(\nu) = B_0 - \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad D(\nu) = D_0 + \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (6.30)$$

Die (positiven) Koeffizienten α und β beschreiben die Rotations-Schwingungs-Kopplung. Das Vorzeichen vor α ergibt sich aus der ν -Abhängigkeit des mittleren Bindungsabstands R : dieser steigt mit ν , wodurch das gemittelte $1/R^2$ und somit auch die gemittelte Rotationskonstante B fällt, also α mit negativem Vorzeichen eingeht. Das Vorzeichen vor β ist positiv, weil das anharmonische Bindungspotential mit ν weicher (also flacher) wird und so die Zentrifugalkraft einen größeren Einfluss auf die Rotation hat.

Alles zusammen rücken so die Linien im P-Zweig auseinander mit steigendem J , im R-Zweig rücken sie näher zusammen. Der Q-Zweig wird jetzt wirklich ein Zweig, da das anharmonische Potential ja nicht mehr äquidistante Zustände hat, $\Delta\nu = 1$ also mehrerer, aber eng benachbarte Linien liefert. Diese sind in der Abbildung am Anfang des Kapitels nicht aufgelöst.

Mehratomige Moleküle

Wenn ein Molekül aus mehr als zwei Atomen besteht, dann gibt es viele verschiedene, komplexe Muster der Auslenkung der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition. Es gibt also mehr als eine Schwingungsmoden in solchen Molekülen.

Die Anzahl der Schwingungsmoden lässt sich aus der Summe der Freiheitsgrade berechnen. Bei N Atomen im Molekül hat jedes Atom 3 Translations-Freiheitsgrade⁴. Diese insgesamt $3N$ Freiheitsgrade müssen auch im Molekül existieren. Sie lassen sich aufteilen in

- Schwerpunktbewegung: 3 Freiheitsgrade
- Rotation des Moleküls: 2 Freiheitsgrade, falls lineares Molekül, sonst 3 Freiheitsgrade
- Schwingung: der ganze Rest, also $3N - 5$ für ein lineares Molekül bzw. $3N - 6$ für alle anderen Moleküle.

⁴ Atome sind hier punktförmig, können also nicht rotieren und haben daher keine Rotationsfreiheitsgrade

Ein zweiatomiges Molekül wie beispielsweise H_2 muss linear sein, hat also nur einen Schwingungs-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges Molekül kann linear sein, wie CO_2 und hat dann 4 Schwingungs-Freiheitsgrade, oder es ist nicht gerade, wie H_2O , und hat dann nur 3 Schwingungs-Freiheitsgrade. Naphthalin beispielsweise besteht aus $N = 18$ Atomen und hat damit 48 Schwingungs-Freiheitsgrade. Das Konzept der Normalmoden aus der Mechanik erlaubt hier den Überblick zu behalten.

Normalmoden

Wie handhabt man ein System aus N Massen, die alle durch mehr oder weniger harmonische Potentiale miteinander verbunden sind? Dies ist ein Problem der klassischen Mechanik und führt zu den Normalmoden.⁵

⁵ siehe beispielsweise Kapitel 6.3 in Demtröder, 2013

Wir benutzen Masse-gewichtete generalisierte Koordinaten $q_i = \sqrt{m_i} \Delta \tilde{q}_i$, wobei der Index i über alle Atome und alle Raumrichtungen läuft, also von 1 bis $3N$. m_i ist die Masse des zugehörigen Atoms und $\Delta \tilde{q}_i$ die Auslenkung aus der Gleichgewichtsposition. Damit wird die kinetische Energie T

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad . \quad (6.31)$$

Für das Potential setzen wir eine Taylor-Reihe nach q_i an. Wir legen den Nullpunkt der Energieskala auf das Minimum des Potentials. Damit verschwinden die ersten beiden Terme der Taylor-Reihe und wir behalten nur den nächsten

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} q_i q_k = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} b_{ik} q_i q_k \quad . \quad (6.32)$$

Damit können wir die Lagrange-Funktion $L = T - V$ bilden und erhalten in diesem Formalismus die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{q}_i + \sum_{k=1}^{3N} b_{ik} q_k = 0 \quad \text{für } i = 1 \dots 3N \quad (6.33)$$

oder als Matrix mit $\tilde{\mathbf{B}} = (b_{ik})$ und $\mathbf{q} = (q_i)$

$$\ddot{\mathbf{q}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q} = 0 \quad . \quad (6.34)$$

Dies ist ein System aus $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen. Um sie zu entkoppeln diagonalisieren wir $\tilde{\mathbf{B}}$, suchen also $3N$ Eigenvektoren \mathbf{q}_n^0 und (potentiell entartete) Eigenwerte λ_n so dass

$$\tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q}_n^0 = \lambda_n \mathbf{q}_n^0 \quad \text{und damit} \quad \mathbf{q}_n(t) = \mathbf{q}_n^0 e^{i t \sqrt{\lambda_n}} \quad . \quad (6.35)$$

Die Eigenvektoren \mathbf{q}_n^0 nennt man Normalmoden. Sie beschreiben also die gleichzeitige Bewegung aller Kerne in alle Raumrichtungen bei der Normalmode n mit der Frequenz⁶ $\omega_n = \sqrt{\lambda_n}$. Da die b_{ik} reellwertig sind, schwingen in der Normalmode alle Atome in Phase, machen also gleichzeitig den Nulldurchgang, und natürlich mit der gleichen Frequenz. In der Basis der Normalmoden vereinfacht sich das Potential: es hat nur noch quadratische Formen der Art $\frac{1}{2} k q_i^2$ aber keine bi-linearen der Art $\frac{1}{2} k q_i q_k$, sonst wäre $\tilde{\mathbf{B}}$ ja nicht diagonalisiert.

⁶ Manche λ_n müssen Null sein, da es ja nur $3N - 5$ (oder 6) Normalmoden geben kann.

Die Normalmoden \mathbf{q}_n^0 sind komplexe Muster der Bewegung aller Atome. Man stellt diese grafisch dar, kann sie aber nicht als Achse in einem Diagramm verwenden. Dazu reduziert man weiter auf die Normalkoordinate

$$Q_n(t) = |\mathbf{q}_n(t)| \quad (6.36)$$

also die masse-gewichtete Auslenkung aller Atome. Dieses Q übernimmt in mehratomigen Molekülen die Rolle von R im zweiatomigen Molekül. Die Energie einer Elementar-Anregung ist weiterhin

$$E = \hbar\omega_n = \hbar\sqrt{\lambda_n} \quad (6.37)$$

Höhere Anregungen haben dann entsprechende Vielfache dieser Energie, und entsprechende Vielfache der Auslenkung \mathbf{q}_n^0 .

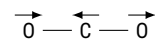
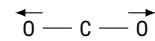
Beispiele

Wie kommt man an die Normalmoden? Das Aufstellen und Diagonalisieren der Matrix $\tilde{\mathbf{B}}$ ist sicherlich unpraktikabel. Einen systematischen Weg bietet die Betrachtung der Symmetrie der Moleküle, die sich in der Symmetrie der Normalmoden widerspiegeln muss. Dies geschieht im Rahmen der Gruppentheorie, die hier allerdings zu weit gehen würde.⁷ Hier raten wir einfach. Dabei hilft es, vorher auszurechnen, wie viele Moden man finden muss, also wie viele Schwingungsfreiheitsgrade es gibt. Auch sollte sich dabei der Schwerpunkt nicht bewegen, oder das ganze Molekül sich drehen, weil das ja separat behandelt wird.

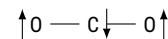
⁷ Mehr dazu in der Vorlesung zur Kristallographie, oder qualitativ in Atkins, 2018.

Kohlendioxid Ein lineares Molekül mit $f = 9 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgraden

Symmetrische Streckschwingung $\bar{\nu} = 1337 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment nicht, die Schwingung ist also nicht IR aktiv, wäre im Spektrum also nicht zu sehen.



Asymmetrische Streckschwingung $\bar{\nu} = 2349 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



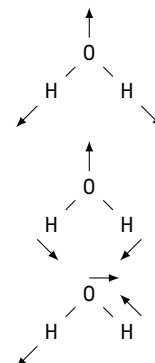
Biegeschwingung $\bar{\nu} = 667 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv. Diese Mode ist zweifach entartet, da sie auch in der Ebene senkrecht zum Papier schwingen könnte. Für die Biegung ist das Potential weicher, die Frequenz daher niedriger als für die Streckung.

Wasser Ein nicht-lineares Molekül mit $f = 9 - 6 = 3$ Schwingungsfreiheitsgraden

Symmetrische Streckschwingung $\bar{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.

Symmetrische Streck-Biegeschwingung $\bar{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.

Asymmetrische Schwingung $\bar{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) Ein lineares Molekül mit $f = 9 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgraden, analog zu Kohlendioxid oben. Das Spektrum am Anfang des Kapitels zeigt die Biegeschwingung bei $\bar{\nu} = 712 \text{ cm}^{-1}$. Abbildung 6.5 gibt einen Überblick über einen größeren Spektralbereich. Man sieht zusätzlich den ersten Oberton der Biegeschwingung bei ungefähr der doppelten Frequenz $\bar{\nu} = 1415 \text{ cm}^{-1}$. Die Mode bei $\bar{\nu} = 3312 \text{ cm}^{-1}$ ist die asymmetrische Streckschwingung. Die symmetrische Streckschwingung bei $\bar{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zu CO_2 bewegt sich in dieser Mode das Kohlenstoffatom ebenfalls, da die Massen von H und N verschieden sind, und sich ansonsten der Schwerpunkt bewegen würde. Dies macht diese Mode sehr schwach IR-aktiv. Nur für den Grundton der Biegeschwingung und die symmetrische Streckschwingung ist der Q-Zweig erlaubt.

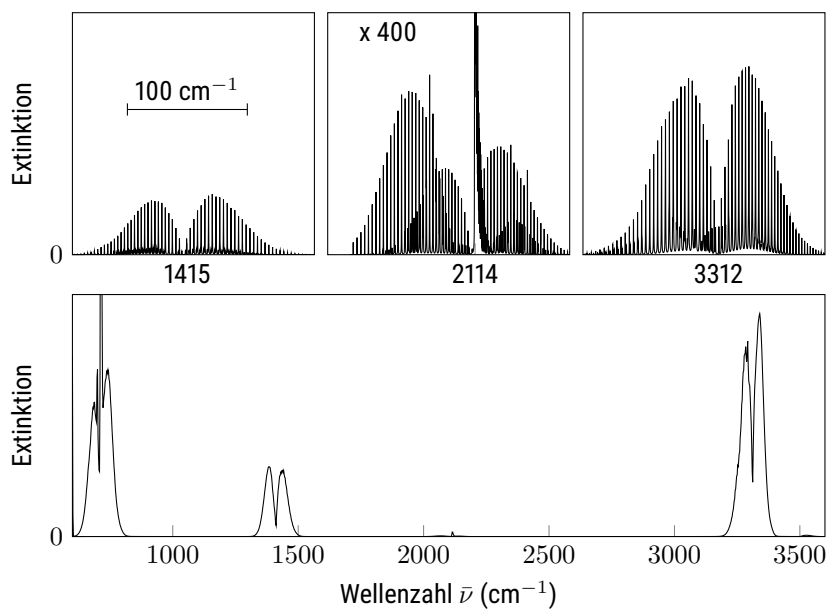
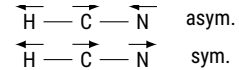


Abbildung 6.5: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN Gas (Maki, Quapp und Klee, 1995 via hitran.org). Im unteren Spektrum ist ein größerer Ausschnitt bei geringer Auflösung gezeigt. Hier sind von den Rotationsbanden nur die Einhüllenden zu erkennen.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press. ISBN: 9780198769866.
- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekülphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. ISBN: 9783486714890. DOI: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- Maki, A., W. Quapp und S. Klee (1995). "Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands". In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 171.2, S. 420–434. ISSN: 0022-2852. DOI: [10.1006/jmsp.1995.1130](https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.1130).

