

# Molekülspektroskopie

Jonas Spinner  
26. Oktober 2021

Bitte nicht diese pdf weiterverbreiten,  
sondern den Link <https://www.jspinner.de>.  
Dort gibts die aktuelle Version!

Dies ist eine privat erstellte Zusammenfassung und richtet sich an einen Studenten, der das Thema bereits aus einer Einführungsvorlesung kennt. Übersichtlichkeit und Struktur sind mir besonders wichtig, deshalb schreibe ich in Stichpunkten. Ich kommentiere die Themen, die ich wichtig finde und zeige die Rechnungen, die ich lehrreich finde. Insbesondere versuche ich, Aussagen zu verallgemeinern und direkt zu formulieren, was sicherlich manchmal schief geht. Ich freue mich über Rückmeldungen!

Im Folgenden eine kleine Liste von Quellen, auf die ich beim Anfertigen dieser Zusammenfassung zurückgegriffen habe. Die Punkte sind nach abnehmender Relevanz geordnet.

- Einführungs-Vorlesung: Molekülspektroskopie 2020/21 (Schooss, Unterreiner)
- Silbey, Alberty, Bawendi - Physical Chemistry
- Haken, Wolf - Molekülphysik und Quantenchemie
- Atkins - Physical Chemistry

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1	Grundlagen	3
1.1.1	Einleitung	3
1.1.2	Elektromagnetische Strahlung	4
1.1.3	Spektroskopische Experimente	5
1.1.4	Strahlungsquellen und Detektoren in unterschiedlichen Energiebereichen	6
1.1.5	Lichtabsorption mit Einsteinkoeffizienten	6
1.1.6	Lichtabsorption quantenmechanisch	7
1.1.7	Linienformen	9
<b>2</b>	<b>Magnetische Resonanzspektroskopie</b>	<b>12</b>
2.1	Grundlagen	12
2.1.1	Motivation und Geschichte	12
2.1.2	Magnetische Momente	12
2.2	NMR-Formalismus	13
2.2.1	Relaxationsmechanismen	13
2.2.2	Bloch-Gleichungen	14
2.2.3	Chemische Verschiebung $\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \text{ ppm}$	15
2.2.4	Spin-Spin-Kopplungskonstanten	16
2.3	Experimente in Resonanzspektroskopie: NMR und ESR	18
2.3.1	NMR-Experiment	18
2.3.2	ESR-Experiment	19
<b>3</b>	<b>Spektroskopie der Atomkerne</b>	<b>21</b>
3.1	Grundlagen	21
3.1.1	Spektroskopische Methoden und Größenordnungen der Effekte	21
3.1.2	Beschreibung der Kernbewegung	22
3.1.3	Auswahlregeln	22
3.1.4	Linienintensitäten durch Boltzmann-Verteilung	23
3.2	Reine Rotations-Spektroskopie	24
3.2.1	Klassifikation von mehratomigen Molekülen über Hauptträgheitsmomente	24
3.2.2	Rotationen eines zweiatomigen Moleküls	24
3.2.3	Rotationen von mehratomigen Molekülen	25
3.2.4	Korrektoreffekte für 2-atomiges Molekül	26
3.2.5	Interpretation von reinen Rotationsspektren	27
3.2.6	Stark-Effekt: Aufspaltung der Energieniveaus im E-Feld	27
3.3	Rotations-Schwingungs-Spektroskopie	27
3.3.1	Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls	27
3.3.2	Schwingungen von mehratomigen Molekülen	28
3.3.3	Anharmonische Effekte für 2-atomiges Molekül	29
3.3.4	Interpretation von Schwingungs-Rotations-Spektren	29
3.4	Raman-Spektroskopie	30
3.4.1	Grundlagen	30
3.4.2	Beschreibung von Raman-Streuung	31
3.4.3	Klassifikation von Molekülen nach Raman-Aktivität	33
3.4.4	Interpretation von Raman-Spektren	33

<b>4</b>	<b>Elektronische Spektroskopie</b>	<b>34</b>
4.1	Elektronische Spektroskopie	34
4.1.1	Grundlagen	34
4.1.2	Elektronische Zustände	34
4.1.3	Schwingungsstruktur von Bandenspektren	36
4.1.4	Rotationsstruktur von Bandenspektren	37
4.1.5	Absorptionsmessung mit Lambert-Beerschem Gesetz	37
4.1.6	Abregungsprozesse	38
4.2	Weitere Themen	39
4.2.1	Photoelektronen-Spektroskopie	39
4.2.2	Nichtlineare Spektroskopie	39

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Grundlagen

#### 1.1.1 Einleitung

- Spektroskopie = Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie
  - Kann Spektroskopie auch mit Strahlung außer EM-Strahlung machen, zB mit Elektronen- oder Neutronenstrahlen
    - \* In der Molekülspektroskopie-Vorlesung geht es nur um EM-Strahlung
  - Kann auch spektroskopische Methoden(Methoden zur Untersuchung der Strahlung auf ihre Eigenschaften) als Spektroskopie bezeichnen
  - Mögliche Wechselwirkungstypen: Absorption, Emission, Streuung
  - Prototyp-Modell für Moleküle: Zwei-Niveau-System
  - Spezialfall Molekülspektroskopie: Untersuche Wechselwirkung von Strahlung mit Molekülen
    - \* Bei Moleküle sind außer elektronischen Übergängen auch Schwingungs- und Rotationsübergänge möglich  $\Rightarrow$  Bandenspektrum statt Linienspektrum
- Ziele von Spektroskopie
  - Zustände des Systems bestimmen(Messgröße: Spektrum)
  - Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen(Messgröße: Intensitäten)
  - Zeitlicher Verlauf von Besetzungen bestimmen(Messgröße: Lebensdauern)
- Messinstrumente für Spektroskopie
  - Elektromagnetische Felder(Standard)
  - Teilchen: Elektronen, Neutronen, größere Objekte(Atome, Ionen...)
- Kategorisierung von Spektroskopie-Methoden
  - Optische Spektroskopie
    - \* Aufbau des Experiments: Lichtquelle, Probe, Detektor
    - \* Nachteil: Probe muss gasförmig sein, da sonst kein Licht transmittieren kann
  - Resonanzspektroskopie
    - \* Idee: Material absorbiert Strahlung resonant(Strahlung hat passende Frequenz zur Anregung eines Übergangs)  $\Rightarrow$  Material hat andere Eigenschaften, die man nachweisen kann
    - \* Benötige hier Fouriertransformation, um von Zeitabhängigkeit(gemessen) zu Frequenzabhängigkeit(Information über Energieniveaus) zu wechseln
    - \* Anwendungen vor allem für niedrigfrequente Strahlungen(bzw niedrigfrequente Übergänge, da man ja Resonanz will)

## 1.1.2 Elektromagnetische Strahlung

### • Strahlungskinetik im Vakuum

- MWG im Vakuum:  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B}, \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \partial_t \vec{E}$
- Finde Wellengleichungen im Vakuum:  $\square \vec{f} = 0$  mit  $\square = (\frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta), F \in \{E, B\}$ 
  - \* Herleitung:  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{F}$  mit MWG berechnen
- Lösung der Wellengleichungen ist Superposition von ebenen Wellen  $\vec{F} = \vec{F}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \phi_0) = \text{Re}(\vec{F}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)))$ 
  - \* Konvention: Wähle Koordinatensystem mit  $\vec{k} \parallel \hat{e}_3$
  - \* In komplexer Notation ist  $\vec{F}_0 \in \mathbb{C}^3$  und enthält damit auch den Freiheitsgrad der Phasenverschiebung
  - \* Kurznotation: Re weglassen
  - \*  $\vec{F} \perp \vec{k}$  folgt aus  $\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = 0$
  - \*  $\vec{E} \perp \vec{B}, |\vec{E}_0| = c|\vec{B}_0|, \vec{E}/\vec{B}$  haben gleiche Phase folgt aus  $0 = \vec{\nabla} \times \vec{E} + \partial_t \vec{B} = (i\vec{k} \times \vec{E} - i\omega \vec{B})$
- Sekundäre Größen:  $\omega = 2\pi\nu, c = \lambda\nu, \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 
  - \*  $\tilde{\nu}$  ist Frequenz in Längeneinheiten

### • Polarisation von Wellen im Vakuum $\vec{F} = \begin{pmatrix} F_{1,0} e^{i\phi_1} \\ F_{2,0} e^{i\phi_2} \\ 0 \end{pmatrix}, F \in \{E, B\}$

- Mit  $\vec{k} \parallel \hat{e}_3$  und  $\vec{k} \perp \vec{F}$  ist  $F_{0,3} = 0$
- Linear polarisiertes Licht hat  $\phi_1 = \phi_2$ 
  - \* Anschaulich: Für beliebiges  $F_{1,0}, F_{2,0}$  bewegt sich  $\vec{F}$  in einer Ebene
  - \* Grund:  $F_1, F_2$  haben Maxima an derselben Position
- Zirkular polarisiertes Licht hat  $\phi_1 = \phi_2 \pm \frac{\pi}{2}$ 
  - \* Anschaulich: Für beliebiges  $F_{1,0}, F_{2,0}$  dreht sich  $\vec{F}$  mit konstanter Winkelgeschwindigkeit
  - \* Grund: Wenn  $F_1/F_2$  maximal ist, ist  $F_2 = 0/F_1 = 0$
  - \* Unterschied zwischen  $\pm$ : Linksdrehende oder rechtsdrehende Welle
- Elliptisch polarisiertes Licht: Alle anderen Beziehungen zwischen  $\phi_1$  und  $\phi_2$

### • EM-Strahlung ist quantisiert in Energiequanten(Photonen) $E = h\nu$

- Vergleiche  $E = h\nu$  mit Dispersionsrelation für masselose Teilchen  $E = cp \Rightarrow$  Photonen haben Impuls  $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ 
  - \* Kann auch andere Teilchen in dieses Bild zwingen und ihnen über ihren Impuls eine Wellenlänge zuweisen
- Unschärferelationen  $\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta E \Delta t \approx \hbar$

### • Strahlungskinetik im homogenen Medium

- Idee: Beschreibe Abweichung vom Vakuum durch Koeffizienten  $\epsilon_r, \mu_r \in \mathbb{C}$  mit  $\epsilon_r = \mu_r = 1$  im Vakuum
- Basisgrößen  $\lambda, \nu$  in Materie
  - \*  $\nu$  ändert sich nicht in Materie, da es sonst an Grenzflächen keine Energieerhaltung gäbe
  - \*  $\lambda$  bzw  $c$  ändert sich in Materie, beschrieben durch Brechungsindex  $n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$  mit  $c_0 = \frac{c}{n}$ 
    - Kann  $\vec{k} = n\vec{k}_{\text{vac}}$  schreiben und mit  $\vec{k}_{\text{vac}}$  rechnen wie im Vakuum
    - $\text{Re} n \neq 0 \Rightarrow$  Brechung von Licht an der Oberfläche des Mediums wegen  $c \neq c_0$
    - $\text{Im} n \neq 0 \Rightarrow$  Absorption(exponentieller Abfall) von Licht im Medium wegen zusätzlichem Term  $e^{-\text{Im} n \vec{k}_{\text{vac}} \vec{r}}$  in  $\vec{F}$
- Felder in Materie beschrieben durch Materialgleichungen  $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$  und  $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$

- Strahlungsdynamik

- Energiedichte  $\rho := \frac{E}{V} = \frac{1}{2} (\vec{E} \vec{D} + \vec{B} \vec{H})$  des Strahlungsfelds
  - \* Finde im Vakuum  $\rho = \epsilon_0 \vec{E}^2$  und  $\langle \rho \rangle_t = \frac{1}{2} \epsilon_0 \vec{E}_0^2$
- Intensität  $I := \frac{P}{A} = \rho v$ 
  - \* Anschaulich: Auf der Fläche  $A$  abgegebene Strahlungsleistung  $P$
  - \* Finde im Vakuum  $\langle I \rangle_t = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \vec{E}_0^2$
- Poynting-Vektor  $\vec{S} := \vec{E} \times \vec{H}$ 
  - \* Finde im Vakuum  $|\vec{S}| = I, \vec{S} \parallel \vec{k}$
  - \* Interpretation: Poynting-Vektor ist Vektor der Intensität
- Spektrale Größen  $A_\nu = \frac{\partial A}{\partial \nu}$  bzw  $A = \int d\nu A_\nu$ 
  - \* Anschaulich: Beschreiben Frequenzabhängigkeit der Größe

- Schwarzkörperstrahlung

- Plancksches Strahlungsgesetz  $\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1}$ 
  - \* Achtung: Nur  $\rho = \int d\nu \rho_\nu$  ist physikalische Größe  $\Rightarrow$  Finde Strahlungsgesetz in Wellenlängen  $\rho_\lambda$  aus  $\rho = \int_{\mathbb{R}^+} d\nu \rho_\nu = \int_{\mathbb{R}^+} d\lambda \rho_\lambda$
- Stefan-Boltzmann-Gesetz  $P = IA = \sigma AT^4$  aus  $I = \int dI_\nu = \sigma T^4$ 
  - \* Finde  $I_\nu = \frac{c\rho_\nu}{4}$  aus  $dI_\nu = \frac{1}{4\pi} c\rho_\nu \cos \theta d\Omega$ 
    - Begründung für  $dI_\nu = \frac{1}{4\pi} c\rho_\nu \cos \theta d\Omega$ : Betrachte nur parallel zur  $z$ -Achse emittierte Strahlung