Kapitel 7

Raman-Streuung

Markus Lippitz
28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können die Raman-Streuung im Dipol-Modell und als inelastische Streuung an einem virtuellen Zustand erklären.
- Sie können das Raman-Spektrum einfacher Moleküle wie das untenstehende erklären und daraus Eigenschaften der Rotation und Vibration sowie des Kernspins berechnen.

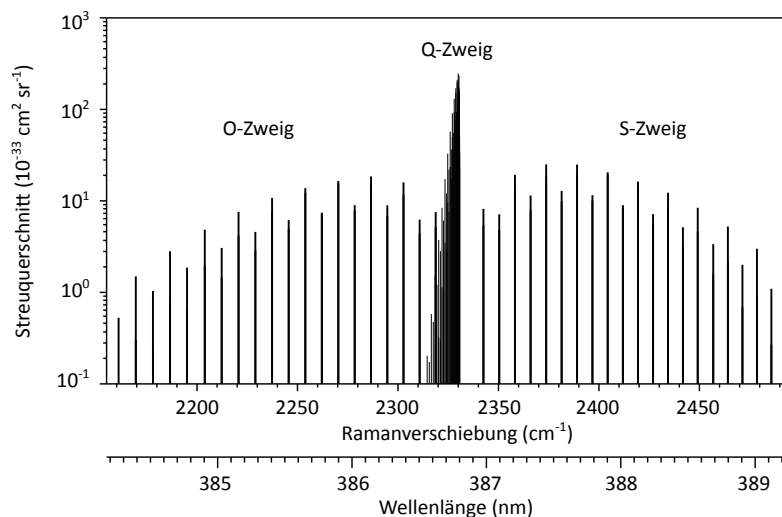


Abbildung 7.1: Raman-Spektrum von N₂ in der Atmosphäre gemessen mit einem Laser der Wellenlänge 354.8 nm Liu und Yi, 2014.

Wie misst man das?

Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (also beispielsweise homonukleare Moleküle) zeigen im THz-Absorptionsspektrum kein Rotationsspektrum. Moleküle ohne Variation des Dipol-Moments mit der Normal-Koordinate zeigen kein Vibrationsspektrum im Infraroten. Solche Moleküle sind trotzdem spektroskopierbar, nämlich über den Raman-Effekt.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Der Raman-Effekt¹ ist die *inelastische* Streuung von Licht an Materie, bei der sich also die Frequenz des Lichts ändert. Dies ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung, die die *elastische* Streuung von Licht beschreibt. Nur wenige Photonen werden inelastisch gestreut. Der Effekt ist daher mit dem Auge nicht wahrzunehmen und man benötigt eine spektral schmale und intensive Lichtquelle, also einen Laser. Diesen scheint man auf bzw. durch die Probe.² Im Gegensatz zu den Spektroskopie-Methoden, die wir bisher betrachtete haben, wird hier das Licht *senkrecht zur Stahlrichtung* detektiert. So misst man nur gestreutes Licht, nicht direkt den Laser. In einem hochauflösenden Spektrometer findet man dann bei drei Frequenzbereichen Photonen

- bei der Laser-Frequenz $\bar{\nu}_{\text{laser}}$. Dies ist die elastische Rayleigh-Streuung.
- bei $\bar{\nu} < \bar{\nu}_{\text{laser}}$ inelastisch unter Energieverlust gestreutes Licht. Dies nennt man Stokes-Linie. Sie ist etwa 10^5 mal schwächer als die Rayleigh-Linie.
- bei $\bar{\nu} > \bar{\nu}_{\text{laser}}$ inelastisch unter Energiegewinn gestreutes Licht. Dies nennt man Anti-Stokes-Linie. Sie ist noch einmal 10 bis 100 mal schwächer als die Stokes-Linie.

Die hier als Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linie bezeichneten 'Linien' besitzen eine deutliche Struktur, sehr analog zu den Rotations-Vibrations-Spektren und beinhalten die gleiche Information über das Molekül.

Klassische Erklärung des Schwingungs-Raman-Effekts

Wir beginnen mit einer klassischen, makroskopischen Erklärung des Raman-Effekts. Das Molekül habe kein permanentes Dipolmoment, sei aber polarisierbar mit der Polarisierbarkeit α . Zunächst vernachlässigen wir auch Rotation und Vibration des Moleküls. Dann ist das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos \omega_0 t \quad . \quad (7.1)$$

Das Dipolmoment oszilliert also mit der Lichtfrequenz ω_0 . Laut den Maxwell-Gleichungen strahlen bewegte Ladungen elektromagnetische Felder ab, so auch dieses oszillierende Dipolmoment. Dies ist die Rayleigh-Streuung. Genauere Rechnungen zeigen, dass die Intensität proportional zu ω^4 ist. Der Himmel ist also blau, weil blaues Licht besser Rayleigh-Streuung macht.

Nun erlauben wir die Vibration des Moleküls. Die Polarisierbarkeit hängt dann, bei passenden Molekülen, vom Kern-Kern-Abstand R ab. Dies nähern wir in einer Taylor-Reihe

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} (R - R_0) + \dots \quad . \quad (7.2)$$

Der Kern-Kern-Abstand R ändert sich periodisch mit der Schwingungsfrequenz ω_{vib} und der Amplitude q , also

$$(R - R_0) = q \cos \omega_{\text{vib}} t \quad . \quad (7.3)$$

¹ nach Chandrasekhara Venkata Raman, 1888–1970

² Wir diskutieren hier Raman-Spektroskopie an Gasen. Raman-Streuung an festen Proben wird aber ebenfalls sehr oft zur Charakterisierung von Materialien eingesetzt.

Nun berechnen wir analog zu oben das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha(t) E(t) \quad (7.4)$$

$$= \alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} q E_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t) \cos(\omega_0 t) \quad (7.5)$$

$$= \underbrace{\alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} \frac{q E_0}{2} \left\{ \underbrace{\cos([\omega_0 - \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos([\omega_0 + \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} . \quad (7.6)$$

Das durch das oszillierende Dipolmoment abgestrahlte elektromagnetische Feld liefert wieder die Rayleigh-, jetzt aber auch die Stoks- und Anti-Stokes-Linie.

Allgemein gilt, auch nach 'moderner' Rechnung, dass Schwingungsmoden dann Raman-aktiv sind, wenn die Polarisierbarkeit von R abhängt, also

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} \neq 0 . \quad (7.7)$$

Dies ist in zweiatomigen Molekülen *immer* der Fall. In mehr-atomigen Molekülen *mit Inversionssymmetrie* sind Raman-Aktivität und IR-Aktivität komplementär. Ein Beispiel dazu ist CO_2 . Die symmetrische Streckschwingung ist nicht Infrarot-aktiv, aber im Raman-Spektrum sichtbar. Die asymmetrische Streckschwingung verhält sich genau umgekehrt.

Mikroskopische Überlegungen

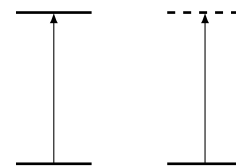
Beim Raman-Prozess wechselwirken zwei Photonen mit dem Molekül, das einfallende und das auslaufende. Die quantenmechanische Beschreibung benötigt deshalb eine Störungstheorie zweiter Ordnung. Dies geht hier zu weit, ist aber beispielsweise in Kapitel 17 von Haken und Wolf, 2003 dargestellt. Hier betrachten wir nur qualitative Argumente, die zumindest das Amplitudenverhältnis zwischen Stokes und Anti-Stokes-Linie erklären können. Diese sind nach obigen klassischen Überlegungen ja noch gleich stark.

Atome und Moleküle haben in der Quantenmechanik diskrete Energieniveaus. Photonen passender Frequenz können dann absorbiert werden. In der schematischen Darstellung verbindet ein senkrechter Pfeil zwei Niveaus.

Was passiert mit Photonen unpassender Frequenz? Diese können nicht absorbiert werden, dies würde schließlich die Energieerhaltung verletzen, aber sie werden gestreut. In der schematischen Darstellung zeichnet man dazu einen virtuellen Zustand als strichlierte horizontale Linie an das Ende des 'Photon'-Pfeils. Virtuelle Zustände können nicht bevölkert werden. Es gibt sie ja nicht wirklich. Auf der anderen Seite gibt es die Energie-Zeit-Unschärfe

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar . \quad (7.8)$$

Wenn die Zeitdauer Δt nur klein genug ist, dann muss die Energie-Unschärfe ΔE sehr groß werden. Für sehr kurze Zeiten kann man sozusagen gar nicht wissen, ob das Photon die passende Energie hat. Das kann man quantenmechanisch korrekt mit der Dichtmatrix formulieren. Für uns reicht hier,



dass auch 'unpassende' Photonen mit diskreten Niveaus in Atomen oder Molekülen wechselwirken können, wenn auch nur für sehr kurze Zeit, wenige Femtosekunden für sichtbares Licht.

Ein zweiter Gesichtspunkt kommt vom Lorentz-Oszillator aus Kapitel 4. Wir können diskrete atomare Übergänge als Lorentz-Oszillator beschreiben. Die Absorptionslinie hat das eben die bekannte Lorentz-Form. Sie fällt sehr schnell ab, wenn $|\omega - \omega_0|$ groß wird. Der Oszillator hat aber auch einen dispersiven Anteil, der den Realteil des Brechungsindex beschreibt. Dieser fällt viel langsamer ab als der absorptive. Fern von der Resonanz ist er also wichtiger. Wir können uns ein Atom / Molekül fern von der Resonanz als kleines Volumen mit einem etwas von Vakuum verschiedenen Brechungsindex vorstellen, das aber nicht absorbiert. Solch eine Brechungsindex-Variation führt aber zu Streuung von Licht.

Nach diesen Vorüberlegungen können wir das Zustandsdiagramm für den Raman-Effekt zeichnen, wenn das Molekül mehrere äquidistante Schwingungszustände hat, die mit der Quantenzahl ν durchnummeriert sind. Der Abstand der Schwingungszustände $\hbar\omega_{\text{vib}}$ ist klein gegen die Energie des Photons $\hbar\omega_0$. Das Photon wird an einem virtuellen Zustand gestreut. Das dabei entstehende zweite Photon wird abgestrahlt und durch den Pfeil nach unten symbolisiert. Dieser Pfeil kann entweder auf den Ausgangszustand $\nu = 0$ zurück gehen. Das ist Rayleigh-Streuung. Oder er endet auf einem höheren Zustand und liefert die Stokes-Linien bei niedrigerer Energie. Die Anti-Stokes-Linien erhält man, wenn man nicht von $\nu = 0$ ausgeht, sondern von einem höheren Zustand, und dann aber bis auf $\nu = 0$ zurück fällt. Damit ist die Energie des auslaufenden Photons größer als die des einfallenden.

Damit lassen sich verschiedene Aspekte des Raman-Effekts erklären: er ist sehr schwach, weil zwei Photonen quasi gleichzeitig ($\Delta t \approx 1$ fs) wechselwirken müssen. Die Intensität der Linien ist proportional zur Besetzung der Ausgangs-Schwingungszustände, also entsprechend einem Boltzmann-Faktor

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{k_B T}} \quad (7.9)$$

Bei Vibrationsfrequenzen von etwa 1000 cm^{-1} und $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur ist das Intensitätsverhältnis also $e^{-5} \approx 1/150$. Man kann das Verhältnis der Linien also als lokales Thermometer benutzen.

Die quantenmechanischen Rechnungen ergeben die selben Auswahlregeln wie für die Infrarot-Schwingungsspektroskopie, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad \text{falls harmonisch, sonst} \quad \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.10)$$

Der Rotations-Raman-Effekt

Ähnlich zu molekularen Schwingungen findet sich auch die Rotation der Moleküle im Raman-Spektrum. Wir beginnen wieder mit dem klassischen Modell. Elektromagnetisches Feld $E(t)$ und induziertes Dipolmoment $p_{\text{ind}}(t)$ sind wie oben

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha(t)E(t) = \alpha(t)E_0 \cos \omega_0 t \quad (7.11)$$

In die Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit $\alpha(t)$ bauen wir jetzt die Rotation ein. Dazu nehmen wir an, dass die Polarisierbarkeit anisotrop ist, sich also

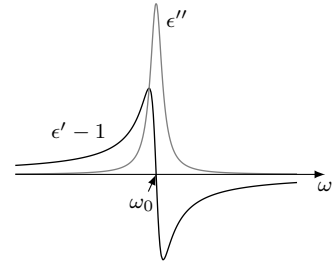


Abbildung 7.2: Der dispersive Anteil des Lorentz-Oszillators fällt langsamer ab als der absorptive.

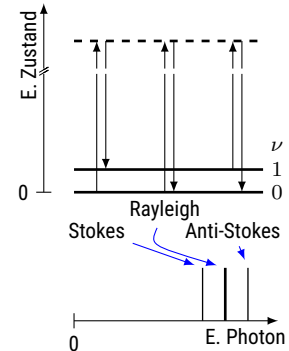


Abbildung 7.3: Stokes- und Anti-Stokes-Streuung über einen virtuellen Zustand (strichliert). Die spektrale Position der Rayleigh-Linie entspricht der des einfallenden Lasers.

für zwei senkrecht aufeinander stehende Richtungen unterscheidet: $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$. Bei einem sich mit der Kreisfrequenz ω_R drehenden Molekül ist die Polarisierbarkeit also

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_R t) \quad \text{mit} \quad \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad . \quad (7.12)$$

Der Faktor 2 kommt daher, dass das Molekül bereits nach 180° wieder in sich übergeht. Dies setzen wir wieder in Gl. 7.11 ein und multiplizieren aus. Wir bekommen analog zu oben

$$p_{\text{ind}}(t) = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{\Delta\alpha E_0}{2} \left\{ \underbrace{\cos([\omega_0 - 2\omega_R]t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos([\omega_0 + 2\omega_R]t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} \quad . \quad (7.13)$$

Die Linien sind also bei der doppelten Rotationsfrequenz ober- oder unterhalb der Rayleigh-Linie. Quantenmechanische Rechnungen ergeben als Auswahlregeln entweder

$$\Delta J = 0 \quad \text{und falls} \quad \Delta\alpha \neq 0 \quad \text{dann auch} \quad \Delta J = \pm 2 \quad . \quad (7.14)$$

Die Position der Linien in einem Rotations-Raman-Spektrum sind also

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm B[4J+6] \quad , \quad (7.15)$$

wobei das + die Anti-Stokes-Banden und das – die Stokes-Banden liefert. Der Abstand der äquidistanten Linien ist damit nicht mehr $2B$ wie im Fall des THz-Absorptions-Spektrums, sondern $4B$. Da B klein gegenüber $\bar{\nu}_{\text{laser}}$ ist, ist ein reines Rotations-Raman-Spektrum messtechnisch aufwändig. Eine sehr schwache Linie muss in kleinem spektralen Abstand zur starken Rayleigh-Linie detektiert werden. Dies erfordert einen hochauflösenden und stark unterdrückenden Monochromator, quasi immer durch die Hintereinanderschaltung von zwei oder drei Monochromatoren zu einem Doppel- bzw. Trippel-Monochromator realisiert.

Rotations-Vibrations-Raman-Effekt

Analog zum Rotations-Vibrations-Spektrum in Absorption lässt sich die kombinierte Anregung eines Rotations- und Schwingungsniveaus auch im Raman-Effekt beobachten. Abbildung 7.4 skizziert die beteiligten Zustände für die Stokes-Bande, also die Linien die niederenergetisch von der Rayleigh-Linie liegen. Die Linienpositionen sind

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm \bar{\nu}_{\text{vib}} \pm B[4J+6] \quad . \quad (7.16)$$

Das erste \pm unterscheidet zwischen Stokes (–) und Anti-Stokes (+). Das zweite \pm ist gerade andersrum als das Vorzeichen von ΔJ . Man beachte, dass die Sequenz von äquidistanten Rotations-Linien wieder mit dem Abstand $6B$ von der reinen Vibrationslinie $\Delta J = 0$ beginnt. Ähnlich zum Absorptionsspektrum werden die Linien mit $\Delta J = -2$ als O-Zweig, die mit $\Delta J = +2$ als S-Zweig bezeichnet.

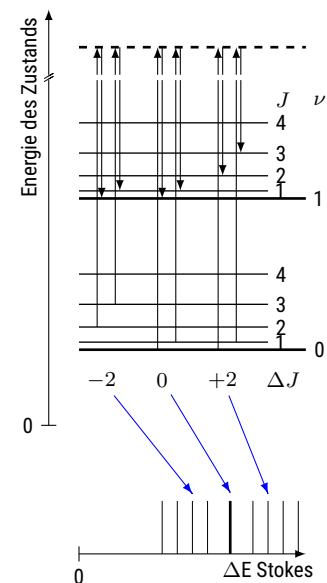


Abbildung 7.4: Rotations-Vibrations-Spektrum in Raman-Streuung. Alle gezeichneten Linien und Übergänge sind Stokes-Übergänge.

ΔJ	-2	-1	0	1	2
Zweig	O	P	Q	R	S

Tabelle 7.1: Nomenklatur der Zweige bei Rotationsspektren. $\Delta J = \pm 1$ im Absorptionsspektrum, $\Delta J = \pm 2$ im Raman-Spektrum sichtbar.

Einfluss der Kernspins

Man beobachtet, dass das Rotations-Raman-Spektrum von zweiatomigen Molekülen aus zwei identischen Atomen eine charakteristische Intensitätsmodulation der Linien zeigt. Die Abbildung am Anfang des Kapitels ist ein Beispiel. Die Ursache dafür ist der Kernspin. Das Interessante an diesem Effekt ist, dass hier die *Statistik* des Kernspins eine Rolle spielt: Für Triplett-Zustände gibt es beispielsweise drei mal mehr Möglichkeiten als für Singulett-Zustände. Dies führt am Schluss zu der beobachteten Intensitätsmodulation, nicht der potentiell ebenso mögliche magnetische Einfluss des Kernspins, der die Hyperfeinaufspaltung in Atomspektren bewirkt.

Wir müssen hierzu Überlegungen zur Symmetrie der Wellenfunktion des Moleküls anstellen. Diese sind in Haken und Wolf, 2003, Kapitel 12.4, in Demtröder, 2013, Kapitel 4.5.3 dargestellt. Mir gefällt allerdings am Besten die Herangehensweise von Hertel und Schulz, 2010, Kapitel 15.7.6, der ich hier folge.

Atomkerne sind entweder Fermionen, haben also einen halbzahligen Spin, oder sie sind Bosonen, haben also einen ganzzahligen Spin. Für Fermionen muss die Gesamt-Wellenfunktion anti-symmetrisch unter Vertauschung sein, für Bosonen symmetrisch. Die Frage ist also, wie sich die einzelnen Komponenten der Wellenfunktion ändern, wenn wir die beiden Atomkerne im Molekül vertauschen. Um das zu entscheiden, vertauschen wir nicht die Atomkerne, sondern tauschen den ganzen Rest, was am Ende das gleiche bewirkt.

- Zunächst drehen wir das ganze Molekül um 180° um eine Achse senkrecht auf die Kern-Kern-Achse. Dies tangiert die Elektronen nicht, aber die Rotation der Kerne um ebenfalls diese Achse bringt einen Faktor $(-1)^J$, wobei J die übliche Rotations-Quantenzahl ist.
- Dann machen wir eine Punkt-Spiegelung nur der Elektronen am Mittelpunkt des Moleküls. Das bewirkt einen Faktor -1 auf die Gesamt-Wellenfunktion, wenn der Gesamt-Zustand aller Elektronen ungerade ist, also ein u im tiefgestellten Index hat.
- Danach spiegeln wir das Elektronensystem an einer Ebene, die die Kern-Kern-Achse beinhaltet. Das Ergebnis dieser Operation ist im hochgestellten Index \pm im elektronischen Gesamt-Zustand angegeben.
- Schließlich müssen wir noch die beiden Kernspins vertauschen. Die Symmetrie dieser Operation hängt von genauen Spinzustand ab und unterscheidet sich beispielsweise zwischen Singulett und Triplett.

Nach dieser Operationen haben wir effektiv die beiden Kerne vertauscht. Die Symmetrie ergibt sich damit aus dem Produkt der einzelnen aufgeführten Faktoren. Für Kerne mit ganzzahligem Spin, also Bosonen, muss die Gesamt-Wellenfunktion symmetrisch sein, also ein $+1$ am Ende der Rechnung herauskommen. In vielen Fällen sind dabei alle Parameter fest, bis auf die Rotations-Quantenzahl J und der Spin-Zustand der Kerne. Beide bedingen sich dadurch gegenseitig. Wenn jeder einzelne Kern die Kernspin-Quantenzahl I_1 hat, dann kann die Gesamt-Kernspin-Quantenzahl I zwischen 0 und $2I_1$ liegen. Für jedes I gibt es $2I + 1$ Realisierungen mit unterschied-

Molekül	$J_{\text{ungerade}} : J_{\text{gerade}}$
$^1\text{H}_2$	3:1
$^2\text{H}_2$	1:2
$^{14}\text{N}_2$	1:2
$^{16}\text{O}_2$	1:0

Tabelle 7.2: Beispiele für beobachtete Amplitudenverhältnisse.

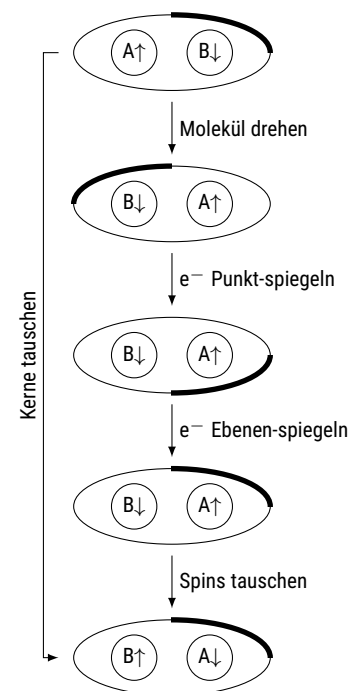


Abbildung 7.5: Eine Folge von Symmetrie-Operationen bewirken das Tauschen der Kerne, nach Hertel und Schulz, 2010. Die Ellipse symbolisiert die Elektronen-Wellenfunktion, deren Orientierung durch den dickeren Teil angezeigt wird.

lichem M_I . Insgesamt gibt dies $(2I_1 + 1)^2$ Möglichkeiten. Von diesen sind $(2I_1 + 1)(I_1 + 1)$ symmetrisch und $(2I_1 + 1)I_1$ antisymmetrisch. Das Verhältnis der statistischen Gewichte g beträgt also

$$\frac{g_{\text{symmetrisch}}}{g_{\text{anti-symmetrisch}}} = \frac{I_1 + 1}{I_1} . \quad (7.17)$$

Dadurch ist die 'Geradheit' von J mit einem unterschiedlichen statistischen Gewicht verknüpft.

Beispiel $^1\text{H}_2$ Jeder Kern hat $I = 1/2$, ist also ein Fermion und die Gesamt-Wellenfunktion muss anti-symmetrisch unter Vertauschen der beiden Kerne sein. Der elektronische Grundzustand ist $^1\Sigma_g^+$, die beiden elektronischen Symmetrie-Operationen ändern also das Vorzeichen nicht. Die Kernspin-Wellenfunktion kann sein

- *anti-symmetrisch*, also $I = 0$. Damit die Symmetrie insgesamt anti-symmetrisch bleibt, muss der Rotationsanteil symmetrisch sein, also $J = \text{gerade}$. Dies nennt man *para-Wasserstoff* und hat das statische Gewicht 1.
- *symmetrisch*, also $I = 1$. Damit die Symmetrie insgesamt anti-symmetrisch wird, muss der Rotationsanteil anti-symmetrisch sein, also $J = \text{ungerade}$. Dies nennt man *ortho-Wasserstoff* und hat das statische Gewicht 3.