### 1.1.3 Spektroskopische Experimente

- Spektroskopie in Frequenzdomäne

- Frequenzdomäne: Variiere Frequenz des eingestrahnten Lichts
- Idee: Lasse Licht durch die Probe transmittieren und messe dahinter, was übrig bleibt
- Typischer Frequenzbereich: UV, sichtbar, IR
- Kann außerdem andere Effekte beobachten (zB Emission, Rayleigh-Streuung, Raman-Streuung)

- Spektroskopie in Zeitdomäne

- Zeitdomäne: Variiere zeitlichen Verlauf des eingestrahnten Lichtpulses
- Messe zeitlichen Verlauf des auslaufenden Lichtpulses und bestimme daraus Eigenschaften der Probe
  - \* Bilde Fouriertransformierte des Intensität(Zeitverschiebung)-Verlaufs  $\Rightarrow$  Bessere Darstellung der Information
- Bsp: Puls-NMR

- Spektroskopie in Längendomäne

- Längendomäne: Variiere eine Länge im Versuchsaufbau und bekomme dadurch andere Ergebnisse
- Aufbau: Michelson-Interferometer  $\Rightarrow$  Bei bestimmten Längen gibts konstruktive Interferenz
  - \* Bilde Fouriertransformierte des Intensität(Längenverschiebung)-Verlaufs
- Bsp: FR-IT

### 1.1.4 Strahlungsquellen und Detektoren in unterschiedlichen Energiebereichen

- Radiofrequenz-Bereich
  - Antennen(Hertzscher Dipol) oder Spulen als Quelle und Detektor
- Mikrowellen-Bereich
  - Klystron als Quelle: Verstärke Mikrowellen-Signal durch Umwandlung in eine stehende Welle von Elektronen und zurück(geschickt wegen  $\lambda \sim 1 \text{ m}$ )
  - Thermische Detektoren
    - \* Golay-Zelle: Druck- und Temperaturanstieg durch Absorption  $\Rightarrow$  Membran verformt sich  $\Rightarrow$  Kann optisch detektiert werden
    - \* Bolometer: Temperaturanstieg durch Absorption  $\Rightarrow$  Messbare Widerstandsänderung im Absorber(muss auf  $< 100 \text{ K}$  kühlen)
    - \* Thermosäule: Thermoelement wandelt Strahlungsenergie in elektrische Spannung um  $\Rightarrow$  Kann Spannung messen
- Infrarot-Bereich
  - Beheizte Chemikalien als Quelle(Nernst-Stift  $ZrO_2/Y_2O_3$ , Globar  $SiC$ )
  - Verwende thermische Detektoren
- Sichtbarer- und UV-Bereich
  - Typische optische Quellen: Laser, Edelgas-Lampen, Gasentladung
  - Typische optische Detektoren: Photomultiplier, Photodioden
- Röntgen-Bereich
  - Typische Hochenergie-Quellen: Röntgenröhre, Isotope, Synchrotron, FEL
  - Typische Hochenergie-Detektoren: Photomultiplier, Szintillatoren, Zählrohre
- Verwendung von dispersiven Elementen(Gitter, Interferometer)
  - Idee: Zerlege EM-Strahlung durch Beugung an Objekten mit der passenden Wellenlänge in Komponenten mit unterschiedlicher Frequenz
  - Gitter: Von Mikrowellen  $\lambda \sim 1 \text{ m}$  bis Röntgenstrahlung  $\lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$
  - Interferometer: Von Mikrowellen  $\lambda \sim 1 \text{ m}$  bis sichtbarem Bereich  $\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$

### 1.1.5 Lichtabsorption mit Einsteinkoeffizienten

- Anschaulich: Phänomenologische Beschreibung von Absorption und Emission im 2-Niveau-System
  - Liefert keine mikroskopische Erklärung(dafür braucht man QM)
  - Hier nur für 2-Niveau-System, ist aber prinzipiell erweiterbar
- Rechnung
  - Einsteinkoeffizienten  $B_{10}, B_{01}, A_{10}$  sind phänomenologische Koeffizienten für Übergänge zwischen 0(Grundzustand) und 1(angeregter Zustand)
    - \*  $B_{01}/B_{10}$ : Stimulierte Prozesse(Absorption/stimulierte Emission)
    - \*  $A_{10}$ : Spontane Prozesse(spontane Emission)
    - \* Achtung: Vorlesung verwendet Konvention, in der der erste Index für den Endzustand und der zweite Index für den Anfangszustand ist
- 1. Ratengleichung  $\partial_t N_0 = + (B_{10}\rho_\nu + A_{10}) N_1 - (B_{01}\rho_\nu) N_0 = -\partial_t N_1$ 
  - $\partial_t(N_0 + N_1) = 0$  wegen Teilchenzahlerhaltung
  - Spontane Prozesse:  $\propto N_i$

- Stimulierte Prozesse:  $\propto \rho_\nu N_i$ , da WW mit Strahlungsfeld nötig ist, erwarte Abhängigkeit von  $\nu$
- 2. Im TD-GG  $\partial_t N_0 = 0 \Rightarrow$  Umstellen liefert  $\rho_\nu = \frac{A_{10}}{B_{01} \frac{N_0}{N_1} - B_{10}}$
- 3. Im TD-GG und nicht-relativistischen Grenzfall gilt Stefan-Boltzmann-Gesetz  $\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$ 
  - Berücksichtige Entartung der Zustände durch statistische Gewichte  $g_i$
- 4. Vergleich mit Planckschem Strahlungsgesetz liefert  $B_{10} = \frac{g_0}{g_1} B_{01}$ ,  $A_{10} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{10}$

#### • Interpretation

- Induzierte Emission ohne Besetzungsinversion nur wichtig, wenn  $\frac{h\nu}{k_B T} \sim 1$ 
  - \* Bei Raumtemperatur nur dominant im Mikrowellen- und Radiofrequenzbereich (und bei niedrigeren Frequenzen)
- Strahlungsfeld ausschalten bei System im Gleichgewicht  $\Rightarrow N_1 = N_1(0) e^{-A_{10} t}$ 
  - \* Folgt mit  $\rho_\nu = 0$  aus der Rategleichung  $\partial_t N_1 = -N_1 A_{10}$
  - \* Anschaulich:  $\tau = \frac{1}{A_{10}}$  ist Lebensdauer des angeregten Zustands ohne WW mit dem Strahlungsfeld

#### • Spektrale Einsteinkoeffizienten $X_\nu$ mit $X = \int d\nu X_\nu$ aus $X \in \{A_{10}, B_{01}, B_{10}\}$

- Prozesse haben nicht-triviale Linienform  $\Rightarrow$  Größen zur Beschreibung der Prozesse müssen von der Linienform abhängen

### 1.1.6 Lichtabsorption quantenmechanisch

#### • Motivation: Klassische Erwartung für WW EM-Strahlung/Molekül

- Äußeres EM-Feld wechselwirkt mit EM-Feldern im Molekül durch deren Ladungs- und Stromverteilung (bzw. Multipolmomente)
- Bsp: Rotierendes/schwingendes Molekül mit permanentem Dipolmoment, Bewegung von Elektronen relativ zum Kern, permanentes magnetisches Kernmoment

#### • Grundlagen und Annahmen

- Ansatz: WW mit Strahlungsfeld induziert Überlagerung von Zuständen  $\Rightarrow$  Zeitabhängiges Problem
  - \* Anschaulich: WW-Hamiltonian ermöglicht Übergänge zwischen Zuständen bzw. Überlagerung von Zuständen
- Näherung: Wechselwirkung nur durch elektrisches Dipolmoment  $\Rightarrow V = -\vec{\mu} \vec{E}$ 
  - \* Exakte Rechnung liefert auch höhere elektrische Multipolmomente oder magnetische Multipolmomente
  - \* Berechtigt: Höhere Wechselwirkungsoperatoren sind mit Potenzen von  $\alpha$  unterdrückt
  - \* Achtung: Dipolmoment ist keine Konstante, sondern ortsabhängig
- Näherung:  $\vec{E}$ -Feld ist im Bereich eines Moleküls konstant  $\Rightarrow \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ 
  - \* Näherung für Röntgenstrahlung nicht mehr berechtigt: Molekülausdehnung ist  $\mathcal{O}(1 \text{ nm})$
  - \* Optional: Kann  $\vec{E} \parallel \vec{k}$  wählen  $\Rightarrow$  Problem vereinfacht sich

#### • Allgemeine Rechnung für $n$ -Niveau-System

- Entwickle Lösungen des gestörten Systems in Lösungen des ungestörten Systems mit Entwicklungskoeffizienten  $a_i(t)$ 
  - Habe Basis ( $n$  Elemente) von ungestörten Wellenfunktionen  $|i, t\rangle$  mit trivialer Zeitabhängigkeit und Energien  $E_n$
  - Aufgabe: Entwicklungskoeffizienten  $a_i(t)$  bestimmen
- Ansatz in Schrödingergleichung einsetzen  $\Rightarrow i\hbar \partial_t a_j = \sum_i \langle j, t | V | i, t \rangle = \sum_i \langle i | V | j \rangle e^{-i\omega_{ij} t}$  mit  $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$
- Für  $V = -\vec{\mu} \vec{E}$  gilt  $\langle i | V | i \rangle = 0$ , da  $V$  ungerade unter  $\mathcal{P}$  ist  $\Rightarrow i\hbar \partial_t a_j = \sum_{i \neq j} \langle i | V | j \rangle e^{-i\omega_{ij} t}$



4. Übergangsdipolmoment  $\vec{M}_{ij} = \langle i | \vec{\mu} | j \rangle$  definieren  $\Rightarrow i\hbar \partial_t a_j = -\vec{E}_0 \cos(\omega t) \sum_{j \neq i} \vec{M}_{ij} e^{-i\omega_{ij}t}$

- CGS-Einheit für Übergangsdipolmoment ist Debye  $1 \text{ D} = 3.335 \, 64 \times 10^{-30} \text{ Cm}$
- Kann Übergangsdipolmoment für Molekül in Kasten-Modell berechnen

5. LGS lösen  $\Rightarrow$  Finde Zeitabhängigkeit der  $a_i(t)$

• Exakte Lösung des LGS für 2-Niveau-System  $\Rightarrow$  Rabi-Oszillationen

- Rotating wave approximation:  $e^{\pm i(\omega_{10}+\omega)t} \rightarrow \langle e^{\pm i(\omega_{10}+\omega)t} \rangle_t = 0$

\* Anschaulich: Für interessante Prozesse (Absorption/Emission) ist  $\omega_{10} \approx \omega \Rightarrow e^{\pm i(\omega_{10}+\omega)t}$  oszilliert viel schneller als  $e^{\pm i(\omega_{10}-\omega)t}$  und kann in guter Näherung durch seinen zeitlichen Mittelwert(o) ersetzt werden

- Kann gekoppelte DGL analytisch lösen  $\Rightarrow a_0 = \left( \cos \frac{\Omega t}{2} - i \frac{\Delta}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \right) e^{\frac{i\Delta t}{2}}$ ,  $a_1 = i \frac{\omega_R}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} e^{-\frac{i\Delta t}{2}}$

\* Verwende sinnvolle Anfangsbedingungen  $a_0(0) = 1, a_1(0) = 0$

\* Größen:  $\Delta = \omega - \omega_{10}, \omega_R = \frac{\vec{M}_{10} \vec{E}_0}{\hbar}, \Omega = \sqrt{\omega_R^2 + \Delta^2}$

\* Wahrscheinlichkeit für angeregten Zustand  $P_1 = |a_1|^2 = \frac{\omega_R^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2}$

\* Resonanzfall  $\omega = \omega_{10} \Rightarrow P_1 = \sin^2 \frac{\omega_R t}{2}$

- Achtung: Habe kohärente Anregung angenommen  $\Rightarrow$  In Realität meistens nicht der Fall

\* Zerfallsprozesse (spontane Emission, Kollisionen etc) brechen Kohärenz und dämpfen deshalb Rabi-Oszillationen

\* Kann Rabi-Oszillationen nur beobachten, wenn  $\omega_R \gg \omega_{\text{relax}}$  mit der Relaxationsfrequenz  $\omega_{\text{relax}}$  des Systems

• Anschaulich: Das System braucht sehr lange um zu relaxieren bzw die Dämpfung durch Zerfallsprozesse ist sehr schwach

\* Praktisch: Rabi-Oszillationen nur möglich für hohe Intensitäten (zB Laserspektroskopie, NMR/ESR)

• Schwache Anregung für 2-Niveau-System

- Idee: Verwende Rotating wave approximation und  $a_0 \approx 1$

$$1. a_1(t) = \int_0^t d\tau \partial_\tau a_1 = \frac{i\omega_R}{2} \int_0^t d\tau e^{-i(\omega-\omega_{10})\tau} a_0 \approx \frac{i\omega_R}{2} \int_0^t d\tau e^{-i(\omega-\omega_{10})\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\omega_R}{\omega-\omega_{10}} (e^{-i(\omega-\omega_{10})t} - 1)$$

$$2. P_1 = |a_1|^2 = \frac{\omega_R^2}{(\omega-\omega_{10})^2} \sin^2 \frac{(\omega-\omega_{10})t}{2} = \frac{\vec{M}_{10}^2 \vec{E}_0^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{(\omega-\omega_{10})t}{2}}{(\omega-\omega_{10})^2}$$

$$3. P_1 \text{ ist frequenzabhängig} \Rightarrow \text{Muss noch über } \nu \text{ bzw } \omega \text{ integrieren: } P_1 = \frac{2\vec{M}_{10}^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \int d\omega \rho_\nu(\omega) \frac{\sin^2 \frac{(\omega-\omega_{10})t}{2}}{(\omega-\omega_{10})^2}$$