Da die Auswahlregeln $\Delta J = 2$ bei Raman-Übergängen verlangen, sind Übergänge ohne Änderung des Spins in einem Sub-System möglich. Es gibt im Wasserstoff-Molekül $^1\text{H}_2$ also zwei Sätze von Linien, gerade und ungerade J , wobei die ungeraden um den Faktor 3 intensiver sind.

Beispiel $^{16}\text{O}_2$ Jeder Kern hat $I_1 = 0$, ist also ein Boson und die Gesamt-Wellenfunktion muss symmetrisch unter Vertauschen der beiden Kerne sein. Der elektronische Grundzustand ist $^3\Sigma_g^-$, die Spiegelung an der Ebene tauscht also das Vorzeichen. Der Gesamt-Kernspin kann nur ein symmetrischer Zustand mit $I = 0$ sein. Damit die Gesamt-Wellenfunktion symmetrisch bleibt, muss die Rotations-Wellenfunktion anti-symmetrisch sein, also $J = \text{ungerade}$. In Sauerstoff-Molekül $^{16}\text{O}_2$ fehlen also die Rotationslinien mit geradem J vollständig. Wenn man den Kernspin nicht berücksichtigen würde, dann würde man eine doppelt so große Rotationskonstante B annehmen.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekülphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. ISBN: 9783486714890. doi: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2003). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer.
- Hertel, Ingolf V. und Claus-Peter Schulz (2010). *Atome, Moleküle und optische Physik*. Bd. 2. Berlin [u.a.]: Springer. doi: [10.1007/978-3-642-11973-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11973-6).
- Liu, Fuchao und Fan Yi (2014). "Lidar-measured atmospheric N2 vibrational-rotational Raman spectra and consequent temperature retrieval". In: *Opt. Express* 22.23, S. 27833–27844. doi: [10.1364/OE.22.027833](https://doi.org/10.1364/OE.22.027833).

Kapitel 8

Spektroskopie der elektronischen Übergänge

Markus Lippitz

28. Oktober 2021

Ziele

- Sie können die Struktur der optischen Absorptions- und Emissions-Spektren von Chromophoren wie die unten gezeigten erklären.
- Sie können aus den gemessenen Spektren die Parameter des Bindungspotentials bestimmen, insbesondere die Frequenz der dominierende Schwingungsmode und die Änderung des Bindungsabstands im elektronisch angeregten Zustand.

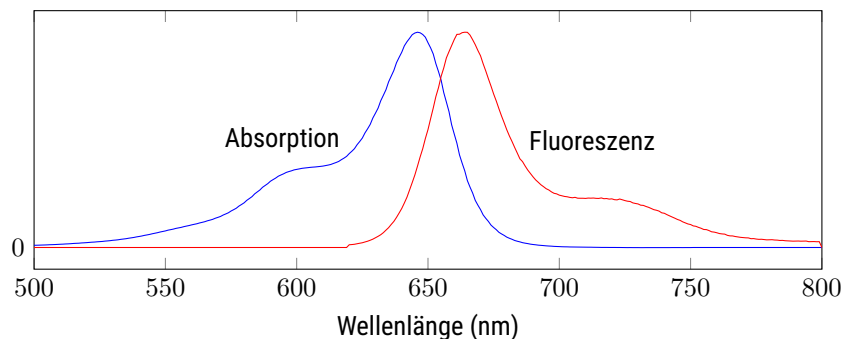


Abbildung 8.1: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum des Farbstoffs BODIPY (thermofischer.com).

Überblick

Von den in Kapitel 4 diskutierten Formen der Anregung von Molekülen haben wir bis hier die Rotationsanregung mit der Quantenzahl J und die Schwingungsanregung mit der Quantenzahl ν diskutiert. Nun kommt die ebenfalls schon in Kapitel 4 angesprochene elektronische Anregung hinzu. Es kann sich nun also auch die Wellenfunktion der Elektronen ändern. Die Gesamtenergie ist die Summe über die Energie in der Rotation, der Vibration und der im elektronischen System. Bei optischen Übergängen, also der Absorption und Emission von Licht, ändern sich damit potentiell diverse Quantenzahlen. Allerdings sind die drei Beiträge energetisch sehr unterschiedlich. Wenn der elektronische Anteil erfasst werden soll, dann können die anderen beiden



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

nicht und nicht vollständig aufgelöst werden.¹ Insbesondere die Rotationsstruktur erscheint zu 'Banden' zusammengefasst.

¹ Die relative Auflösung eines Spektrometers liegt im Bereich von etwa 10^{-4} .

Wie misst man das?

Es ist hilfreich, sich zu überlegen, wie das Lichtspektrum wirklich gemessen wird. Ein Lichtstrahl wird gebeugt, typischerweise an einem Gitter. Als Funktion des Dispersionswinkels misst man die Lichtintensität, indem man Photonen in Elektronen umwandelt, entweder in einer CCD-Kamera oder einer Photodiode. Die Signalamplitude ist also proportional zur Photonenrate, nicht zur Leistung oder zur Energie pro Photon.

Die Auflösung eines Gitterspektrometers wird durch die Breite der CCD-Pixel, die Größe der Diode oder des Eingangsspalts, durch die Größe eines monochromatischen Fokus oder einer Kombination aus allen bestimmt. In allen Fällen ist sie jedoch über das Spektrum konstant, wenn es in der Wellenlänge gemessen wird. Die natürliche Einheit eines Gitterspektrometers ist die Wellenlänge, nicht die Frequenz. Die reziproke Beziehung zwischen Wellenlänge und Frequenz führt zu

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1} = c \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \approx \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad . \quad (8.1)$$

Im Frequenzbereich ist die spektrale Auflösung also nicht konstant, sondern proportional zu ν^2 . Bei der Konvertierung eines Datensatzes vom Wellenlängenbereich in den Frequenzbereich werden also nicht nur die x -Werte, sondern auch die y -Werte konvertiert. Das Integral oder die Gesamtzahl der Photonen muss gleich bleiben.

$$(\lambda; F(\lambda)) \rightarrow \left(\nu = \frac{c}{\lambda}; F(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} F(\lambda) \right) \quad . \quad (8.2)$$

Dieses Problem tritt nur bei Lichtspektren auf. Absorptionsspektren sind das Verhältnis zweier Lichtspektren, des Signal- und des Referenzstrahls. In diesem Fall heben sich die Vorfaktoren auf und es müssen nur die x -Werte umgerechnet werden. Die spektral integrierte Absorption hat im Gegensatz zum spektral integrierten Photonenfluss keine Bedeutung.

Vibronische Kopplung

In Kapitel 6 hatten wir die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführt. Sie ermöglicht, die Elektronen- und die Kern-Wellenfunktionen zu separieren, da die Kernbewegung 'langsam' verglichen mit der Elektronen-Bewegung ist. Die Kerne bewegen sich also in einem gemittelten Potential der sich bewegendenden Elektronen. Die Eigen-Energie des elektronischen Systems hängt von der Position der Kerne als Parameter ab.

Die Absorption eines Photons ändert *instantan* die Wellenfunktion der Elektronen. Damit sehen die Kerne eine plötzliche Änderung des Potentials, in dem sie sich bewegen. Dies führt dann (bis auf sehr seltene Ausnahmen) zu einer Änderung der Bewegung der Kerne selbst, also eine Änderung der Rotations- und insbesondere der Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren

Quantenzahlen. Dies nennt man vibronische Kopplung, also eine Kopplung zwischen der Vibration und den Elektronen.

Je nach Ausgangs- und Ziel-Wellenfunktion der Elektronen ändert sich der Gleichgewichtsabstand R_0 des Bindungspotentials, die Energie $E(R_0)$ an diesem Abstand sowie die Form des Bindungspotentials $E(R - R_0)$. Typischerweise sind angeregte Elektronenzustände weniger stark bindend, also R_0 ist größer, und weicher, also $E(R - R_0)$ ist breiter. Es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel. Und natürlich ist $E(R_0)$ höher, sonst wäre es ja keine Anregung.

Franck-Condon-Prinzip

Auch für die elektronische Anregung gibt es Auswahlregeln, die wieder durch das Übergangs-Matrixelement bestimmt werden. Man sieht wieder das einfallende elektromagnetische Feld als Störterm und benutzt Fermis Goldene Regel. Gesucht ist dann das Übergangs-Matrixelement D

$$D = \langle \Psi_{\text{final}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{initial}} \rangle \quad (8.3)$$

zwischen den beiden Zuständen $\Psi_{f,i}$ und mit dem Dipol-Operator $\hat{\mu}$. Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es nun, die Wellenfunktionen von Elektronen $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und Kern $\chi(\mathbf{R})$ zu separieren:

$$\Psi = \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad , \quad (8.4)$$

wobei die Kern- (\mathbf{R}) und Elektronen-Koordinaten (\mathbf{r}) jeweils die Koordinate von *allen* Elektronen und Kernen beinhalten und die Kern-Koordinaten \mathbf{R} in der elektronischen Wellenfunktion nur fixer Parameter sind. Damit ist das Übergangs-Matrixelement D

$$D = \iint \chi_f(\mathbf{R}) \phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{\mu} \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \quad . \quad (8.5)$$

Wir teilen den Dipol-Operator $\hat{\mu}$ jetzt auf in einen Teil, der nur auf die Position der negativen Ladungen, also der Elektronen wirkt, und einen Teil, der nur auf die Position der positiven Ladungen, also der Kerne wirkt

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_k = q_e \mathbf{r} + q_k \mathbf{R} \quad . \quad (8.6)$$

Damit erhalten wir

$$D = \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_e | \chi_i \phi_i \rangle + \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \phi_i \rangle \quad (8.7)$$

$$= \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_f | \hat{\mu}_e | \phi_i \rangle + \langle \phi_f | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \rangle \quad . \quad (8.8)$$

Im zweiten Schritt haben wir angenommen, dass die Elektronen-Wellenfunktion $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nur schwach von \mathbf{R} abhängt. Die Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_i sind orthogonal zueinander. Der zweite Summand verschwindet also. Der Vorfaktor vor dem ersten ist nicht Null, weil die Kern-Wellenfunktionen zu verschiedenen Gleichgewichtsabständen gehören. Diesen Faktor

$$F = \langle \chi_f | \chi_i \rangle = \int \chi_f(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (8.9)$$

nennt man *Franck-Condon-Faktor*. Er beschreibt den räumlichen Überlapp der Schwingungs-Wellenfunktion von Ausgangs- und Zielzustand. Da die

Übergangsrate proportional zu $|D|^2$ ist, bestimmt sein Betrags-Quadrat die Intensität des Übergangs.

Es macht intuitiv Sinn, dass ein solcher Faktor existieren muss. Bei einer elektronischen Anregung ändert sich die Elektronenwellenfunktion instantan, die Kernposition aber gar nicht, weil Kerne viel schwerer sind. Damit ein Übergang stattfinden kann, muss es also möglich sein, dass die Kerne auch im angeregten Zustand an diesem Ort sind. Das Franck-Condon-Integral berechnet gerade diese Möglichkeit.

Schematisch ist das in der Skizze gezeigt. Der Ausgangszustand für die Absorption eines Photons ist der elektronische Grundzustand und auch der Schwingungs-Grundzustand $\nu = 0$. Typische Schwingungs-Frequenzen sind so, dass $\hbar\omega_{\text{vib}} \gg k_b T$, also schon $\nu = 1$ nicht thermisch angeregt werden kann. Das Bindungspotential im angeregten Zustand ist entlang der Kern-Kern-Koordinate R nach außen verschoben (weniger stark bindend). Seine Form ist näherungsweise gleich zum Grundzustand.

Wir hatten die Schwingungs-Wellenfunktionen $\chi_f(\mathbf{R})$ bereits in Kapitel 6 besprochen. Für harmonische Potentiale sind es Hermite'schen Polynomen. Im elektronischen Grundzustand ist der Kern-Kern-Abstand R also stark um R_0 lokalisiert. Direkt nach der elektronischen Anregung kann sich R aber nicht geändert haben. Optische Übergänge sind *senkrecht* in dieser Skizze. Wir suchen also eine Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren Quantenzahl ν im angeregten elektronischen Zustand, die möglichst viel Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei R_0 hat (aber auch die Geschwindigkeit der Kerne muss übereinstimmen). Im Beispiel ist dies $\nu = 1$. Den Grad der Übereinstimmung gibt der Franck-Condon-Faktor an.