- Begründung: Für kurze Störung  $\Delta t \ll 1$  ist  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \neq 0$  und damit keine scharfe Frequenz  $\omega$  möglich

- Benutze  $\langle \rho \rangle_t = \frac{1}{2} \epsilon_0 \vec{E}_0^2 = \int d\nu \rho_\nu \Rightarrow \vec{E}_0^2 = \frac{2}{\epsilon_0} \int d\omega \rho_\nu(\omega)$  und schreibe den frequenzabhängigen Teil von  $P_1$  mit ins  $\nu$ -Integral

$$4. \text{ Berechne Integral und finde } \partial_t P_1 = \frac{\vec{M}_{10}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \rho_\nu(\omega_{10})$$

-  $\rho_\nu(\omega)$  ist ungefähr konstant in der Nähe von  $\omega_{10} \Rightarrow$  Verwende  $\rho_\nu(\omega) \approx \rho_\nu(\omega_{10})$

- Verwende  $\int_{\mathbb{R}} dx \frac{\sin^2 \frac{xt}{2}}{x^2} = \frac{\pi t}{2} \Rightarrow P_1 = \frac{\vec{M}_{10}^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho_\nu(\omega_{10}) \pi t$

- Verwende  $\rho_\nu(\nu) = 2\pi \rho_\nu(\omega)$

- Argumentation funktioniert genauso für  $n$ -Niveau-System, da Übergänge zwischen schwach besetzten Zuständen vernachlässigbar sind  $\Rightarrow P_n = \frac{\vec{M}_{n0}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \rho_\nu(\nu_{n0})$

\* Kann mehrere Zustände gleichzeitig anregen und damit Bandenspektren beschreiben

• Grund:  $\rho_\nu(\omega) \neq 0$  für mehrere Zustände gleichzeitig

- Kohärenz ist hier egal, da man nur schwache Anregungen betrachtet

• Vergleich: Ergebnis für schwache Störung vs Einsteinkoeffizienten  $\Rightarrow B_{10} = \frac{\vec{M}_{10}^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$

- Erwartung von Einsteinkoeffizienten:  $\partial_t N_1 = B_{10} \rho_\nu(\nu_{10}) N_0 \approx B_{10} \rho_\nu(\nu_{10}) N \Rightarrow \partial_t \frac{N_1}{N} = \partial_t P_1 = B_{10} \rho_\nu(\nu_{10})$

- \* Schwache Anregung  $\Rightarrow N_0 \approx N = N_0 + N_1$
- Vergleich mit  $\partial_t P_1 = \frac{\vec{M}_{10}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \Rightarrow B_{10} = \frac{\vec{M}_{10}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2}$
- Zusätzlicher Korrekturfaktor für  $B_{10}$ , da bei Einsteinkoeffizienten nur Licht entlang der z-Richtung absorbiert wird
- Kann mit  $B_{10}$  auch die anderen Einstein-Koeffizienten berechnen
- Lambert-Beersches Gesetz  $dI = -\epsilon n_0 I dx \Rightarrow I = I_0 e^{-\epsilon n_0 l}$ 
  - Anschaulich: Erwarte, dass Intensität in homogenem Medium proportional zur Intensität ist und linear abnimmt
  - Bedingungen formal
    - \* Homogene Verteilung der absorbierenden Substanz
    - \* Niedrige Konzentration  $c_{\text{mol}} < 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
    - \* Vernachlässigbare Emission, Interferenzeffekte, Strahlungskopplung, Nahfeldeffekte
  - Größen: Absorptionskoeffizient  $\epsilon$ , Teilchendichte  $n_0 = \frac{N}{V}$
  - Formulierung mit molaren Größen  $I = I_0 e^{-\epsilon_{\text{mol},e} c_{\text{mol}} l} = I_0 10^{-\epsilon_{\text{mol},10} c_{\text{mol}} l}$ 
    - \* Molare Konzentration  $c_{\text{mol}} = \frac{n}{V}$  (Lösung mit  $c_{\text{mol}}$  (in mol/l) heißt  $c_{\text{mol}}$ -molar)
    - \* Literatur verwendet  $e$ -Konvention und 10-Konvention
  - Extinktion/Optische Dichte  $E = \log \frac{I_0}{I} > 0$
- Zusammenhang Lambert-Beersches Gesetz/Einstein-Koeffizienten  $(B_{10})_\nu = \frac{c}{h\nu} \frac{\epsilon_{\text{mol}}}{N_A}$ 
  - Feeling: Messe Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\text{mol}}$  und bestimme daraus die Einsteinkoeffizienten
  - Herleitung:  $dI = -\epsilon I n_0 dx = -\frac{h\nu}{A} (-\partial_t n_0) dV = -h\nu (-\partial_t n_0) dx = -h\nu n_0 \rho_\nu (B_{10})_\nu dx$ 
    - \* Vernachlässige spontane Emission, da sie in alle Richtungen gleich wahrscheinlich ist  $\Rightarrow$  Nur kleiner Beitrag in Detektorrichtung
    - \* Anschaulich: Absorption entzieht dem Strahlungsfeld Energie  $h\nu$  und wird gewichtet mit Änderungsrate  $-\partial_t n_0$
    - \*  $dV = A dx$  für durchquertes Volumen während Bewegung entlang einer Richtung
    - \* Setze Ratengleichung  $-\partial_t n_0 = n_0 \rho_\nu (B_{10})_\nu$  ein und verwende  $\rho_\nu = \frac{I}{c}$
    - \* Vergleiche Ergebnis mit  $dI = -\epsilon I n_0 dx$ , verwende  $\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{mol}}}{N_A}$

### 1.1.7 Linienformen

- Problem: Übergänge sind nicht unendlich scharf
  - Formal: Energie-Zeit-Unschärferelation erlaubt keine Übergänge mit diskreter Energie bzw Frequenz
  - Lösung: Muss Linienformen berücksichtigen
    - \* Linienform von EM-Strahlung - Welche Frequenzen stehen zur Verfügung?
    - \* Linienform eines Prozesses (Absorption, Emission etc) - Welche Frequenzen nehmen am Prozess teil?
      - Arbeite mit spektralen (frequenzabhängigen) Größen, um Linienform des Prozesses zu berücksichtigen
    - \* Linienform ist nur unter dem Integral definiert  $\Rightarrow g(\nu - \nu_{10}) = 2\pi g(\omega - \omega_{10})$
  - Gesamt-Linienform folgt durch Faltung der einzelnen Linienformen
    - \* Begründung(?): Im Zeitraum kann man Linienformen multiplizieren  $\Rightarrow$  Im Frequenzraum muss man falten
- Homogene vs inhomogene Linienformen
  - Homogene Linienformen: Jedes Molekül hat dieselbe Linienform
    - \* Bsp: Lebensdauer verbreiterung, Druckverbreiterung
  - Inhomogene Linienformen: Jedes Molekül hat eine andere Linienform

- \* Bsp: Dopplerverbreiterung(jedes Molekül hat andere Geschwindigkeit), WW mit Umgebung(jedes Molekül hat andere Umgebung)

- Frequenz- und Wellenlängenraum

- Linienformen sind unter dem Integral definiert  $\Rightarrow$  Muss Jacobi-Determinante bei Variablenwechsel berücksichtigen
- Kann für Lorentz-Profil Wellenlängen-Verbreiterung in Frequenz-Verbreiterung umrechnen und umgekehrt

- \* Definiere mit Randfrequenzen  $\lambda_1, \lambda_2$ :  $\nu_0 = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$ ,  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$

- \*  $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 = \frac{c}{\nu_0 - \Delta\nu/2} - \frac{c}{\nu_0 + \Delta\nu/2} = c \frac{\Delta\nu}{\nu_0^2 - (\Delta\nu/2)^2} \approx c \frac{\Delta\nu}{\nu_0^2} = \lambda_0 \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$  für  $\Delta\nu \ll \nu_0$

- Lebensdauer verbreiterung - Lorentz-Profil  $g_L(\Delta\nu) = \frac{\gamma}{(\gamma/2)^2 + (2\pi)^2(\Delta\nu)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_{1/2}/2}{(\Delta\nu_{1/2}/2)^2 + (\Delta\nu)^2}$

- Modell: Zustand im Strahlungsfeld zerfällt durch spontane Emission

1. Übergangsdipolmoment berechnen  $\vec{M}(t) = 2a_0 a_1 \vec{M}_{10} \cos(\omega_{10} t) = \vec{M}_{10} e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos(\omega_{10} t)$

- Einfaches Modell:  $a_0 \approx 1$ ,  $a_1 = e^{-\frac{\gamma t}{2}}$

- Störung wird bei  $t = 0$  eingeschaltet  $\Rightarrow$  Brauche eigentlich  $\vec{M}(t) = \vec{M}_{10} e^{-\frac{\gamma t}{2}} \cos(\omega_{10} t) \Theta(t)$

2. Fouriertransformierte  $\vec{F}(\omega) = \int dt \vec{M}(t) e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} \vec{M}_{10} \left( \frac{1}{\gamma/2 + i(\omega - \omega_{10})} + \frac{1}{\gamma/2 + i(\omega + \omega_{10})} \right) \approx \frac{1}{2} \vec{M}_{10} \frac{1}{\gamma/2 + i(\omega - \omega_{10})}$

- Integral ist e-Funktion  $\Rightarrow$  Einfach

- Vernachlässige Term mit  $\omega + \omega_{10}$ , da nur interessante Prozesse  $\omega \approx \omega_{10}$  betrachtet werden

3. Intensität ist Betragsquadrat der Fouriertransformierten  $I = |F(\omega)|^2 \approx \frac{1}{4} |\vec{M}_{10}|^2 \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_{10})^2}$

4. Linienformfunktion ist proportional zur Intensität und auf 1 normiert  $\Rightarrow$  Finde Lorentz-Profil  $g_L(\omega - \omega_{10}) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_{10})^2}$

- Ansatz  $g_L(\omega) = \frac{\alpha}{(\gamma/2)^2 + \omega^2}$  führt mit  $\int_{\mathbb{R}} d\omega g_L(\omega) = 1$  auf  $\alpha = \frac{\gamma}{2\pi}$

- Lorentz-Profil für Frequenzen:  $g_L(\nu - \nu_{10}) = \frac{\gamma}{(\gamma/2)^2 + (2\pi)^2(\nu - \nu_{10})^2}$

- FWHM  $\Delta\nu_{1/2} = \frac{\gamma}{2\pi}$

- \* Herleitung: Maximum  $g_L(0) = \frac{4}{\gamma}$ , will  $g_L(\Delta\nu_{1/2}/2) = \frac{2}{\gamma}$

- \* Maximale Unschärfe nach Energie-Zeit-Unschärferelation:  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$  erfüllt durch  $\Delta t = \tau = \frac{1}{\gamma}$ ,  $\Delta E = \hbar \Delta\nu_{1/2} = \hbar \gamma$

- Druckverbreiterung - Lorentz-Profil  $g_p(\Delta\nu) = \frac{\gamma_p}{(\gamma_p/2)^2 + (2\pi)^2(\Delta\nu)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_{1/2}^p/2}{(\Delta\nu_{1/2}^p/2)^2 + (\Delta\nu)^2}$ ,  $\gamma_p \propto p$

- Anschaulich: Stöße mit anderen Molekülen  $\Rightarrow$  Effektive Lebensdauer verkürzt sich

- \* Rechnung ist kompliziert, da sie von der Art WW der Moleküle untereinander abhängt  $\Rightarrow$  Hier nur phänomenologische Modelle

- Inelastische Stöße phänomenologisch:  $\gamma_p \propto p$

- \* Anschaulich: Anregungsenergie wird ganz oder teilweise auf Stoßpartner übertragen  $\Rightarrow$  Molekül wird abgeregt

- \* Erwarte  $\gamma_p \propto Z \propto N \propto p$  mit der Anzahl Stöße  $Z$

- \* Selber Prozess wie bei Lebensdauer verbreiterung  $\Rightarrow$  Erwarte auch ein Lorentz-Profil

- Elastische Stöße phänomenologisch:  $\gamma_p \propto p$

- \* Anschaulich: Stoß führt zu Phasensprung  $\Rightarrow$  Emittierte Strahlung hat Phasensprünge

- \* Kann Fouriertransformierte der emittierten Strahlung mit Phasensprüngen berechnen  $\Rightarrow$  Finde Lorentzprofil mit  $\gamma_p \propto p$

- \* Erwarte  $\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \propto N \propto P$  mit Teilchenzahl  $N$  und Druck  $P$

- Dopplerverbreiterung - Gauss-Profil

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0} \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) = \frac{2\sqrt{\log 2}}{\Delta\nu_{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{2\sqrt{\log 2}}{\Delta\nu_{1/2}}\right)^2 (\Delta\nu)^2\right)$$