Es gibt damit also keine scharfen Auswahlregeln, nur mehr oder weniger starke Übergänge bei gegebenen $\nu_{\text{final}} = \Delta\nu$. Falls sich der Bindungsabstand überhaupt nicht ändert unter der elektronischen Anregung, dann ist der Übergang

$$\nu = 0 \rightarrow \nu = 0 \quad (8.10)$$

der stärkste. Diesen Übergang nennt man 'zero phonon line' (ZPL), weil keinerlei Schwingungsquanten involviert sind². Je größer der Unterschied in R_0 , desto weiter verschiebt sich die stärkste Linie zu höheren ν .

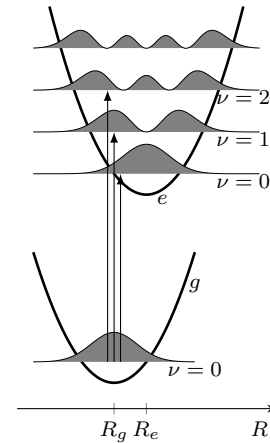


Abbildung 8.2: Die Absorption eines Photons führt zur Anregung der Kern-Kern-Schwingung, wenn die Potentiale gegeneinander verschoben sind.

Franck-Condon-Prinzip im harmonischen Potential

Anhand des harmonischen Potentials wollen wir dies etwas genauer betrachten. Ein Molekül mit einem elektronischen Grundzustand g und einem elektronischen angeregten Zustand e kann periodische Schwingungen der Kernpositionen entlang einer Koordinate R erfahren. Wir nehmen an³, dass das Potential dieser Schwingungen harmonisch ist, also

$$U_g(R) = \frac{1}{2} k R^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 R^2 \quad (8.11)$$

$$U_e(R) = U_g(R) + E_{eg} - A R = E_{eg} - A R + \frac{1}{2} m \omega^2 R^2, \quad (8.12)$$

wobei E_{eg} der elektronische Beitrag zur Energiedifferenz ist. Wir nehmen an, dass beide Potentiale die gleiche Form, d.h. die gleiche Schwingungsfrequenz haben. Der Term $A R$ koppelt den elektronischen Zustand und die

² Das Konzept der Phononen wird im Teil zur Festkörperphysik behandelt

³ Kuzmany, 2009.

Kernbewegung. Er verschiebt das Potential des angeregten Zustands entlang der R -Koordinate. Während das Grundzustandspotential sein Minimum bei $R = 0$ hat, liegt das Minimum für den angeregten Zustand bei

$$A = m\omega^2 R \quad \text{also} \quad R = \frac{A}{m\omega^2} \quad (8.13)$$

Die Energien der quantenmechanischen Eigenzustände sind

$$E_{g,n} = (n + 1/2) \hbar\omega \quad (8.14)$$

$$E_{e,m} = (m + 1/2) \hbar\omega + E_{eg} - \frac{A^2}{2m\omega^2} = (m + 1/2 - S) \hbar\omega + E_{eg} \quad (8.15)$$

Wir führen den Huang-Rhys-Faktor S als dimensionslose Kopplungskonstanten⁴ ein

$$S = \frac{A^2}{\hbar\omega} \frac{1}{2m\omega^2} = \frac{1}{2} \left(R \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right)^2 \quad (8.15)$$

wobei der Term in Klammern die Verschiebung des Minimums in reduzierten Koordinaten ist. Die Eigenfunktionen χ_n der Kernvibrationen sind Hermite'sche Polynome. Der Franck-Condon-Faktor beschreibt das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion von Grund- und angeregtem Zustand. Da der elektronische Übergang im Vergleich zur Kernbewegung schnell ist, kann sich die Kernkoordinate während des Übergangs nicht ändern (Born-Oppenheimer-Näherung), und sowohl der Grund- als auch der angeregte Zustand benötigen eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit, um auf der gleichen Koordinate r zu liegen. Wenn sich einer der Zustände in einem schwingenden Grundzustand befindet, d.h. n oder m gleich null ist, nimmt der Franck-Condon-Faktor die Form⁵

$$|\langle \chi_0 | \chi_m \rangle|^2 = |\langle \chi_m | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \quad (8.16)$$

was eine Poisson-Verteilung des Mittelwertes S ist. Der stärkste Übergang ist also der Übergang in $m \approx S$, der bei großer Kopplung zwischen elektronischem und nuklearem System, d.h. großem S , vom 0-0 Übergang abweicht.

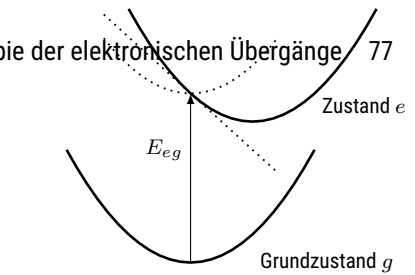
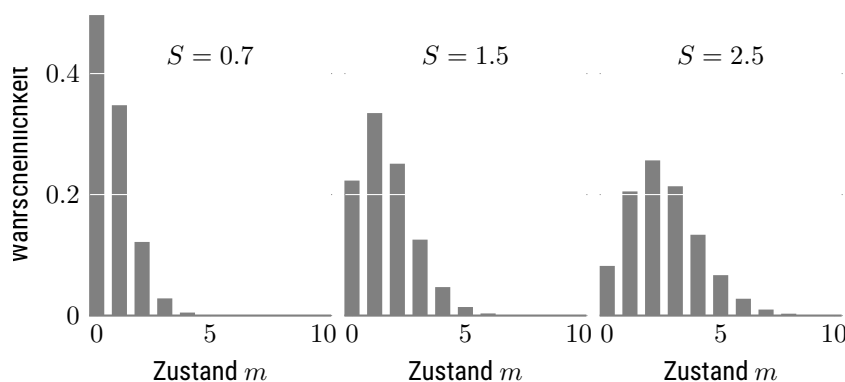


Abbildung 8.3: Der Kopplungsterm $-AR$ im Potential des angeregten Zustandes e verschiebt das Minimum der Parabel zu größeren Werten von R und niedrigeren Werten des Potentials.

⁴ Kuzmany definiert S als Wurzel des hier verwendeten S .

⁵ Diese Notation ist schlampig in dem Sinne, dass die Bra-Wellenfunktion ein elektronischer angeregter Zustand ist, die Ket-Funktion ein elektronischer Grundzustand!

Abbildung 8.4: Poisson-Verteilungen

Spin-Auswahlregeln und Termschema

Der elektronische Teil der Wellenfunktion in Gl. 8.4 kann wie immer noch weiter unterteilt werden in seinen räumlichen Anteil ϕ^{Raum} und in den Spin-Anteil ϕ^{Spin} . Der Dipol-Operator $\hat{\mu}$ interagiert nicht mit dem Spin-Anteil. Somit

lässt sich das Übergangs-Matrix-Element schreiben als

$$D = \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_f^{\text{Spin}} | \phi_i^{\text{Spin}} \rangle \langle \phi_f^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_i^{\text{Raum}} \rangle \quad (8.17)$$

Da die Spin-Wellenfunktionen orthogonal aufeinander sind, dürfen sich bei einem optischen Übergang die Spin-Quantenzahlen nicht ändern, also

$$\Delta S = 0 \quad (8.18)$$

Übergänge finden nur innerhalb eines 'Systems' statt, also nur zwischen Singulett-Zuständen und nur zwischen Triplett-Zuständen. Störungen wie beispielsweise die Spin-Bahn-Kopplung können diese Regel aufweichen. Man spricht dann von 'intersystem crossing'.

In Kapitel 3 hatten wir die Termschema zur Bezeichnung der Elektronen-Orbitale in der Form $^3\Sigma_g^-$ eingeführt. Dies war in dieser Form nur für zwei-atomige Moleküle möglich. Allgemein bezeichnet man die Zustände daher mit S für Singulett und T für Triplett und nummeriert sie mit der Energie aufsteigend durch. Der Grundzustand ist typischerweise ein Singulett, also S0. Fluoreszenz ist der Übergang S1 nach S0. Der Übergang T1 nach S0 ist Spin-verboten. Dies bedeutet aber nur, dass die Übergangsrate von etwa 1/ns auf 1/μs bis 1/s abfällt. Solche Strahlung nennt man Phosphoreszenz. Lumineszenz ist der Oberbegriff für beides.

Unter Umständen überlappen hoch angeregte Schwingungsniveaus eines elektronisch niedrigen Zustands mit niedrigen Schwingungsniveaus eines höher angeregten Zustands gleicher Multiplizität⁶. In solchen Fällen kann der höhere elektronische Zustand in den niedrigeren übergehen. Diesen Prozess nennt man 'internal conversion'.

⁶ gleicher Spin-Quantenzahlen

Fluoreszenz

Fluoreszenz bezeichnet den Prozess, in dem ein Photon von einem Molekül emittiert wird. Dabei geht das Molekül von einem angeregten elektronischen Zustand in einen niedrigeren Zustand über. Der Prozess wird durch die selben Franck-Condon-Faktoren bestimmt und auch hier sind die Übergänge 'senkrecht', also bei unverändertem Kern-Kern-Abstand R .

Allerdings ist die Kopplung der Elektronen an das Lichtfeld ein schwacher Prozess. Dies hat bei der Absorption keinen besonderen Einfluss. Wenn kein Photon absorbiert wird, dann passiert eben nichts und das Molekül verbleibt weiter im Grundzustand mit $\nu = 0$. Vor der Emission ist das Molekül allerdings potentiell in einem Zustand mit $\nu > 0$. In einem solchen Fall kann das Molekül Energie abgeben und in den Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustand relaxieren. Die Energie geht in diesen Fällen entweder an die Umgebung oder an andere Schwingungsmoden des Moleküls. In jedem Fall sind diese strahlungslosen Übergänge hin zu $\nu = 0$ etwa um den Faktor 1000 schneller als die Emission eines Photons⁷. Fluoreszenz-Emission geschieht daher immer aus dem Zustand $\nu = 0$. Dies ist die Regel von Kasha.

⁷ 1 Prozess pro 1 ps verglichen mit 1 Prozess pro 1 ns

Spiegelregel

In Kombination mit den zwischen Absorption und Emission identischen Franck-Condon-Faktoren führt Kashas Regel dazu, dass das Fluoreszenz-Spektrum wie das an der zero-phonon line gespiegelte Absorptionsspektrum aussieht⁸. Wenn eine Schwingung mit der Frequenz ω das Spektrum dominiert, dann liegen die Peaks im Spektrum bei

$$E_{abs,n} = E_{00} + n \hbar \omega \quad (8.19)$$

$$E_{fl,n} = E'_{00} - n \hbar \omega \quad (8.20)$$

Die Energie der zero phonon line E_{00} ist zunächst einmal in Absorption und Emission identisch. Hinzu kommt aber ggf. noch die Stokes-Verschiebung, wenn sich beispielsweise Lösemittel-Moleküle in der Umgebung des fluoreszierenden Moleküls umorientieren, je nach dem in welchem elektronischen Zustand das emittierende Molekül ist.