1. Im TD-GG sind Molekülgeschwindigkeiten MB-verteilt  $p(v)dv = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$ 
  - Bei Raumtemperatur ist Energie die kinetische Energie  $\Rightarrow p(v) = \alpha e^{-\frac{E}{k_B T}} = \alpha \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$  mit  $E = \frac{1}{2}mv^2$  für eindimensionales Problem  $v$
  - Bestimme Normierungsfaktor  $\alpha$  mit  $\int_{\mathbb{R}} dv p(v) = 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$
2. Variablenwechsel zu Frequenzen  $\nu = \nu_0(1 - \frac{v}{c})$ 
  - Unterscheide echte Frequenz  $\nu_0$  und Doppler-verschobene Frequenz  $\nu = \nu_0(1 - \frac{v}{c})$
  - Benötige nur eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung, da nur die Geschwindigkeitskomponente entlang der Emissionsrichtung betrachtet wird
  - Variablensubstitution  $\nu = \nu_0(1 - \frac{v}{c})$  bzw  $v = c\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0}$  mit  $dv = -c\frac{d\nu}{\nu_0}$ :  
 $\int_{-\infty}^{\infty} dv p(v) = \int_{\infty}^{-\infty} d\nu p(\nu) \left(-\frac{c}{\nu_0}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu g_D(\nu - \nu_0)$
  - FWHM  $\Delta\nu_{1/2} = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T \log 2}{mc^2}}$ 
    - \* Herleitung:  $\frac{1}{2} = \exp\left(-\frac{mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\Delta\nu_{1/2}/2}{\nu_0}\right)^2\right)$
    - \* Natürlichere Definition:  $\Delta\nu_e = \frac{1}{2\sqrt{\log 2}} \Delta\nu_{1/2} = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \Rightarrow g_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta\nu_e^2}} \exp\left(-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_e}\right)^2\right)$
- Gesamt-Linienform
  - Weitere Verbreiterungsmechanismen möglich: Sättigungsverbreiterung(hohe Anregungsintensitäten), Flugzeit-Verbreiterung(kurze Aufenthaltsdauer im Laserstrahl)
  - Muss alle Verbreiterungstypen berücksichtigen durch Faltung
    - \* 2 Lorentz-Profil(zB Lebensdauererbreiterung, Stoßverbreiterung) berücksichtigen durch Addition der einzelnen Zerfallskonstanten  $\gamma_{\text{eff}} = \gamma + \gamma_p = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}}$ 
      - Faltung von 2 Lorentz-Profilen mit  $\gamma_1, \gamma_2$  liefert Lorentz-Profil mit  $\gamma_1 + \gamma_2$ (Mathematica)
    - \* 2 Gauß-Profil(zB Laser-Profil, Doppler-Verbreiterung) berücksichtigung durch  $(\Delta\nu_{1/2}^{\text{eff}})^2 = (\Delta\nu_{1/2}^A)^2 + (\Delta\nu_{1/2}^B)^2$ (Mathematica)
    - \* Dopplerverbreiterung und Lorentzverbreiterung berücksichtigen  $\Rightarrow$  Voigt-Profil  $g_V(\nu) = \int_{\mathbb{R}} d\rho g_L(\nu - \rho) g_D(\rho)$
  - Dominanter Prozess
    - \* Dominant je nach Bedingungen: Druckverbreiterung oder Dopplerverbreiterung
      - Können beide durch experimentelle Maßnahmen verringert werden(geringer Druck bzw geringe Temperatur)
    - \* Natürliche Linienbreite oft vernachlässigbar
    - \* Linienverbreiterung in Flüssigkeiten
      - Strahlungslose Übergänge in Flüssigkeit mit hoher Dichte  $\Rightarrow$  Starke Stoßverbreiterung
      - Starke inhomogene intermolekulare WW  $\Rightarrow$  Starke inhomogene Verbreiterung

# Kapitel 2

## Magnetische Resonanzspektroskopie

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Motivation und Geschichte

- Motivation für Resonanzspektroskopie
  - Ziel der Vorlesung: NMR-Spektrum (Peaks, Aufspaltungen etc) verstehen
    - \* Nicht Teil der Vorlesung: Vom NMR-Spektrum auf die Molekülstruktur schließen
- Geschichte der Kernresonanztomographie (NMR)
  - Bloch 1946/Purcell 1952: Erfindung der NMR
  - Varian 1952: Erstes CW-NMR
  - Ernst 1960: Erstes Puls-NMR
  - Laukin, Holz (Bruker) 1965: Erstes kommerziell erhältliches Puls-NMR
  - Wüthrich 1970: 2D-NMR
  - Lauterbach, Mansfield 1970: NMR-Tomographie
    - \* Tomographie: Verfahren, das innere räumliche Strukturen ermittelt und durch Schnittbilder darstellt
    - \* Vorteil gegenüber anderen Tomographie-Verfahren (zB Röntgen): Keine ionisierende Strahlung
    - \* Idee: Unterschiedlicher Wassergehalt (Protonengehalt) in Organen  $\Rightarrow$  Kann Organe unterscheiden
    - \* Tomographie-Idee: Verwende inhomogenes Magnetfeld  $\Rightarrow$  Resonanzfrequenzen sind positionsabhängig
- Geschichte der Elektronresonanztomographie (ESR/EPR)
  - Sawoiski 1944/Bleaney 1949: Erfindung der ESR

#### 2.1.2 Magnetische Momente

- Magnetisches Moment eines Drehimpulses  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ 
  - Definiert als Abkürzung im Zeeman-Term  $H_Z = -\vec{\mu} \vec{B}$
  - Eigenwerte  $\gamma \hbar B_3 m = g \mu_0 B_3 m$  mit  $\gamma \hbar = g \mu_0$
  - Konstanten: Gyromagnetisches Moment  $\gamma \propto \frac{q}{m}$ , Landé-Faktor  $g \in \mathbb{R}$ , Magneton  $\mu_0$ 
    - \* Borsches Magneton  $\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e}$  für ESR vs Kern-Magneton  $\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p} \approx \frac{1}{1836} \mu_B$  für NMR
  - Klassisches Bild:  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = I \vec{A}$  entsteht durch Ringstrom  $I$  um eine Fläche  $\vec{A}$
- Kernspin = Kerndrehimpuls  $I$ 
  - Anschaulich: Gesamtdrehimpuls aller Kernbestandteile  $\Rightarrow$  Drehimpuls für NMR

- gg-Kern hat  $I = 0$ , uu-Kern hat ganzzahliges  $I$ , ug-Kern hat halbzahliges  $I$ 
  - \* Begründung: Kern besteht aus Nukleonen mit Einzeldrehimpuls  $s = \frac{1}{2}$
  - \* gg-Kern: Protonen und Neutronen(bei Fermionen) können Paare mit antiparallelem Kernspin bilden(antisymmetrische Spin-Zustände), der Orts-Grundzustand ist immer symmetrisch  $\Rightarrow$  Im Grundzustand hat der Kern  $I = 0$
- Protonen-NMR arbeitet mit Protonen  $I = \frac{1}{2}$
- Magnetisches Moment im statischen Magnetfeld  $\vec{B}_0$ 
  - Anschaulich: Energieniveaus werden aufgespalten(Aufspaltung hängt von  $m$  ab)
  - Wähle  $\vec{B}_0 \parallel \hat{e}_3$
  - Finde Energie-Eigenwerte  $E_m = -\gamma\hbar B_0 m = -g\mu_0 B_0 m$ 
    - \* Zeeman-Term(mit hinreichend großem  $B_0$ ) legt Bahndrehimpulsbasis(Basis der Einzeldrehimpulse) des Problems fest
- Magnetisches Moment im oszillierenden Magnetfeld  $\vec{B}_1 = \vec{B}_{1,0} \cos(\omega t)$ 
  - Anschaulich: Übergang durch Absorption/Emission eines Photons vom EM-Strahlungsfeld  $\vec{B}_1$ 
    - \* Formal: M1-Übergang(magnetischer Dipolübergang)
    - \* Photon hat  $s = 1 \Rightarrow$  Drehimpulserhaltung bei Übergang mit  $\Delta m = \pm 1$
  - Wähle in der Resonanzspektroskopie-Anwendung  $\vec{B}_1 \parallel \hat{e}_1$ 
    - \* Energieniveaus werden dann nicht aufgespalten, da  $J_{1,2}$  durch  $J_{\pm}$  ausgedrückt werden kann und Erwartungswerte von  $J_{\pm}$  verschwinden
  - Zeitabhängige Störungstheorie  $\Rightarrow$  Übergänge  $\Delta E$  zu anderen Zuständen sind möglich
    - \* Resonanz(maximale Übergangswahrscheinlichkeit) für Übergang  $\Delta E$  bei  $\Delta E = \hbar\omega$
- Makroskopisches magnetisches Moment(Magnetisierung) im Festkörper  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ 
  - Magnetisierung  $\vec{M}$  beschreibt Magnetfeld im Festkörper  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0\mu_r \vec{H}$  bzw  $\vec{M} = \mu_r \vec{H}$
  - Formal:  $M_3$  ist Observable für Besetzungsdifferenz durch äußeres Magnetfeld bzw  $M_3 \propto \Delta N$ 
    - \* Anschaulich:  $M_3$ (QM-Erwartungswert) wird durch den Zeeman-Term ausgerichtet
    - \* Besetzungsverhältnis im TD-GG mit Boltzmann-Verteilung  $\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T}\right) \ll 1$
  - Folgerung: Dynamik des Systems kann mit Magnetisierung  $\vec{M}$  beschrieben werden
    - \*  $\vec{M}$  ist makroskopische Größe und damit im Experiment messbar(im Gegensatz zu  $\Delta N$ )
- Vektormodell(klassisch):  $\vec{\mu}$  bzw  $\vec{M}$  sind Vektoren und bewegen sich im Raum
  - BGL  $\partial_t \vec{\mu} = \vec{\omega} \times \vec{\mu}$  entspricht Präzession von  $\mu$  um  $\vec{\omega}$
  - Nützlich für Anschaulichkeit, ist aber nur ein semiklassisches Modell
    - \* Semiklassisch: Klassisches Modell mit QM-Postulaten(quantisierte Drehimpulse)

## 2.2 NMR-Formalismus

### 2.2.1 Relaxationsmechanismen

- Anschaulich: Nach Anregung des Systems durch oszillierendes Magnetfeld fällt System durch Relaxationsmechanismen wieder in den Grundzustand
  - Modelliere Relaxationsmechanismen mit DGLs für  $M_3$ (oder analog für  $\Delta N$ )
  - Gebe DGLs und nicht deren Lösungen an, da die einzelnen Effekte später in den Bloch-Gleichungen addiert werden
- Relaxation durch äußeres Strahlungsfeld  $\partial_t M_3 = -2B\rho M_3$

- Anschaulich: Äußeres Strahlungsfeld  $\rho \neq 0 \Rightarrow$  Besetzungsdifferenz  $\Delta N$  nimmt exponentiell ab
- Folgerung: Strahlungsfeld darf nur kurzzeitig zur Anregung eingeschaltet sein
  - \* Wenn Strahlungsfeld ständig eingeschaltet ist, werden Anregungen schnell abgeregt

1. Ratengleichung  $\partial_t N_0 = -B\rho(N_0 - N_1)$

- Einsteinkoeffizient  $B = B_{01} = B_{10}$  (keine Entartung)
- Vernachlässige spontane Emission, da man für Resonanzspektroskopie kleine Frequenzen verwendet und  $A \propto \nu^3$

2. Mit  $\Delta N = N_0 - N_1$  folgt  $\partial_t \Delta N = 2\partial_t N_0 = -2B\rho\Delta N$

- Definiere  $\Delta N = N_0 - N_1$ , damit  $\Delta N > 0$

3. Mit  $\Delta N \propto M_3$  folgt  $\partial_t M_3 = -2B\rho M_3$

• Spin-Gitter-Relaxation  $\partial_t M_3 = -\frac{M_3 - M_{3,0}}{T_1}$

- Ursache: In realem System wird Energie an das Gitter(Umgebung) abgegeben  $\Rightarrow$  System fällt wieder in Grundzustand
  - \* Physikalische Ursache: Thermodynamik(System will ins TD-GG)
- Longitudinale Relaxation: Relaxation führt zu Änderung von  $M_3$

1. Modell für Spin-Gitter-Relaxation:  $\partial_t \Delta N = -\frac{\Delta N - \Delta N_0}{T_1}$

- $T_1$  ist typische Zeitskala für Spin-Gitter-Relaxation
  - \* Enthält volle Information über Spin-Gitter-Relaxation und muss experimentell bestimmt werden
- $\Delta N_0$  ist Besetzungsdifferenz im TD-GG

2. Mit  $\Delta N \propto M_3$  folgt  $\partial_t M_3 = -\frac{M_3 - M_{3,0}}{T_1}$

- $M_{3,0}$  ist Wert von  $M_3$  im TD-GG, analog zu  $\Delta N_0$

• Spin-Spin-Relaxation  $\partial_t M_i = -\frac{M_i}{T_2}$  für  $i \in \{1, 2\}$

- Ursache: Wechselwirkungen(zB Kollisionen) zwischen Spins zerstören perfekte Ausrichtung  $M_1 = M_2 = 0$ 
  - \* Weiterer (reversibler) Beitrag zu Dephasierung in x-y-Ebene: Feld-Inhomogenitäten
  - \* Formal: Phasenbeziehung bzw Kohärenz des Systems( $M_1 = M_2 = 0$ ) wird zerstört
- Transversale Relaxation: Relaxation führt zu Bewegung von  $\vec{M}$  in der x-y-Ebene

1. Modell für Spin-Spin-Relaxation:  $\partial_t M_i = -\frac{M_i}{T_2}$  für  $i \in \{1, 2\}$

- $T_2$  ist typische Zeitskala für Spin-Spin-Relaxation
  - \* Enthält volle Information über Spin-Spin-Relaxation und muss experimentell bestimmt werden
- Modell wie für Spin-Gitter-Relaxation mit  $\Delta N_0 = 0$ , da im TD-GG  $M_1 = M_2 = 0$  ist

• Spin-Gitter-Relaxation und Spin-Spin-Relaxation im NMR-Experiment wichtig

- Für typische Materialien gilt  $T_1 \gg T_2$

## 2.2.2 Bloch-Gleichungen

- Anschaulich: Bewegungsgleichungen der Magnetisierung eines Materials im NMR- oder ESR-Experiment
  - Bewegungsgleichungen sind numerisch lösbar

• Gleichungen:  $\partial_t \vec{M} = \begin{pmatrix} -\Delta\omega M_2 - \frac{M_1}{T_2} \\ \Delta\omega M_1 - \omega_1 M_2 - \frac{M_2}{T_2} \\ \omega_1 M_2 - \frac{M_3 - M_{3,0}}{T_1} \end{pmatrix}$

- Magnetfelder:  $\vec{B}_0 \parallel \hat{e}_3, \vec{B}_1 = \vec{B}_{1,0} \cos \omega t \parallel \hat{e}_1$
- Abkürzungen:  $\Delta\omega = \omega_L - \omega, \omega_L = \gamma B_0, \omega_1 = \gamma B_{1,0}$

### 1. Rotierendes Koordinatensystem

- Rotationsachse  $\hat{e}_3$ , Rotationsfrequenz  $\omega$  von oszillierendem Magnetfeld  $\vec{B}_1$
- Auswirkungen der Rotation
  - $\vec{B}_0, M_3 \parallel \hat{e}_3$  werden nicht geändert
  - $\vec{B}_1 \parallel \hat{e}_1$  ist zeitlich konstant in diesem Koordinatensystem

### 2. Bewegungsgleichungen des Systems $\partial_t \vec{M} = \vec{\omega}_{\text{eff}} \times \vec{M}$

- Bewegungsgleichung für mikroskopisches magnetisches Moment  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ :  $\partial_t \vec{\mu} = \vec{\omega}_{\text{eff}} \times \vec{\mu}$ 
  - Gleichung 1 für Drehmoment  $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{\text{eff}} = -\gamma \vec{B}_{\text{eff}} \times \vec{J}$  mit effektivem Magnetfeld  $\vec{B}_{\text{eff}}$
  - Gleichung 2 für Drehmoment  $\vec{D} = \partial_t \vec{J}$
  - Definiere effektive Frequenz  $\vec{\omega}_{\text{eff}} = -\gamma \vec{B}_{\text{eff}}$
- Bewegungsgleichung für makroskopisches magnetisches Moment  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ :  $\partial_t \vec{M} = \vec{\omega}_{\text{eff}} \times \vec{M}$ 
  - Begründung: Viele mikroskopische magnetische Momente  $\vec{\mu}_i$ , die sich gleich verhalten

### 3. System festlegen $\vec{\omega}_{\text{eff}} = (\omega_1, 0, \Delta\omega) \Rightarrow \partial_t \vec{M} = \begin{pmatrix} -\Delta\omega M_2 \\ \Delta\omega M_1 - \omega_1 M_2 \\ \omega_1 M_2 \end{pmatrix}$

- $\omega_1 = \gamma B_{1,0}$  für  $\vec{B}_1 \parallel \hat{e}_1$ 
  - Kein Einfluss durch rotierendes Koordinatensystem, da  $\vec{B}_1 \perp \hat{e}_3$
  - Kann auch  $\vec{B}_1 \not\parallel \vec{B}_0$  wählen, dann ist das NMR-Signal nicht maximal
- $\Delta\omega = \omega - \omega_L, \omega_L = \gamma B_0$  für  $\vec{B}_0 \parallel \hat{e}_3$ 
  - Muss Winkelfrequenz  $\omega$  des rotierenden Koordinatensystems berücksichtigen, da  $\vec{B}_0 \parallel \hat{e}_3$
  - Larmorfrequenz  $\omega_L$  ist Resonanzfrequenz des Systems
    - \* Anschaulich: Mit  $\omega_L$  muss angeregt werden, um Übergänge in einem Molekül mit Resonanzfrequenz  $\omega_L$  zu induzieren

### 4. Relaxationsprozesse berücksichtigen $\Rightarrow \partial_t \vec{M} = \begin{pmatrix} -\Delta\omega M_2 - \frac{M_1}{T_2} \\ \Delta\omega M_1 - \omega_1 M_2 - \frac{M_2}{T_2} \\ \omega_1 M_2 - \frac{M_3 - M_{3,0}}{T_1} \end{pmatrix}$

- Addiere Terme, die Relaxationsprozesse durch Spin-Gitter-WW und Spin-Spin-WW modellieren

## 2.2.3 Chemische Verschiebung $\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \text{ ppm}$

- Anschaulich: Beschreibt Einfluss des lokalen Magnetfeld  $B_{\text{loc}}$  in  $B_{\text{eff}} = B_0 + B_{\text{loc}}$  eines Moleküls auf dessen Resonanzspektrum
  - Experimenteller Nachweis: Änderung von  $\sigma \Rightarrow$  Änderung von  $B_{\text{eff}} \Rightarrow$  Änderung von  $\omega_L \Rightarrow$  Anderer Peak im Resonanzspektrum
  - $\delta$  nimmt mit zunehmender Elektronegativität des Elektrons des H-Atoms zu
- Formal: Geschickte Reskalierung der Frequenzachse  $\nu$ , um chemische Eigenschaften vergleichen zu können
  - $\delta = 0$  für die Referenzsubstanz
  - Jede andere Substanz hat einen Peak  $\delta \neq 0$
- Definition mit Einheit ppm, da  $\delta \in \mathcal{O}(10^{-6})$  typisch ist
  - Verwende Umrechnungsfaktor  $1 = 10^6 \text{ ppm}$ , um Einheit ppm zu bekommen



- Chemische Verschiebung immer relativ zu einem Referenzmolekül definiert
  - Typische Referenzmoleküle: TMS,  $(CH_3)_4Si$
  - Vorteil: Erhöhe Genauigkeit und Vergleichbarkeit durch direkte Referenz
- Zusammenhang mit Abschirmkonstante  $\sigma$  in  $B_{loc} = -\sigma B_0$ :  $\delta \approx \sigma_{ref} - \sigma$ 
  - $B_{loc} = -\sigma B_0$  mit  $\sigma > 0$ , da  $B_{loc}$   $B_0$  entgegengerichtet ist (Diamagnetismus)
    - \* Klassisch: Elektron-Kreisstrom induziert lokales Magnetfeld, das wegen Lenzscher Regel dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist
  - Abschirmkonstante  $\sigma$  ist im Allgemeinen ein Tensor
    - \* In Flüssigkeiten wird automatisch über Ausrichtung gemittelt  $\Rightarrow \sigma$  ist skalar
    - \* In Festkörpern wird um magischen Winkel (siehe direkte Spin-Spin-Kopplung) rotiert  $\Rightarrow$  Anisotrope Effekte mitteln sich raus und  $\sigma$  ist skalar
- 1.  $\nu = \frac{\gamma B_{eff}}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$ 
  - Zusammenhang  $\omega/\nu$ :  $\omega = 2\pi\nu = \gamma B_{eff}$
  - $B_{eff} = B_0 + B_{loc} = B_0(1 - \sigma)$
- 2.  $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \approx \sigma_{ref} - \sigma$ 
  - Bei Näherung wird  $\sigma_{ref} \ll 1$  verwendet  $\Rightarrow$  Muss Referenzsubstanz dementsprechend wählen
- Nachbargruppeneffekte
  - Anschaulich: Bindungselektronen in einem Molekül erzeugen lokales Magnetfeld durch ihre kollektive Bewegung
  - Effekt kann chemische Verschiebung erhöhen oder verringern, abhängig von der Richtung des lokalen Magnetfelds
  - Bsp: Ringstrom in Benzol hat großen Einfluss auf dessen chemische Verschiebung

## 2.2.4 Spin-Spin-Kopplungskonstanten

- Grundlagen
  - Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind Strukturinformationen
  - Modelle hier nur für 2 Kerne bzw 2 Spins
    - \* Verallgemeinerung auf  $n$  Spins ist Fleißarbeit
- Heisenberg-Kopplung  $J_{AB} \neq 0$ 
  - Anschaulich: Heisenberg-Kopplung führt zu Aufspaltung der Peaks, die Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  sind messbar
    - \* Rechnungen sind Herleitung der  $n+1$ -Regel im Spezialfall  $n = 2$  (Verallgemeinerung: Fleißarbeit)
  - Problem:  $V = V_Z + V_H$ 
    - \* Zeeman-Aufspaltung durch das effektive Magnetfeld  $V_Z = -\gamma B_0 ((1 - \sigma_A)I_{3,A} + (1 - \sigma_B)I_{3,B})$
    - \* Spin-Spin-Kopplung (Heisenberg-Modell)  $V_H = h J_{AB} \frac{\vec{I}_A \vec{I}_B}{\hbar^2}$
    - \* Zeeman-Term dominiert die Störung  $\Rightarrow$  Verwende Einzeldrehimpulsbasis
  - Physikalische Ursache: Indirekte Spin-Spin-Kopplung
    - \* Anschaulich: Indirekte WW über Elektronenspins liefert relative Vorzugsrichtung benachbarter Kernspins und damit eine Kopplungskonstante  $J_{AB} \neq 0$
    - \* Effekt ist um Faktor  $10^2$  bis  $10^4$  schwächer als direkte Spin-Spin-WW und isotrop
      - Effekt ist isotrop  $\Rightarrow$  Wird nicht durch schnelle Rotation der Probe um  $\theta_m$  rausgemittelt
      - Effekt ist besonders groß bei Atomen mit bindenden s-Elektronen (zB  $H_2$ ), da Hyperfeinstruktur dann besonders stark ist