Nicht nur die spektralen Positionen, sondern auch die Amplitude der Peaks im Absorptionsspektrum $A(\omega)$ und Fluoreszenzspektrum $F(\omega)$ stehen in Beziehung zueinander. Der Grund dafür ist, dass die Einstein-Koeffizienten A_{12} und B_{21} miteinander verwandt sind, oder dass es nur ein Übergangsdipolmoment μ gibt, das sowohl die Absorption als auch die Emission bestimmt. Man muss allerdings die Beziehung zwischen dem Übergangsdipolmoment μ und den Spektren beachten⁹

$$A(\omega) \propto \omega_{g,m \rightarrow e,n} |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 |\langle \phi_e^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_g^{\text{Raum}} \rangle|^2 \quad (8.21)$$

$$F(\omega) \propto \omega_{e,n \rightarrow g,m}^3 |\langle \chi_m | \chi_n \rangle|^2 |\langle \phi_g^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_e^{\text{Raum}} \rangle|^2 \quad (8.22)$$

Eigentlich ist das spektrale Integral über eine Linie in $A(\omega)$ bzw. $F(\omega)$ mit einem Übergang und damit einem Franck-Condon-Faktor verbunden. Das Integral hat man unter der Annahme einer Linienform aufgelöst. Dabei verbleibt ein Faktor ω auf der rechten Seite von beiden Gleichungen. Das Fluoreszenzspektrum erhält einen zusätzlichen Faktor von ω^2 aufgrund der optischen Modendichte im dreidimensionalen Raum, wie es im Schwarzkörperspektrum und in der Beziehung zwischen den Einstein-Koeffizienten A_{12} und B_{12} auftritt. Alles zusammengenommen sollte man daher A/ω und F/ω^3 vergleichen.

Elektronische Spektren großer Moleküle

Große Moleküle mit vielen Kernen und Elektronen besitzen komplexe Spektren in den optischen Übergängen, insbesondere bei hochauflösender Spektroskopie in der Gasphase¹⁰. Man kann die beobachteten Spektren aber grob nach der Art, dem Ursprung der angeregten Elektronen klassifizieren.

Bindende Elektronen Wenn Elektronen angeregt werden, die besonders relevant für eine Bindung sind, dann führt dies oft zur Dissoziation, also dem Aufbrechen des Moleküls. Das Bindungspotential im elektronisch angeregten Zustand ist dann entweder selbst nicht mehr bindend, oder hat beispielsweise über die Schwingungszustände großen Überlapp mit einem anderen nicht-bindenden Potential. Dissoziation geschieht also nicht durch den direkten Übergang gebunden-frei, sondern über einen Zwischenschritt.

⁸ Lakowicz, 2010, Kapitel 1.3.2 und 1.3.3.

⁹ Parson, 2015, Kapitel 5.2.

¹⁰ In diesem Fall kann man die Doppler-Verbreitungen nicht vernachlässigen bzw. muss ihren Einfluss eliminieren.

Chromophore Gruppen Ein Chromophor ist ein Farb-Träger. Manche Elektronen-Orbitale zeigen charakteristische Eigenschaften unabhängig davon, wie diese in ein großes Molekül eingebaut sind. Wenn diese Orbitale dann zu Fluoreszenz-Emission führen, dann nennt man sie chromophore Gruppen. Ein Beispiel sind einzelne Atome von Übergangsmetallen (Fe, Ti, Co). Diese zeigen nahezu atomare Spektren, auch wenn sie in größere Moleküle eingebaut sind. Ein anderes Beispiel ist die C=O Doppelbindung oder die C=C Doppelbindung. Diese haben ein charakteristische Absorptionsspektrum bei einer Wellenlänge von 290 nm bzw. 180 nm, unabhängig vom Rest des Moleküls.

Delokalisierte Elektronen Manchmal ist ein Elektronen-Orbital nicht eine Linearkombination von nur zwei Atom-Orbitalen, sondern es sind mehr Atome an dem Orbital beteiligt. Ein Elektron in einem solchen Orbital ist also nicht mehr an einem Ort, sondern über einen größeren Bereich delokalisiert. Wir hatten das in Kapitel 3 im Zusammenhang mit der Hückel-Methode besprochen. In Benzol beispielsweise wird die σ -Bindung aus den sp^2 -Hybrid-Orbitalen aufgebaut. Die verbleibenden 6 Elektronen in den atomaren p_z -Orbitalen bilden ein delokalisiertes π -Elektronen-System, oft durch einen Kreis in der Mitte des 6-Rings dargestellt. Ein anderes Beispiel sind konjugierte Polymere, also alternierende Einfach- und Doppel-Bindungen in einer Kette von Kohlenstoffatomen. In solchen Fällen ist jedes beteiligte Elektron überall. Elektronen in einem solchen räumlich großen Orbital kann man ähnlich zu einem Teilchen im Kasten beschreiben. Das Orbital bildet das Kasten-Potential. Die Kettenlänge bestimmt die Kastenbreite und, da $E \propto 1/L$, die Lage der Energieniveaus. Lange Moleküle absorbieren und emittieren rötlich.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Kuzmany, Hans (2009). *Solid-state spectroscopy. An introduction*. Second edition. Heidelberg: Springer.
- Lakowicz, Joseph R. (2010). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, NY: Springer. doi: [10.1007/978-0-387-46312-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4).
- Parson, William W. (2015). *Modern optical spectroscopy*. Springer. doi: [10.1007/978-3-662-46777-0](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46777-0).

Anhang

Anhang A

Julia und Pluto

Markus Lippitz
26. September 2021

Wir benutzen in dieser Veranstaltung die Programmiersprache *Julia*¹ für graphische Veranschaulichungen und numerische 'Experimente'. Ich bin überzeugt, erst wenn man einen Computer überreden kann, etwas zu tun, ein Model darzustellen, einen Wert auszurechnen, erst dann hat man es wirklich verstanden. Vorher hat man nur die ganzen Probleme noch nicht gesehen.

¹<https://julialang.org>

Man kann Julia mit verschiedenen Benutzeroberflächen verwenden. Wir benutzen *Pluto*.²

²<https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

Julia

Julia ist eine Programmiersprache, die für Numerik und wissenschaftliches Rechnen entwickelt wurde. Sie ist ein Mittelding zwischen Matlab, Python und R. Aus meiner Sicht übernimmt sie jeweils das Beste aus diesen Welten und eignet sich so gerade für Einsteiger. Wir werden im Laufe des Semesters verschiedene Beispiel-Skripte zusammen besprechen, und es wird auch numerische Übungsaufgaben geben.

Ein Beispiel

Lassen Sie uns zunächst ein einfaches Beispiel betrachten.

```
using Plots
x = range(0, 2 * pi; length=100)
plot(x, sin.(x); label="ein Sinus")
```

Für manche Dinge benötigt man Bibliotheken, die man mit `using` laden kann. Halten sie sich bei der Auswahl der Bibliotheken zunächst an die Beispiele, die ich zeige.

Dann definieren wir eine Variable `x` (einfach durch benutzen) als äquidistanter 'Zahlenstrang' zwischen 0 und 2π mit 100 Werten. Funktionen wie `range` haben immer benötigte Parameter, die über ihre Position in der Parameterliste definiert sind (hier: Anfangs- und End-Wert), sowie weitere optionale. Diese folgen nach einem Semikolon in der Form `<Parameter>=<Wert>`.

Schließlich zeichnen wir die Sinus-Funktion über diesen Wertebereich. Beachten sie den Punkt in `sin.(x)`. Er bedeutet 'wende `sin` auf alle Elemente von `x` an'. Das ist sehr praktisch.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Informationsquellen

Aktuell ist die Version 1.6.2. Mit der Version 1.0 hat sich einiges geändert. Ignorieren sie Webseiten, die älter als 2 Jahre sind, bzw. die sich auf eine Version vor 1.0 beziehen.

Offizielle Dokumentation auf der website³. Oder fragen Sie google mit 'Julia' als Stichwort oder mit der Bibliothek / Funktion und angehängter Endung '.jl'.

Beispiele Julia by example⁴, Think julia⁵, Introduction to Computational Thinking⁶

Unterschiede Vergleich⁷ mit Matlab, Python und anderen Sprachen. Und als Übersichtstabelle⁸

Cheat Sheets Allgemein⁹ und für Plots¹⁰

Benutzeroberflächen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie man kürzere oder längere Programme in Julia schreiben kann. Hier eine Auswahl

Kommandozeile und Editor Man kann Julia interaktiv an der Kommandozeile (REPL, read-eval-print loop) benutzen. In einem externen Editor könnte man wiederholende Kommandos in Skript-Dateien schreiben.

IDE Das geht komfortabler mit einer integrierten Umgebung, beispielsweise Juno¹¹, oder einer Julia-Erweiterung¹² für Visual Studio Code. Das ist sicherlich die Herangehensweise bei größeren Projekten.

Jupyter notebook Jupyter¹³ setzt sich zusammen aus Julia, Python und R. Diese drei Sprachen kann man in einem Notebook-Format benutzen. Programmcode steht dabei in Zellen, die Ausgabe und auch beschreibender Text und Grafiken dazwischen. Das eignet sich besonders, wenn Rechnungen von Beschreibungen oder Gleichungen begleitet werden sollen, beispielsweise in (Praktikums-)Protokollen oder Übungsaufgaben.

Mathematica hat ein ähnliches Zellen-Konzept. Ein Nachteil ist, dass Zellen den Zustand des Kernels in der Reihenfolge ihrer Ausführung beeinflussen. Die Reihenfolge muss aber nicht der in der Datei entsprechen; insbesondere ändert ein Löschen der Zellen den Kernel nicht. Das kann sehr verwirrend sein, oder man muss der Kernel oft neu starten.

Pluto Man kann auch in Pluto¹⁴ Programmcode, Text und Grafik mischen. Das Zellen-Konzept von Pluto ist das aber von Excel, limitiert auf eine Excel-Spalte. Die Anordnung der Gleichungen in den Zellen spielt keine Rolle. Alles wird nach jeder Eingabe neu evaluiert. Eine Logik im Hintergrund sorgt dafür, dass nur unbedingt notwendige Berechnungen neu ausgeführt werden. Aus meiner Sicht sollte das für Anfänger intuitiv zu bedienen sein und für kleiner Projekte völlig ausreichen sein. *Wir benutzen Pluto als Oberfläche in dieser Veranstaltungen.*

³ <https://docs.julialang.org/en/v1/>

⁴ <https://juliabyexample.helpmanual.io/>

⁵ <https://benlauwens.github.io/ThinkJulia.jl/latest/book.html>

⁶ <https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/>

⁷ <https://docs.julialang.org/en/v1/manual/noteworthy-differences/>

⁸ <https://cheatsheets.quantecon.org/>

⁹ <https://juliadocs.github.io/Julia-Cheat-Sheet/>

¹⁰ <https://github.com/sswatson/cheatsheets/>

¹¹ <https://junolab.org/>

¹² <https://www.julia-vscode.org/>

¹³ <https://jupyter.org/>

¹⁴ <https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

Installation

Server von EP III Um Ihnen die ersten Schritte zu vereinfachen können sie den Jupyter & Pluto-Server¹⁵ von EP III benutzen. Dazu müssen Sie innerhalb der Universität sein oder via VPN verbunden sein. Zugangsdaten erhalten Sie in der ersten Semesterwoche. Melden Sie sich mit diesen am Server an. Sie gelangen auf eine Jupyter-Oberfläche, auf der sie beispielsweise Dateien auf dem Server verwalten könne. Über das Pluto-Icon starten sie eine Pluto-Oberfläche im web browser.

Gehen Sie bitte rücksichtsvoll mit diesem Server um. Seine Ressourcen sind eher begrenzt.

Lokale Installation Insbesondere wenn Ihnen der EP III Server zu langsam wird sollten Sie Julia und Pluto lokal installieren. Eine gute Anleitung ist am MIT¹⁶. Kurzfassung: Julia vom website installieren, dann in Julia das Pluto-Paket installieren (`import Pkg; Pkg.add("Pluto")`) und aufrufen via `using Pluto; Pluto.run()`.

¹⁵ <http://jupyter.ep3.uni-bayreuth.de>

¹⁶ <https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/installation/>

Benutzung von Pluto

Eine schöne Einführung in Pluto (und Julia) gibt es auf der Pluto homepage¹⁷, am MIT (hier¹⁸ bzw eigentlich die ganze site) und am WIAS.¹⁹

- Shift-Enter führt eine Zelle aus
- Der Ausführungs-Optimierer verlangt, dass jede Zelle einen geschlossenen Block bildet. Also darf da nur ein Kommando stehe, oder mehrere müssen mit `begin ... end` geschachtelt werden.
- Jede Zelle hat nur eine Ausgabe, die der letzten Zeile. Die Ausgabe steht über der Zelle selbst.
- Pluto verwaltet Bibliotheken selbständig, einfach mit `using` benutzen, installiert wird automatisch.
- Pluto speichert automatisch alles. Man kann aber die Datei umbenennen / bewegen.