1. Hyperfeinstruktur  $\Rightarrow$  Kernspin und Elektronenspin jedes Atoms bevorzugt antiparallel
    - \* Parallel/antiparallel bestimmt durch Vorzeichen einer Konstante, Effekt funktioniert auch für umgekehrtes Vorzeichen
  2. Pauli-Prinzip  $\Rightarrow$  Benachbarte Elektronen bevorzugt in unterschiedlichen Zuständen
    - \* Mit zunehmendem Abstand sind gleiche Zustände für Elektronen mehr erlaubt, da das Pauli-Prinzip wegen räumlicher Überlagerung von Wellenfunktionen nicht verletzt wird
  3. Benachbarte Kernspins bevorzugt antiparallel  $\Rightarrow$  Erhalte Spin-Spin-Kopplungskonstante  $J_{AB} \neq 0$ 
    - \* Begründung: Gesamt-Zustand ist antisymmetrisch ( $I = \frac{1}{2}$ ), Orts-Grundzustand ist symmetrisch  $\Rightarrow$  Antisymmetrischer Spin-Zustand ist stabiler als symmetrischer Spin-Zustand (dieser hat antisymmetrischen Orts-Zustand)
- Verwende zeitunabhängige Störungstheorie 1. Ordnung
    - \* Achtung:  $\mathcal{P}$ -Symmetrie, nur M1-Übergänge ( $\Delta m = \pm 1$ )
    - \* Kurznotation:  $|m_A m_B\rangle$  für  $|n, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_A, m_B\rangle$  mit Entartungsindex  $n$  und  $m_A, m_B = \pm \frac{1}{2}$
  - Direkte Spin-Spin-Kopplung  $J_{AB}$  von zwei unterschiedlichen Kernen  $\sigma_A \neq \sigma_B, \Delta\sigma \gg J_{AB} > 0$ 
    - \* Anschaulich: Kopplung zwischen 2 Spins spaltet jeden Peak in 2 Peaks auf
    - \* System mit  $\Delta\sigma \gg J_{AB}$  heißt AX-System
    - 1.  $\langle m_A m_B | V_Z | m_A m_B \rangle = \gamma \hbar B_0 (m_A(1 - \sigma_A) + m_B(1 - \sigma_B))$ 
      - \* 4 Energieniveaus, von denen 2 ( $m_A + m_B = 0$ ) nahe beieinander liegen
      - \* 4 Übergänge (je 2 mit gleicher Frequenz) erlaubt, Frequenzunterschied ist  $\gamma B_0 \Delta\sigma$
    - 2.  $\langle m_A m_B | V_H | m_A m_B \rangle = \frac{\hbar J_{AB}}{4} m_A m_B$ 
      - \* Energieniveaus verschoben mit entgegengesetzter Richtung für  $m_A = m_B$  und  $m_A \neq m_B$
      - \* Durch Aufspaltung der Energieniveaus haben alle 4 möglichen Übergänge unterschiedliche Frequenzen, Frequenzunterschied zwischen vorher identischen Übergängen ist  $\frac{J_{AB}}{2\pi}$
  - Direkte Spin-Spin-Kopplung von zwei identischen Kernen  $\sigma_A, J_{AA}$ 
    - \* Anschaulich: Keine Aufspaltung der Peaks für Spin-Spin-Kopplung von identischen Protonen
      - Findet oft Anwendung bei Protonen-NMR, da man oft identische Protonen hat
    - 1. Identische Teilchen  $\Rightarrow$  Muss Wellenfunktionen symmetrisieren/antisymmetrisieren
      - \* Zustände mit  $m_A = m_B$  sind bereits symmetrisch, Redefinition  $|1, \pm\rangle := |\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$
      - \* Zustände mit  $m_A \neq m_B$  müssen symmetrisiert werden:  $|2, \pm\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \pm |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle)$
      - \* Quantenzahlen  $n \in \{1, 2\}, \pm$  der neuen Zustände  $|n, \pm\rangle$  sind einfach nur eine Definition
    - 2.  $\langle 1 \pm | V_Z | 1 \pm \rangle = \pm \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma_A), \quad \langle 2 \pm | V_Z | 2 \pm \rangle = 0$ 
      - \* 3 Energieniveaus mit identischen Abständen, bei denen das mittlere ( $n = 2$ ) entartet ist
      - \* 2 Übergänge (gleiche Frequenz) erlaubt
      - \* Übergänge mit  $|2, -\rangle$  sind verboten ( $\mathcal{P}$ -verletzend), da  $|2, -\rangle$  als einziger  $\mathcal{P} = -1$  hat
    - 3.  $\langle 1 \pm | V_H | 1 \pm \rangle = \frac{\hbar J}{4}, \quad \langle 2 \pm | V_H | 2 \pm \rangle = \frac{\hbar J}{4} (-1 \pm 2)$ 
      - \* Selbe 2 Übergänge wie oben sind erlaubt, diese haben selben Frequenzunterschied
- Zeeman-Kopplung  $J_Z \neq 0$ 
    - Anschaulich: Zeeman-Kopplung führt zu Aufspaltung der Peaks abhängig von  $J_Z$ , die Kopplungskonstanten  $J_Z$  sind messbar
    - Kann Störungsrechnung für  $V = V_Z + V_{Z1}$  mit  $V_{Z1} = \gamma J_Z (I_{3,A} + I_{3,B})$  zu  $V_Z$  machen
    - Physikalische Ursache: Direkte Spin-Spin-Kopplung
      - \* Anschaulich: Ortsabhängiges lokales Magnetfeld zwischen Atomen liefert  $J_Z \neq 0$ 
        - Kann direkte Spin-Spin-Kopplung immer durch experimentellen Aufbau verhindern
      - \* Kern A erzeugt bei Kern B ein Magnetfeld  $B_{3,\text{dir}} = \frac{\mu_0}{4\pi} g \mu_N m_I \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}$ 
        - Erwarte zwei Resonanzen mit ortsabhängiger Zeeman-Kopplungskonstante  $J_Z = 2B_{3,\text{dir}}$
      - \* Flüssigkeit: Räumliche Abhängigkeit ( $\theta, \phi$ ) ändern sich schnell  $\Rightarrow$  Räumliche Mittelung
      - \* Festkörper: Rotiere Probe um magischen Winkel  $\theta_m$  mit  $3 \cos^2 \theta_m - 1 = 0$  zur z-Achse
        - Konstanter Winkel  $\theta_m$  zur z-Achse  $\Rightarrow B_{3,\text{dir}} = 0$  und direkte Spin-Spin-Kopplung verschwindet
        - Probe rotiert  $\Rightarrow$  Anisotropie-Effekte der chemischen Verschiebung mitteln sich raus

## 2.3 Experimente in Resonanzspektroskopie: NMR und ESR

### 2.3.1 NMR-Experiment

- Grundlagen
  - NMR macht man eigentlich nur mit Protonen
    - \* Grund: Typische Moleküle erhalten fast nur Wasserstoff(Protonen), Proton hat großes  $\gamma \Rightarrow$  Resonanzeffekte bei Protonen besonders gut messbar
    - \* Weniger bekannt:  $^{13}\text{C}$ -NMR für Untersuchung von chemischen Strukturen mit viel Kohlenstoff
    - \* Kann NMR prinzipiell mit jedem Atomkern mit  $I \neq 0$  machen
  - Anwendbar für alle paramagnetischen Kerne  $I \neq 0$ 
    - \* Passt für Protonen NMR, aber viele Kerne haben  $I = 0$  (zB gg-Kerne, manche uu-Kerne)
- Experimenteller Aufbau
  - Probe eingelassen in großen Magnet  $\vec{B}_0$ 
    - \* Typisch: Arbeite mit supraleitender Spule, um  $\mathcal{O}(10\text{ T})$  zu erreichen
  - Spule mit Wechselfeld  $\vec{B}_1$  ist direkt um Probe gewickelt
    - \* Typisch: Frequenzbereich  $\mathcal{O}(500\text{ MHz})$
  - Charakterisierung von NMR-Geräten mit  $\nu_{\text{ref}}$ 
    - \* Schnelle Überschlagrechnung  $\nu_{\text{ref}} = \frac{\omega_{\text{ref}}}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B_{\text{eff}} \approx \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \approx 42.6\text{ GHz} \frac{1}{\text{T}} \times B_0$
    - \* Charakterisierung mit  $B_{0,\text{ref}}$  unüblich, da  $B_0$  nicht variabel ist
- Continuous wave method(cw)
  - Idee: Messe Änderung der Magnetisierung durch Absorptionseffekt
    - \* Durch Änderung der Magnetisierung wird Energie vom Strom auf die Probe übertragen  $\Rightarrow$  Kann fehlende Energie bei bestimmten Frequenzen messen und daraus Resonanzspektrum rekonstruieren
    - \* Experimentell: Strom nimmt ab  $\Rightarrow$  Widerstand nimmt ab ( $U = RI$ ), da der Spannungsverlauf gleich bleibt
  - Historisch: Variiere Magnetfeld bei fester Frequenz mit Elektromagnet
  - Heute nicht mehr verwendet wegen schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Induktionsmethode
- Induktionsmethode
  - Synonyme: Puls-NMR, FT(fourier transform)-NMR
  - Aufbau: 2 verschiedene Spulen für Wechselstrom: Quelle  $\vec{B}_1$  und Detektionsspule
  - 1. Detektionspuls(Dauer  $\mathcal{O}(1\text{ }\mu\text{s})$ ) regt System an
    - Wähle Detektionspuls so, dass der interessante Frequenzbereich angeregt wird
    - Anregungsprozess verläuft sehr schnell  $\Rightarrow$  Relaxationsprozesse spielen keine Rolle
  - 2. Messe Magnetisierung während Relaxation des Systems als Induktion in der Detektionsspule
    - Messe zeitlichen Verlauf des Stroms an der Detektionsspule
    - Fouriertransformation liefert Resonanzspektrum
- Pulssequenzen für die Induktionsmethode
  - Detektionspuls
    - \* Aufgabe: System anregen von  $\vec{M} = (0, 0, M_0)$  auf  $\vec{M} = (0, M_0, 0)$
    - \* Verwende Rechteckimpuls für  $\vec{B}_1$  mit passender Länge für gewollte Anregung
    - \* Induktionsspule misst Strom  $I(t)$ 
      - Anschaulich: Verlauf von  $M_3$  projiziert auf die x-Achse

- Gemessener Verlauf heißt FID(free induction decay)
- Verlauf von  $\vec{M}$  ist Lösung der Bloch-Gleichungen(Superposition von  $\sin, \cos$  mit exponentiell abnehmender Amplitude)
- $T_1$ -Messung: Inversion recovery
  1. System anregen von  $\vec{M} = (0, 0, M_0)$  auf  $\vec{M} = (0, 0, -M_0)$
  2. Warte für Zeitdauer  $t$ 
    - \* Während dieser Zeit finden Relaxationsprozesse statt  $\Rightarrow M_3(t) = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1})$
  3. Detektionspuls anlegen und danach Resonanzspektrum messen
    - \* Messe Detektionspuls-Signal überlagert mit  $(1 - 2e^{-t/T_1}) \Rightarrow I(t, T) = I(t) (1 - 2e^{-t/T_1})$
    - \* Bestimme  $T_1$  durch Fit von  $I(t, T)$  für viele Messpunkte  $T$
- $T_2$ -Messung: Spin echo
  1. Detektionspuls
  2. Warte für Zeitdauer  $T$ 
    - \* Während dieser Zeit finden Relaxationsprozesse statt  $\Rightarrow \vec{M}$  oszilliert in der x-y-Ebene
  3. Anregung in x-y-Ebene um  $\frac{\pi}{2}$
  4. Warte für Zeitdauer  $T$ 
    - \* Selbe Relaxationsprozesse wie in Schritt 2 finden statt  $\Rightarrow$  Am Ende ist  $\vec{M} = (0, -M_0, 0)$
  5. Mit Induktionsspule den Verlauf der  $M_3$ -Magnetisierung messen
    - \* Messe Detektionspuls-Signal überlagert mit  $e^{-T/T_2} \Rightarrow I(t, T) = I(t)e^{-T/T_2}$
    - \* Bestimme  $T_2$  durch Fit von  $I(t, T)$  für viele Messpunkte  $T$
    - \* Vorteil: Reversible Relaxationseffekte(zB Feldinhomogenitäten) werden rausgemittelt
- Resonanzspektren interpretieren
  - Jede Gruppe äquivalenter Protonen entspricht einen Peak
    - \* Proton bedeutet freies Proton, also nur Protonen aus  $H$ -Atomen und keine Protonen aus größeren Kernen
    - \* Äquivalente Protonen sind eine Protonen-Gruppe, bezüglich der das Molekül eine Symmetrie hat
    - \* Begründung: Jede Gruppe äquivalenter Protonen hat einen unterschiedlichen Abschirmungskoeffizient(denselben innerhalb der Gruppe)  $\sigma$  und damit eine unterschiedliche Resonanzfrequenz  $\omega_L$
  - $n + 1$ -Regel: Proton mit  $n$  Gruppen äquivalenter Nachbarprotonen entspricht einem Peak mit  $n + 1$  Subpeaks
    - \* Intensitätsverhältnisse bei mehreren Peaks nach Pascalschem Dreieck
    - \* Achtung: Durch chemische Austauschreaktionen entfernte Protonen zählen nicht dazu
      - Bsp: Bildung von  $H_3O^+$ -Kationen bei Säuren
      - Ausnahme: Chemische Austauschreaktion dauert hinreichend lang(zB wenn nur wenig  $H_2O$  da ist)  $\Rightarrow$  Proton zunehmend stark bei
    - \* Begründung: Verallgemeinerung der Spin-Spin-Kopplung von 2 unterschiedlichen Protonen
      - Gruppe von äquivalenten Protonen verhält sich wie ein einzelnes Proton bzw die Gruppe hat keinen aufgespaltenen Peak(im Spin-Spin-Kopplung-Abschnitt nachgerechnet für 2 äquivalente Protonen)

### 2.3.2 ESR-Experiment

- Grundlagen
  - Anschaulich: Selbes Spiel mit Elektronspin statt Kernspin
  - Anwendbar für alle paramagnetischen Moleküle( $l \neq 0$  oder  $s \neq 0$ )
    - \* Paramagnetische Moleküle haben ungepaarte Elektronen bzw Atome mit nicht-abgeschlossenen Schalen

- \* Bsp: Offenschalige Systeme(zB D-Metalle, Lanthanoide), Radikale, Triplett-Zustände(zB  $O_2$ ,  $NO$ )
- Experimenteller Aufbau
  - Probe eingelassen in Magnet  $\vec{B}_0$ 
    - \* Typisch: Arbeite mit Elektromagnet mit  $\mathcal{O}(1\text{ T})$
    - \* Verwende Elektromagnet, damit Feldstärke  $B_0$  moduliert werden kann
  - Mikrowellenresonator erzeugt  $\vec{B}_1$ 
    - \* Typisch: Frequenzbereich  $\mathcal{O}(10\text{ GHz})$
    - \* Mikrowellenstrahlung mit variabler Frequenz ist aufwändig  $\Rightarrow$  Verwende Mikrowellenstrahlung mit konstanter Frequenz und variere dafür  $B_0$
    - \* Wird idR gepulst betrieben
- Strukturinformationen aus ESR
  - Intensität des Signals  $\propto$  Anzahl ungepaarter Elektronen
  - Hyperfeinkopplungskonstante  $a$ 
    - \* Zugang über Energieaufspaltung  $\Delta E = g\mu_B (B_0 \pm \frac{a}{2})$  mit  $\pm$  für  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  zwischen den Energieniveaus für  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

# Kapitel 3

## Spektroskopie der Atomkerne

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Spektroskopische Methoden und Größenordnungen der Effekte

- Rotationsenergien im Mikrowellenbereich  $\Rightarrow$  Verwende Mikrowellen- oder Ferninfrarot-Spektrometer
  - Mikrowellen erzeugen mit Reflex-Klystron (typisch: 1 bis 100 GHz)
  - Mikrowellen nachweisen mit Mikrowellen-Diode
- Schwingungsenergien im IR-Bereich  $\Rightarrow$  Verwende IR-Spektrometer
- Rotations- und Schwingungsspektroskopie arbeitet mit Absorptionsspektren (und nicht Emissionsspektrum)
  - Idee Absorptionsspektrometer: Sende Strahlung durch die Probe und messe, was durchkommt
    - \* Erwarte Minima im Spektrum bei Resonanzenergien (von Übergängen) der Probe (Strahlung wird absorbiert und isotrop emittiert)
    - \* Verwende kontinuierlich verteilte Strahlung und messe die transmittierte Strahlung abhängig von der Frequenz
  - Idee Emissionsspektrometer: Rege Probe mit Strahlung an und messe die bei Abregungen emittierten Photonen
    - \* Erwarte Maxima im Spektrum bei Energiedifferenzen der Übergänge der Probe
    - \* Verwende monochromatische Strahlung zur Anregung und messe die Intensität der emittierten Strahlung
  - Emissionsspektrum ist im Mikrowellen- und IR-Bereich schlechter geeignet
    - \* Problem: Benötige monochromatische Mikrowellen- und IR-Strahlungs-Quellen (schwer umsetzbar)
  - Notiz: Rate für spontane Emission wegen  $A_{10} \propto \nu^3 B_{10}$  bei Mikrowellen und IR-Strahlung vernachlässigbar
- Typische Größenordnungen der Übergänge
  - Rotationsübergang im Bereich  $1 \text{ cm}^{-1} / 10^{-10} \text{ s} / 10 \text{ GHz} / 10 \mu\text{eV}$
  - Schwingungsübergang im Bereich  $10^3 \text{ cm}^{-1} / 10^{-13} \text{ s} / 10 \text{ THz} / 10 \text{ meV}$ 
    - \* Typische Federkonstanten in Molekülen  $k \sim 500 \frac{\text{N}}{\text{m}}$
    - \* Energiebereich von Schwingungsspektroskopie ist IR-Bereich ( $0.4 \text{ eV}, 3000 \text{ cm}^{-1}$ )  $\Rightarrow$  Schwingungsspektroskopie ist IR-Spektroskopie
  - Elektronischer Übergang im Bereich  $10^6 \text{ cm}^{-1} / 10^{-16} \text{ s} / 10^4 \text{ THz} / 10 \text{ eV}$

### 3.1.2 Beschreibung der Kernbewegung

- Problem: Hamiltonoperator des Moleküls  $H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}$ 
  - Ziel: Bewegungsformen des Moleküls(Elektronen, Kern-Rotation, Kern-Schwingung, Kern-Translation) durch Separationsansätze und Näherungen trennen und Energien und Eigenzustände der einzelnen Probleme finden
  - Verwendete Näherungen werden durch Größenordnungen der Effekte gerechtfertigt
- Näherung 1: Born-Oppenheimer-Näherung bzw Kern- und Elektronbewegung auf unterschiedlichen Zeitskalen  $\Rightarrow$  Separationsansatz  $\Psi = \psi_e \psi_N$ 
  - Anschaulich: Elektronen bewegen sich viel schneller als Kerne  $\Rightarrow$  Separationsansatz führt auf formal getrennte Probleme der Elektron-Bewegung und der Kern-Bewegung
  - Elektron-Bewegung  $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$  hat Kernpositionen  $R_i$  als Parameter
- Näherung 2: Rotations- und Schwingungsbewegung der Kerne auf unterschiedlichen Zeitskalen  $\Rightarrow$  Separationsansatz  $\psi_N = \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{vib}}$ 
  - Anschaulich: Kerne schwingen viel schneller, als sie rotieren  $\Rightarrow$  Separationsansatz führt auf formal getrennte Probleme der Kern-Rotation und der Kern-Schwingung
  - Schwingungs-Wellenfunktion ist abhängig von Abständen der Atome, Rotations-Wellenfunktion ist abhängig von Winkeln
  - Kann Wellenfunktion für Translation der Kerne durch Wechsel in Schwerpunktskoordinaten abspalten
    - \* Formal: Separationsansatz mit Schwerpunktsbewegung(abhängig von Schwerpunktskoordinate) und Relativbewegung(abhängig von Relativkoordinaten)
    - \* Betrachte Translationsfreiheitsgrad nicht weiter, da er kontinuierliche Energieeigenwerte hat und deshalb für Spektroskopie nicht interessant ist
- Freiheitsgrade der Kernbewegung in einem  $n$ -atomigen Molekül
  - Translation des Molekülschwerpunkts: 3 Koordinaten
  - Rotationen um die 3 Hauptträgheitsachsen: 3 Koordinaten
    - \* Spezialfall lineares Molekül: Nur 2 Rotations-Koordinaten
      - Formal: Trägheitsmoment für eine Achse verschwindet  $\Rightarrow$  Schwingungen um diese Achse benötigen unendlich viel Energie und sind deshalb nicht möglich
      - Anschaulich: Lineares Molekül ändert sich nicht bei Rotationen um die Molekülachse
  - Schwingungen zwischen den Atomen:  $3n - 6$  Koordinaten
    - \* Spezialfall lineares Molekül:  $3n - 5$  Schwingungskordinaten
      - Entlang der Molekülachse ist eine Schwingungsmode weniger möglich

### 3.1.3 Auswahlregeln

- Unterscheide 2 Typen von Auswahlregeln
  - Auswahlregeln für Struktur-Eigenschaften des Moleküls(Polarisierbarkeit, elektrisches Dipolmoment. ...)
    - \* Hintergrund: Hat das Molekül die passende Geometrie, um Übergänge zu ermöglichen
  - Auswahlregeln für Drehimpuls-Quantenzahlen
    - \* Hintergrund: Welchen Effekt hat der Störoperator der zeitabhängigen Störungstheorie(verursacht Übergänge) auf Drehimpulse?
- Betrachte E1-Übergänge  $\Rightarrow$  Matrixelement des Übergangs(Übergangsdipolmoment) ist  $\vec{M} = \langle f | \vec{\mu} | i \rangle$ 
  - Bin für Auswahlregeln nur daran interessiert, welcher Beitrag zu  $\vec{M}$  dominiert, nicht an Vorfaktoren
  - Matrixelement proportional zum elektrischen Dipolmoment für E1-Übergänge
$$\langle j' m' | -\frac{e}{mc} \vec{p} \vec{A} | j m \rangle \propto \langle j' m' | \vec{p} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} | j m \rangle \approx \langle j' m' | \vec{p} | j m \rangle \propto \langle j' m' | \vec{r} | j m \rangle \propto \langle j' m' | \vec{\mu} | j m \rangle$$

- Wellenfunktionen  $\langle \vec{r}_i, \vec{R}_i | \psi \rangle = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \psi_N(\vec{R}_i) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \psi_{\text{rot}}(\vec{R}_i) \psi_{\text{vib}}(\vec{R}_i) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$
- Elektrisches Dipolmoment hat Beiträge aus Kernbewegung und Elektronbewegung  $\vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \vec{\mu}_N(\vec{R}_i) + \vec{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$
- Übergangsdipolmoment berechnen
  - Vorgehen: Definiere sukzessive effektive Übergangsdipolmomente nach Ausführen der einzelnen Integrationen
  - Betrachte Spezialfall: 2-atomiges Molekül, Elektronenkonfiguration im Grundzustand ist  $s = l = 0$  bzw  $^1\Sigma$ 
    - \* Achtung: Es gibt auch Moleküle, deren Grundzustand eine andere Elektronenkonfiguration als  $s = l = 0$  hat
    - \* Für zweiatomiges Molekül gibt es nur eine Kernkoordinate  $\vec{R}$  im Schwerpunktsystem
    - \* Habe dann Schwingungsquantenzahl  $v$  und Rotationsquantenzahlen  $j, m$  und bekannte Wellenfunktionen für Schwingungen ( $r$ -abhängig) und Rotation ( $\theta$ - und  $\phi$ -abhängig)
- 1. Effektives Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{e,\text{eff}} = \vec{\mu}_N + \int d^3r_i \psi_e^* \vec{\mu}_e \psi_e$  einführen
  - $\vec{M} = \int d^3R \psi_N^* \vec{\mu}_N \psi_N \int d^3r_i \psi_e^* \psi_e + \int d^3R \psi_N^* \left( \int d^3r_i \psi_e^* \vec{\mu}_e \psi_e \right) \psi_N$   
 $= \int d^3R \psi_N^* \vec{\mu}_N \psi_N + \int d^3R \psi_N^* \vec{\mu}_{e,\text{eff}} \psi_N = \int d^3R \psi_N^* \vec{\mu}_{e,\text{eff}} \psi_N$
  - Betrachte keine elektronischen Übergänge  $\Rightarrow$  Elektron-Matrixelemente sind nur Erwartungswert bzw Normierung
  - Wenn  $\vec{\mu}_{e,\text{eff}} = 0$ , sind keine E1-Übergänge im Molekül möglich
- 2. Effektives Übergangsdipolmoment durch Rotationen  $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}} = \int d\Omega \psi_{\text{rot}}^* \psi_{\text{rot}} \vec{\mu}_{e,\text{eff}}$ 
  - $\vec{M} = \int d^3R \psi_{\text{vib}}^* \psi_{\text{rot}} \vec{\mu}_{e,\text{eff}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{vib}} = \int dR R^2 \psi_{\text{vib}}^* \psi_{\text{vib}} \left( \int d\Omega \psi_{\text{rot}}^* \vec{\mu}_{e,\text{eff}} \psi_{\text{rot}} \right) = \int dR R^2 \psi_{\text{vib}}^* \psi_{\text{vib}} \vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}}$
  - $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}}$  ist nur  $R$ -abhängig, über Winkel-Abhängigkeiten wurde schon integriert
  - Kann auch zuerst über  $R^2 dR$  integrieren und dann über  $d\Omega$ , muss dann aber  $\vec{\mu}_{\text{vib},\text{eff}}$  einführen
  - Für  $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}}$  gelten die Rotations-Auswahlregeln  $\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$  (ohne Herleitung)
    - \* Interpretation: Wegen  $\Delta j \neq 0$  ist jeder nichtelektronische Übergang ein Rotations-Übergang
- 3. Gesamtes Übergangsdipolmoment durch  $R^2 dR$ -Integration
  - Entwickle  $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}}$  in  $(R - R_0)$  und verwende Eigenschaften von  $\psi_{\text{vib}} \Rightarrow$  Finde Auswahlregeln für dominierende Übergänge
    - \* Für  $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}} \neq 0$  dominieren Übergänge mit  $\Delta v = 0$  (Reine Rotationsanregung)
    - \* Für  $\vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}} = 0, \partial_R \vec{\mu}_{\text{rot},\text{eff}} \neq 0$  dominieren Übergänge mit  $\Delta v = \pm 1$  (Rotations- und Schwingungsanregung)
- Auswahlregel für alle Strahlungsfeld-Effekte:  $\Delta m_s = 0$ 
  - Begründung: Operator für zeitabhängige Störungstheorie kommt vom EM-Strahlungsfeld, und das hat keine spin-ändernden Effekte
  - Folge: Für die Spin-Quantenzahlen gibt es keine interessanten Effekte  $\Rightarrow$  Arbeite nicht mit  $m_s$  und berücksichtige stattdessen, dass jedes Niveau wegen  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  entartet ist

### 3.1.4 Linienintensitäten durch Boltzmann-Verteilung

- Zustände sind in klassischem Problem (hohe Temperatur) boltzmann-verteilt: Besetzungszahlen  $N_i \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$  für Zustände mit Quantenzahlen  $i$  und Energien  $E_i$ 
  - Muss bei entarteten Zuständen einen Entartungsfaktor einfügen
  - Kann mit den Energieniveaus der Zustände im konkreten Problem die Besetzungszahlen genau bestimmen
- Typische Besetzungszahlen bei Raumtemperatur  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ 
  - Viele angeregten Rotationszustände wegen  $E_{\text{rot}} \sim 10 \mu\text{eV} \ll k_B T$
  - Wenige angeregten Schwingungszustände wegen  $E_{\text{vib}} \sim 10 \text{ meV} \sim k_B T$
- Besetzungszahlen sind proportional zu Linienintensitäten im Spektrum, da es bei mehr Zuständen mehr Übergänge gibt



## 3.2 Reine Rotations-Spektroskopie

### 3.2.1 Klassifikation von mehratomigen Molekülen über Hauptträgheitsmomente

- Beschreibung mit Hauptträgheitsachsen in klassischer Mechanik
  1. Verwende Näherung starrer Rotator  $\Rightarrow$  Gesamtenergie durch Rotation um beliebige Kombination von Achsen  $H = \sum_{i,j} \frac{1}{2} I_{ij} \omega_i \omega_j$
  2. Kann  $I_{ij}$  durch orthogonalen Basiswechsel diagonalisieren  $\Rightarrow H = \sum_i \frac{1}{2} I_{ii} \omega_i^2 = \sum_i \frac{1}{2 I_{ii}} J_i^2$ 
    - Hauptträgheitsachsen = Achsen des neuen Koordinatensystems
    - Hauptträgheitsmomente  $I_a = I_{aa} =$  Trägheitsmomente für Rotation um die Hauptträgheitsachsen
    - Verwende Indizes  $(a, b, c)$  statt  $(1, 2, 3)$  für die Hauptträgheitsachsen
  3. Berechne Hauptträgheitsmomente  $I_a = \sum_i m_i r_{i,a}^2$ 
    - Summation über alle Atome im Molekül (Massen  $m_i$  und Abstände  $r_{i,a}$  von der  $a$ ten Hauptträgheitsachse)
- Kategorisierung von mehratomigen Molekülen durch Hauptträgheitsmomente  $I_a, I_b, I_c$ 
  - Lineares Molekül  $0 = I_a \neq I_b = I_c$ 
    - \* Anschaulich: Keine Rotation um  $I_a$  möglich, da das Molekül um diese Achse symmetrisch ist
  - Sphärischer Kreisel  $I_a \neq 0, I_b = I_c \neq 0$ 
    - \* Ziel: Moleküle als symmetrische Kreisel beschreiben
      - In der Realität ist man flexibel mit  $I_b = I_c$  (nur geringe Abweichung)
    - \* Sphärischer symmetrischer Kreisel  $I_a = I_b = I_c$
    - \* Prolater symmetrischer Kreisel  $I_a < I_b = I_c \Rightarrow$  Rotationen um  $a$ -Achse sind einfacher anzuregen
    - \* Oblater symmetrischer Kreisel  $I_a > I_b = I_c \Rightarrow$  Rotationen um  $a$ -Achse sind schwerer anzuregen
  - Asymmetrischer Kreisel  $I_a \neq I_b \neq I_c \neq I_a$ 
    - \* Behandlung in Spezialfällen möglich, aber kompliziert