¹⁷ <https://github.com/fonsp/Pluto.jl/wiki>

¹⁸ https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/basic_syntax/

¹⁹ <https://www.wias-berlin.de/people/fuhrmann/SciComp-WS2021/assets/nb01-first-contact-pluto.html>

Anhang B

Addition von Drehimpulsen

Markus Lippitz
5. Oktober 2021

Überblick

Der ausführliche Titel des Kapitels sollte wohl sein 'Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Operators, der die Summe von quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren ist'. Dieses Thema findet sich in quasi allen Büchern zur Quantenmechanik. Ich folge hier Nolting, 2006, Kap. 5.4. Mit diesem Formalismus kann man beispielsweise die möglichen Werte der Gesamtspin-Quantenzahl S bestimmen, wenn die Orientierung der Einzel-Spins bekannt ist. Oder man kann in der Atomphysik den Gesamt-Drehimpuls-Quantenzahl J aus der Spin-QZ S und der Bahndrehimpuls-QZ L bestimme. Ebenso erhält man die Eigenfunktionen eines Singulett- oder Triplett-Zustands.

Der Drehimpuls-Operator

In der Quantenmechanik definiert man einen Drehimpuls-Operator \hat{L} , der den Betrag eines Drehimpulses misst, sowie einen Operator \hat{L}_z , der eine der drei Vektor-Komponenten misst. Die Eigenwerte sind

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad \text{mit} \quad l = 0, 1, \dots \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad \text{mit} \quad m = -l, -l+1, \dots, l \quad (\text{B.2})$$

Die Quantenzahl m nennt man auch magnetische Quantenzahl (daher das Symbol), weil die z-Achse in Atomen oft durch die Richtung eines externen Magnetfelds vorgegeben ist.

Die Kommutator-Relationen sind so, dass \hat{L} und \hat{L}_z gleichzeitig messbar sind, aber die einzelnen Vektor-Komponenten nicht. Die Unschärfe in den verbleibenden Komponenten beträgt dann

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_z \rangle| \quad (\text{B.3})$$

Man kann sich einen Drehimpuls-Vektor in der Quantenmechanik also als einen Vektor der Länge $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ vorstellen, dessen z-Komponente $\hbar m$ ist. Glücklicherweise ist der Maximalwert von m , also l , immer kleiner als $\sqrt{l(l+1)}$, und $l+1$ immer größer als das. Die x- und y-Komponenten



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

ist unbekannt, bis auf dass sie gerade die erforderliche Länge des Vektors liefern müssen. Mögliche Werte dieser beiden Komponenten liegen damit auf einem Kreis in der xy-Ebene.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin. Erstere haben immer ganzzahlige Quantenzahlen l, m , letztere können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins. Ich benutze das Wort Drehimpuls hier immer als Oberbegriff für beides.

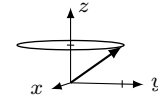


Abbildung B.1: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

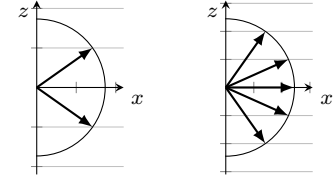


Abbildung B.2: Mögliche Orientierung von Drehimpuls-artigen Vektoren mit $l = 1/2$ (links) und $l = 2$ (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt $1/2\hbar$ bzw. $1\hbar$.

Addition von Drehimpulsen

Jetzt haben wir zwei Sätze von Drehimpuls-artigen Operatoren, und kennen deren Eigenwerte und Eigenfunktionen, also

$$\hat{L}_1^2 |l_1, m_1\rangle = \hbar^2 l_1(l_1 + 1) |l_1, m_1\rangle \quad \hat{L}_{z,1} |l_1, m_1\rangle = \hbar m_1 |l_1, m_1\rangle \quad (\text{B.4})$$

$$\hat{L}_2^2 |l_2, m_2\rangle = \hbar^2 l_2(l_2 + 1) |l_2, m_2\rangle \quad \hat{L}_{z,2} |l_2, m_2\rangle = \hbar m_2 |l_2, m_2\rangle \quad (\text{B.5})$$

Wir können dann Summen-Operatoren bilden

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \quad \text{und} \quad \hat{L}_z = \hat{L}_{z,1} + \hat{L}_{z,2} \quad (\text{B.6})$$

Diese neuen Operatoren sind glücklicherweise wieder Drehimpuls-Operatoren, folgen also den üblichen Anforderungen der Quantenmechanik an solche Operatoren in Bezug auf die Kommutator-Relationen und die Form der Eigenwerte. Die Frage ist nun, wie man aus bekannten Eigenwerten l_i, m_i und dazugehörigen Eigenfunktionen auf die neuen Eigenwerten l, m der Summen-Operatoren schließen kann, und welche Werte eigentlich gleichzeitig messbar sind.

Man findet, dass die Gesamt-Länge zusammen mit den beiden Einzel-Längen, aber nur mit der Orientierung des Gesamt-Drehimpulses gleichzeitig messbar ist. Gute¹ Quantenzahlen sind also

$$|l_1, l_2; l, m\rangle \quad (\text{B.7})$$

Die neue Orientierungs-Quantenzahl m ist gerade die Summe der Einzel-Orientierungs-Quantenzahlen

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{B.8})$$

Für die neue Gesamt-Länge gilt

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{B.9})$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von l .

¹ 'Gut' ist in diesem Zusammenhang ein Fachbegriff und bedeutet 'Konstante der Bewegung', also unveränderlich.

Beispiel: $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

Was bedeutet es, dass die guten Quantenzahlen $|l_1, l_2; l, m\rangle$ sind? Ich möchte das mit dem Beispiel der Addition von Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} diskutieren (und passe dabei die Bezeichnungen leicht an). Gute Quantenzahlen sind also $|L, S; J, m_J\rangle$. Die großen Buchstaben sind die Quantenzahlen, die die Länge der Vektoren in der Form $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ angeben, m_J ist die magnetische Quantenzahl zu J .

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das sich aus \vec{S} , \vec{L} und \vec{J} bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen \vec{S} und \vec{L} , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur m_J eine gute Quantenzahl. Bei der Wechselwirkung mit einem äußeren Feld spielt also nur die Orientierung von \vec{J} eine Rolle. Die Spitze von \vec{J} kann wieder auf einem Kreis in der xy -Ebene liegen, solange die Länge von \vec{J} erhalten bleibt. Bei \vec{S} und \vec{L} ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die z -Komponenten nicht mehr. Die Spitze von \vec{S} kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetrieachse durch \vec{J} gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden. Insbesondere ist die Aufteilung zwischen m_S und m_L nicht fix, nur die Summe, also m_J .

Beispiel: Addition von zwei Vektoren mit Spin 1/2

Als Beispiel wollen wir die beiden kürzesten Drehimpulse addieren, was die Zeichnungen einfacher macht. Dies entspricht der Addition von zwei Elektronen-Spins zu einem Gesamtspin. Der allgemeine Formalismus folgt dann unten. Es sei

$$l_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{B.10})$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen l und m der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl $m = m_1 + m_2$ ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls $m_1 = m_2$, also $|m| = 1$, dann muss auch $l = 1$ sein, da l nie kleiner als m sein kann. Dies sind die Zustände² $|l, m\rangle = |1, -1\rangle$ und $|1, +1\rangle$.

Damit verbleiben noch die beiden Fälle $m_1 = -m_2$, also die Diagonale in der Tabelle. Diese müssen die Zustände $|1, 0\rangle$ und $|0, 0\rangle$ bilden. Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird $|1, 0\rangle$? Die schon gefundenen Zustände $|1, \pm 1\rangle$ sind symmetrisch bei Vertauschen $1 \leftrightarrow 2$, also wird auch $|1, 0\rangle$ symmetrisch sein, also

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{B.11})$$

wobei der Pfeil an Position i das Vorzeichen von m_i anzeigt. Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit $l = 0$, und drei symmetrische mit

	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung B.3: Die möglichen Kombinationen von m_1 und m_2 zu $m = m_1 + m_2$.

² l_1 und l_2 sind nicht angegeben, weil in diesem Abschnitt immer 1/2.

Literatur

Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783540260356. DOI: [10.1007/978-3-540-47616-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-47616-0).

Particle Data Group (Aug. 2020). "Review of Particle Physics". In: *Progress of Theoretical and Experimental Physics* 2020.8. ISSN: 2050-3911. DOI: [10.1093/ptep/ptaa104](https://doi.org/10.1093/ptep/ptaa104).

Anhang C

Fourier-Transformation

Markus Lippitz
26. Februar 2021

Überblick

Der reziproke Raum in der Festkörperphysik ist die Fourier-Transformierte des Realraums. Es ist daher sinnvoll und hilfreich, einen intuitiven Zugang zur Fourier-Transformation zu haben. Im Endeffekt muss man in der Experimentalphysik nur selten eine Fourier-Transformation wirklich ausrechnen. Sehr oft reicht es, ein paar oft vorkommende Fourier-Paare zu kennen und diese mit einfachen Regeln zu kombinieren. Dies möchte ich hier kurz vorstellen. Eine sehr schöne und viel detailliertere Darstellung findet sich in Butz, 2011. Ich folge hier seiner Notation.

Bevor wir zu den Fourier-Paaren kommen, müssen allerdings doch erst ein paar Grundlagen gelegt werden.

Fourier-Reihen: eine periodische Funktion und deren Fourier-Koeffizienten

Wir betrachten hier alles erst einmal eindimensional im Zeit- bzw. Frequenzraum mit den Variablen t und $\omega = 2\pi\nu$. Die Funktion $f(t)$ sei periodisch in der Zeit mit der Periodendauer T , also

$$f(t) = f(t + T) \quad (\text{C.1})$$

Dann kann man diese als Fourier-Reihe schreiben

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k e^{i\omega_k t} \quad \text{mit} \quad \omega_k = \frac{2\pi k}{T} \quad (\text{C.2})$$

und den Fourier-Koeffizienten

$$C_k = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) e^{-i\omega_k t} dt \quad (\text{C.3})$$

Man beachte das negative Vorzeichen in der Exponentialfunktion im Gegensatz zur Gleichung davor. Für reelwertige Funktionen $f(t)$ sind 'gegenüberliegende' C_k konjugiert-komplex, also $C_k = C_{-k}^*$. Für $k < 0$ sind die Frequenzen ω_k negativ, was aber kein Problem darstellt.¹ Der nullte Koeffizient C_0 ist also gerade der zeitliche Mittelwert der Funktion $f(t)$.

¹ Man könnte alternativ $k \geq 0$ verlangen und eine sin und cos Reihe ansetzen.



Eine beliebige Funktion und deren Fourier-Transformierte

Nun heben wir die Einschränkung auf periodische Funktionen $f(t)$ auf, indem wir die Periodendauer T gegen unendlich gehen lassen. Dadurch wird aus der Summe ein Integral und die diskreten ω_k werden kontinuierlich. Damit wird

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{C.4})$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \quad (\text{C.5})$$

Die erste Gleichung ist dabei die Hintransformation (minus-Zeichen im Exponenten), die zweite die Rücktransformation (plus-Zeichen im Exponenten). Die Symmetrie wird durch das 2π gebrochen. Dies ist aber notwendig, wenn man weiterhin $F(\omega = 0)$ als Mittelwert² behalten will. Alternativ könnte man das alles mit ν statt ω formulieren, hätte dann aber an viel mehr Stellen ein 2π , wenn auch nicht vor dem Integral.

² $F(0) = \int f(t) dt$ ohne $1/T$ davor ist hier von Butz als Mittelwert gemeint!

Mit dieser Form werden wir gleich weiterarbeiten.

Diskrete FT: eine periodische Zahlenfolge und deren Fourier-Transformierte Zahlenfolge

Zunächst noch eine Nebenbemerkung zur diskreten Fourier-Transformation. Insbesondere wenn man mit einem Computer Messwerte erfasst und auswertet, dann kennt man die gemessene Funktion $f(t)$ weder auf einer kontinuierlichen Achse t , sondern nur zu diskreten Zeiten $t_k = k \Delta t$, noch kennt man die Funktion von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$. Als Ausgangspunkt hat man also nur eine Zahlenfolge f_k endlicher Länge.

Weil wir die Zahlenfolge außerhalb des gemessenen Intervalls nicht kennen machen wir die Annahme, dass sie periodisch ist. Bei N gemessenen Werte ist die Periodendauer also $T = N \Delta t$. Der Einfachheit halber definieren wir auch $f_k = f_{k+N}$ und somit $f_{-k} = f_{N-k}$ mit $k = 0, 1, \dots, N-1$. Damit wird die Fourier-Transformation

$$F_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{-k j 2\pi i / N} \quad (\text{C.6})$$

$$f_k = \sum_{j=0}^{N-1} F_j e^{+k j 2\pi i / N} \quad (\text{C.7})$$

Die Definition ist wieder so, dass F_0 dem Mittelwert entspricht. Wegen $f_{-k} = f_{N-k}$ liegen die positiven Frequenzen mit steigender Frequenz in der ersten Hälfte von F_j . Danach kommen die negativen Frequenz, beginnend bei der 'negativsten' Frequenz steigend mit zur letzten Frequenz vor der Frequenz Null. Die maximal darstellbare Frequenz ist also die Nyquist-(Kreis-)Frequenz

$$\Omega_{\text{Nyquist}} = \frac{\pi}{\Delta t} \quad (\text{C.8})$$

Nebenbemerkung: Delta-Funktion

Die Delta-Funktion kann geschrieben werden als

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} f_a(x) \quad \text{mit} \quad f_a(x) = \begin{cases} a & \text{falls } |x| < \frac{1}{2a} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

oder als

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+ixy} dy \quad (\text{C.10})$$

Eine wichtige Eigenschaft ist, dass die delta-Funktion einen Wert selektiert, also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (\text{C.11})$$

Wichtige Fourier-Paare

Es ist sehr oft ausreichend, die folgenden Paare von Funktionen und deren Fourier-Transformierten zu kennen. Ich schreibe sie hier, Butz folgend, als Paare in t und ω (nicht $\nu = \omega/(2\pi)$). Genauso hätte man auch Paare in x und k schreiben können. Wichtig ist dabei die Frage, ob ein 2π in der Exponentialfunktion der ebenen Welle auftaucht oder nicht. Also

$$e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad e^{ikx}, \quad \text{aber} \quad e^{i2\pi\nu t} \quad (\text{C.12})$$

Weiterhin folge ich hier der oben gemachten Konvention zu asymmetrischen Verteilung der 2π zwischen Hin- und Rück-Transformation. Wenn man die anders verteilt, dann ändern sich natürlich auch die Vorfaktoren. Eine gute Übersicht über noch viel mehr Fourier-Paare in diversen ' 2π '-Konventionen findet sich in der englischen Wikipedia unter 'Fourier transform'. In deren Nomenklatur ist die hier benutzte Konvention von Butz 'non-unitary, angular frequency'.

Konstante und Delta-Funktion Aus $f(t) = a$ wird $F(\omega) = a 2\pi \delta(\omega)$ und aus $f(t) = a \delta(t)$ wird $F(\omega) = a$. Das ist wieder das asymmetrische 2π .

Rechteck und sinc Aus der Rechteckfunktion der Breite b wird ein sinc, der sinus cardinalis. Also aus

$$f(t) = \text{rect}_b(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } |t| < b/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.13})$$

wird ³

$$F(\omega) = b \frac{\sin \omega b/2}{\omega b/2} = b \text{sinc}(\omega b/2) \quad (\text{C.14})$$

³ Manchmal wird $\text{sinc}(x) = \sin(\pi x)/(\pi x)$ definiert, insbesondere wenn ν und nicht ω als konjugierte Variable benutzt wird.

Gauss Die Gauss-Funktion bleibt unter Fourier-Transformation erhalten. Ihre Breite geht in den reziproken Wert über. Also aus einer Gauss-Funktion der Fläche Eins

$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{C.15})$$

wird

$$F(\omega) = e^{-\frac{1}{2}(\sigma\omega)^2} \quad (\text{C.16})$$

(beidseitiger) Exponentialzerfall und Lorentz-Kurve Aus einer sowohl zu positiven als auch zu negativen Zeiten exponentiell abfallenden Kurve

$$f(t) = e^{-|t|/\tau} \quad (\text{C.17})$$

wird die Lorentz-Kurve

$$F(\omega) = \frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{C.18})$$

Einseitiger Exponentialzerfall Als Nebenbemerkung hier der einseitige Exponentialzerfall, also

$$f(t) = \begin{cases} e^{-\lambda t} & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

Der wird zu

$$F(\omega) = \frac{1}{\lambda + i\omega} \quad (\text{C.20})$$

ist also komplexwertig. Sein Betrags-Quadrat ist wieder eine Lorentz-Funktion

$$|F(\omega)|^2 = \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \quad (\text{C.21})$$

und die Phase ist $\phi = -\omega/\lambda$.

Eindimensionales Punktgitter Eine äquidistante Kette von Punkten bzw. Delta-Funktionen geht bei Fourier-Transformation wieder in eine solche über. Die Abstände nehmen dabei den reziproken Wert an. Also aus

$$f(t) = \sum_n \delta(t - \Delta t n) \quad (\text{C.22})$$

wird

$$F(\omega) = \frac{2\pi}{\Delta t} \sum_n \delta\left(\omega - n \frac{2\pi}{\Delta t}\right) \quad (\text{C.23})$$

Dreidimensionale kubische Gitter Ein dreidimensionales primitives kubisches Gitter der Kantenlänge a geht über in primitiv-kubisches Gitter der Kantenlänge $2\pi/a$. Ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante a der konventionellen Einheitszelle geht über in ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $4\pi/a$ und umgekehrt.

Sätze und Eigenschaften der Fourier-Transformation

Neben den Fourier-Paaren braucht man noch ein paar Eigenschaften der Fourier-Transformation. Im Folgende seien $f(t)$ und $F(\omega)$ Fourier-konjugierte und ebenso g und G .

Linearität Die Fourier-Transformation ist linear

$$a f(t) + b g(t) \leftrightarrow a F(\omega) + b G(\omega) \quad (\text{C.24})$$

Verschiebung Eine Verschiebung in der Zeit bedeutet eine Modulation in der Frequenz und andersherum

$$f(t - a) \leftrightarrow F(\omega) e^{-i\omega a} \quad (\text{C.25})$$

$$f(t) e^{-i\omega_0 t} \leftrightarrow F(\omega + \omega_0) \quad (\text{C.26})$$

Skalierung

$$f(at) \leftrightarrow \frac{1}{|a|} F\left(\frac{\omega}{a}\right) \quad (\text{C.27})$$

Faltung und Multiplikation Die Faltung geht in ein Produkt über, und andersherum.

$$f(t) \otimes g(t) = \int f(\zeta)g(t - \zeta)d\zeta \leftrightarrow F(\omega)G(\omega) \quad (\text{C.28})$$

und

$$f(t)g(t) \leftrightarrow \frac{1}{2\pi} F(\omega) \otimes G(\omega) \quad (\text{C.29})$$

Parsevals Theorem Die Gesamt-Leistung ist im Zeit- wie im Frequenzraum die gleiche

$$\int |f(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int |F(\omega)|^2 d\omega \quad (\text{C.30})$$

Zeitliche Ableitungen

$$\frac{df(t)}{dt} \leftrightarrow i\omega F(\omega) \quad (\text{C.31})$$

Beispiel: Beugung am Doppelspalt

Als Beispiel betrachten wir die Fourier-Transformierte eines Doppelspalts, die gerade sein Beugungsbild beschreibt. Die Spalten haben eine Breite b und einem Mitten-Abstand d . Damit wird der Spalt beschrieben durch eine Faltung der Rechteck-Funktion mit zwei Delta-Funktionen im Abstand d

$$f(x) = \text{rect}_b(x) \otimes (\delta(x - d/2) + \delta(x + d/2)) \quad (\text{C.32})$$

Die Fourier-Transformierte der Rechteck-Funktion ist der sinc, die der delta-Funktionen eine Konstante. Die Verschiebung im Ort bewirkt allerdings eine Modulation im k -Raum. Aus der Summe der beiden Delta-Funktionen wird also

$$\mathcal{FT}\{\delta(x - d/2) + \delta(x + d/2)\} = e^{-ikd/2} + e^{+ikd/2} = 2 \cos(kd/2) \quad (\text{C.33})$$

Die Faltung mit der Rechteck-Funktion geht über in eine Multiplikation mit dem sinc. Zusammen erhalten wir somit

$$\mathcal{FT}\{f(x)\} = b \frac{\sin(kb/2)}{kb/2} 2 \cos(kd/2) = \frac{4}{k} \sin(kb/2) \cos(kd/2) \quad (\text{C.34})$$

Die Intensität in Richtung k ist dann das Betragsquadrat davon.

Literatur

Butz, Tilman (2011). *Fouriertransformation für Fußgänger*. Springer. ISBN: 9783834882950. DOI: [10.1007/978-3-8348-8295-0](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8295-0).

Literatur

- Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press. ISBN: 9780198769866.
- Butz, Tilman (2011). *Fouriertransformation für Fußgänger*. Springer. ISBN: 9783834882950. doi: [10.1007/978-3-8348-8295-0](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8295-0).
- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekülphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. ISBN: 9783486714890. doi: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. ISBN: 9783662490945. doi: [10.1007/978-3-662-49094-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49094-5).
 - (2018). *Atoms, molecules and photons. an introduction to atomic-, molecular- and quantum physics*. Third edition. Berlin: Springer. ISBN: 3662555212. doi: [10.1007/978-3-662-55523-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-55523-1).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2003). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer.
- Hertel, Ingolf V. und Claus-Peter Schulz (2010). *Atome, Moleküle und optische Physik*. Bd. 2. Berlin [u.a.]: Springer. doi: [10.1007/978-3-642-11973-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11973-6).
- Kuzmany, Hans (2009). *Solid-state spectroscopy. An introduction*. Second edition. Heidelberg: Springer.
- Lakowicz, Joseph R. (2010). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, NY: Springer. doi: [10.1007/978-0-387-46312-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4).
- Li, G. u. a. (2011). "Direct fit of experimental ro-vibrational intensities to the dipole moment function: Application to HCl". In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112.10, S. 1543–1550. ISSN: 0022-4073. doi: [10.1016/j.jqsrt.2011.03.014](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.03.014).
- Liu, Fuchao und Fan Yi (2014). "Lidar-measured atmospheric N2 vibrational-rotational Raman spectra and consequent temperature retrieval". In: *Opt. Express* 22.23, S. 27833–27844. doi: [10.1364/OE.22.027833](https://doi.org/10.1364/OE.22.027833).
- Maki, A., W. Quapp und S. Klee (1995). "Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands". In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 171.2, S. 420–434. ISSN: 0022-2852. doi: [10.1006/jmsp.1995.1130](https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.1130).
- McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. 2. ed. Sausalito, Calif.: Univ. Science Books, XIII, 690 S. ISBN: 9781891389504.
- Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783540260356. doi: [10.1007/978-3-540-47616-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-47616-0).
- Parson, William W. (2015). *Modern optical spectroscopy*. Springer. doi: [10.1007/978-3-662-46777-0](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46777-0).



- Particle Data Group (Aug. 2020). "Review of Particle Physics". In: *Progress of Theoretical and Experimental Physics* 2020.8. ISSN: 2050-3911. DOI: [10.1093/ptep/ptaa104](https://doi.org/10.1093/ptep/ptaa104).
- Segelstein, David J. (1981). "The complex refractive index of water". Masterarbeit. University of Missouri–Kansas City. URL: <http://hdl.handle.net/10355/11599>.
- Yariv, Amnon (1989). *Quantum electronics*. 3. ed. New York: Wiley. ISBN: 0471617717.