### 3.2.2 Rotationen eines zweiatomigen Moleküls

- Modell: Starrer Rotator  $H = \frac{1}{2\mu} \vec{P}^2 = \frac{1}{2I} \vec{J}^2$ 
  - Bewegung im Schwerpunktssystem ist effektives 1-Teilchen-Problem  $H = \frac{1}{2\mu} \vec{P}^2$  mit Masse  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
  - Molekül ist (näherungsweise) starr  $\Rightarrow R$  ist konstant
  - Arbeite in Kugelkoordinaten  $\vec{P}^2 = -\hbar^2 \Delta = P_R^2 + \frac{1}{R^2} \vec{J}^2 = \frac{1}{R^2} \vec{J}^2$ 
    - \* Bezeichne hier Bahndrehimpuls mit  $\vec{J}$  statt  $\vec{L}$
  - Trägheitsmoment für Rotation um Schwerpunktsachse  $I := m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu R^2 + \frac{(m_1 r_1 - m_2 r_2)^2}{m_1 + m_2} = \mu R^2$ 
    - \* Arbeite in Schwerpunktskoordinaten  $m_1 r_1 = m_2 r_2$  für  $r_1, r_2$
    - \* Eigentlich ist Trägheitsmoment hier nicht nötig, da man ein 1-Teilchen-Problem betrachtet
    - \* Allgemeine Rotation eines Teilchens ist äquivalent zu Rotation um eine Achse durch den Schwerpunkt senkrecht zur Bindungsachse (Beweis: Rechnung oben)  $\Rightarrow$  Von Trägheitsmoment zu reden ist nicht falsch
  - Andere Perspektive: Rotation eines zweiatomigen Moleküls beschrieben durch die Winkelabhängigkeit der Lösung eines Zentralpotentials bzw den Kugelflächenfunktionen
- Eigenzustände und Eigenenergien von  $H = \frac{1}{2I} \vec{J}^2$ 
  - Eigenzustände  $|j, m\rangle$  mit  $\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle, J_3 |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$ 
    - \*  $j$  ist Bahndrehimpuls  $\Rightarrow$  Nur Eigenwerte  $j \in \mathbb{N}_0$  sind erlaubt
  - Eigenenergien  $H |j, m\rangle = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) |j, m\rangle \Rightarrow E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = B j(j+1)$

- \* Notiz: Energieeigenwerte sind  $m$ -entartet
- \* Führe Rotationskonstante (geschickte Redefinition von  $I$ ) ein:  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$
- \* Abstände der Energieniveaus  $E_j - E_{j-1} = B(j(j+1) - (j-1)j) = 2jB$
- Chemiker bevorzugen Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc}$  vor  $E \Rightarrow$  Definiere  $F_j = \frac{1}{hc} E_j = B'j(j+1)$  mit  $B' = \frac{\hbar}{4\pi cI}$ 
  - \* Teilchenphysiker ist das Idol für Chemiker: Definiere  $\hbar = c = 1 \Rightarrow$  Alle Energien haben selbe Einheit wie Wellenzahlen
- Charakteristische Größen für Moleküle:  $B/B'/I$ 
  - \* Energieniveaus von Molekülen sind durch  $B/B'/I$  komplett festgelegt
  - \*  $B/B'/I$  beinhaltet Information über Aufbau und Struktur von Molekülen
    - Kann mit Information über Molekülaufbau und Atommassen die Bindungslängen aus  $I$  bestimmen
- Drehimpuls-Auswahlregeln  $\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$ 
  - Betrachte nur E1-Übergänge (WW mit 1 Photon)  $\Rightarrow$  Übliche Auswahlregeln  $\Delta m = 0, \pm 1$  und  $\Delta j = \pm 1$ 
    - \* Photon hat  $S = 1 \Rightarrow$  Drehimpulserhaltung benötigt  $\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$
    - \* Kann Auswahlregeln aus Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen herleiten
    - \* Höhere Multipolübergänge sind mit  $\alpha$  unterdrückt (WW mit mehreren Photonen)
- Struktur-Auswahlregel  $\mu \neq 0$  mit elektrischem Dipolmoment  $\mu$ 
  - Homonukleare Moleküle haben verschwindendes el. Dipolmoment  $\Rightarrow$  Keine E1-Rotationsübergänge
    - \* Höhere Multipolübergänge (zB M1) können erlaubt sein (zB bei  $O_2$ )
- Linienintensitäten sind boltzmannverteilt  $P_j = \frac{N_j}{N} = \frac{1}{N} (2j+1) e^{-\frac{B}{k_B T} j(j+1)}$  mit  $N = \frac{1}{\sigma} \sum_i (2i+1) e^{-\frac{B}{k_B T} i(i+1)}$ 
  - Benötige Entartungsfaktor  $(2j+1)$ , da Energien  $E_j$  der Zustände  $|j, m\rangle$  in  $m$  entartet sind
  - Für große Temperaturen gilt  $N = \frac{1}{\sigma} \sum_i (2i+1) e^{-\frac{B}{k_B T} i(i+1)} \approx \frac{k_B T}{\sigma B}$ 
    1. Für  $\frac{B}{k_B T} \ll 1$  kann man mit kontinuierlichem  $i$  rechnen
    2.  $N = \frac{1}{\sigma} \sum_i (2i+1) e^{-\frac{B}{k_B T} i(i+1)} \approx \frac{1}{\sigma} \int_{\mathbb{R}^+} di (2i+1) e^{-\frac{B}{k_B T} i(i+1)} = -\frac{k_B T}{\sigma B} \int_{\mathbb{R}^+} di \partial_i e^{-\frac{B}{k_B T} i(i+1)} = -\frac{k_B T}{\sigma B} e^{-\frac{k_B T}{B} i(i+1)} \Big|_0^\infty = \frac{k_B T}{\sigma B}$
  - Symmetriefaktor berücksichtigt Anzahl der Möglichkeiten, äquivalente Atome im Molekül zu vertauschen
    - \* Symmetriefaktor  $\sigma = 1$  für heterogene Moleküle und  $\sigma = 2$  für homogene Moleküle
    - \* Grund: Statistik in der QM  $\Rightarrow$  Darf äquivalente Zustände nur einfach zählen
  - Anschaulich: Für kleine  $J$  dominiert  $(2j+1)$ , für große  $j$  dominiert  $e^{-\frac{B}{k_B T} j(j+1)}$
  - Maximale Linienintensität für den Zustand  $j_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$  aus  $\partial_j P_j = 0$

### 3.2.3 Rotationen von mehratomigen Molekülen

- Sphärisch symmetrischer Kreisel hat in erster Näherung keine Rotationsübergänge
  - Sphärisch symmetrischer Kreisel kann wegen seiner Symmetrie kein elektrisches Dipolmoment haben
  - Rotationsübergänge dennoch durch Zentrifugaldehnung (Korrektur zum starren Rotator) möglich
- Rotationsübergänge für lineares Molekül
  - Hamiltonoperator  $H = \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_b} = \frac{1}{2I_b} \vec{J}^2$ 
    - \* Verwende  $0 = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 = \frac{J_a^2}{2I_a}$
  - Eigenzustände  $|j, m\rangle$  mit  $\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$  und  $J_3 |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$

- Energieniveaus  $E_j = \frac{\hbar^2}{2I_b} j(j+1) = Bj(j+1)$  mit  $B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$ 
  - \* Ergebnis ist analog zum zweiatomigen Molekül mit allgemeinerem  $I_a$  (wie erwartet)
- Auswahlregeln  $\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$
- Rotationsübergänge für symmetrischen Kreisel
  - Hamiltonoperator  $H = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{\vec{J}^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) J_a^2$
  - Eigenzustände  $|j, k\rangle$  mit  $\vec{J}^2|j, k\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, k\rangle$  und  $J_a|j, k\rangle = \hbar k|j, k\rangle$ 
    - \* Wahl des Richtungsoperators  $J_3$  hier nicht beliebig: Muss  $3 = a$  wählen, damit  $H$  diagonal ist
    - \* Anschaulich: Wert für  $k$  beschreibt Stärke der Rotation um die  $a$ -Hauptträgheitsachse
  - Energieniveaus  $E_{k,m} = \frac{\hbar^2}{2I_b} j(j+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) k^2 = Bj(j+1) + (A-B)k^2$  mit  $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$ 
    - \* Energieniveaus sind damit nicht mehr entartet
  - Auswahlregeln  $\Delta j = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \Delta k = 0$
- Linienintensitäten analog zum zweiatomigen Molekül  $P_j = \frac{1}{N} e^{-\frac{E_{j,m}}{k_B T}}$ 
  - Bei symmetrischem Kreisel mit  $I_a \neq I_b = I_c$  keine  $k$ -Entartung mehr
  - Symmetriefaktor  $\sigma = \prod_{i=1}^n n_i$  mit Summation über  $n$  Gruppen von je  $n_i$  identischen Atomen

### 3.2.4 Korrektoreffekte für 2-atomiges Molekül

- Nichtstarrer Rotator durch Zentrifugaldehnung
  - Anschaulich: Bei hohen  $j$  ist Näherung starrer Rotator nicht mehr gerechtfertigt
    - \* Experimentell: Bei hohen  $j$  stimmt Näherung starrer Rotator nicht mehr mit den experimentellen Ergebnissen überein
  - Motivation: Auf Atome im schnell rotierenden Molekül wirkt Zentrifugalkraft  $F_c = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{\vec{J}^2}{\mu r^2} \Rightarrow$  Rotationsenergie nimmt mit steigendem  $j$  stärker zu als im starren Rotator
  - Erwarte Abnahme der Gesamtenergie durch Zentrifugaldehnung, da Molekül durch Dehnung in eine stabilere Konfiguration kommt
  - Empirische Beschreibung liefert  $H = B\vec{J}^2 - D\vec{J}^4$  bzw  $F_j = B'j(j+1) - D'j^2(j+1)^2$ 
    - \* Abstände der Energieniveaus  $E_j - E_{j-1} = 2Bj - 4Dj^3$
    - \*  $D' \approx \frac{4B'^3}{\omega}$  mit Schwingungsfrequenz  $\nu = 2\pi\omega$  des Moleküls
    - \* Größenordnung der Dehnung  $\frac{D'}{B'} \sim 10^{-4}$
  - 1. Kräftegleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Federkraft  $\mu\omega^2 R = k\Delta R$  mit Auslenkung aus der Ruhelage  $\Delta R$
  - 2. Kräftegleichgewicht umstellen liefert  $\Delta R = \frac{\mu\omega^2 R}{k} = \frac{(\mu R^2 \omega)^2}{k\mu R^3} = \frac{\vec{J}^2}{k\mu R^3}$
  - 3. Schwingungsenergie  $E_{\text{osz}} = -\frac{1}{2}k(\Delta R)^2 = -\frac{k}{2(\mu k R^3)^2} \vec{J}^4 = -\frac{1}{2\omega^2 I^3} \vec{J}^4 = -\frac{4B^3}{\omega^2} \vec{J}^4 =: -D\vec{J}^4$  mit  $\omega^2 = \frac{k}{\mu}$
  - Experimentell: Für hohe  $j$  nimmt der Abstand zwischen Energieniveaus ab
- Korrektur aus Schwingungsbewegung und Elektronniveaus des Moleküls
  - Anschaulich: Änderung des Gleichgewichtsabstands  $\langle r \rangle$  verändert sich im angeregten Zustand
  - Motivation bei Schwingungsübergängen:  $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \frac{1}{r^2} \rangle$ ,  $\langle r \rangle$  nimmt bei zunehmender Schwingungsquantenzahl zu
    - \* Experimentell: Für hohe  $v$  nimmt  $B$  ab

### 3.2.5 Interpretation von reinen Rotationsspektren

- Nur ein R-Zweig, da man ein Absorptionsspektrum aufnimmt
  - Bei Übergängen mit  $\Delta j = -1$  (P-Zweig) wird Energie frei, daher werden diese Übergänge nicht durch das Strahlungsfeld angeregt
- Übergänge mit kleinem  $j$  oft nicht sichtbar, da Spektrometer das kleine  $\Delta E$  nicht messen kann
- Zweiatomige Moleküle
  - Peaks haben gleiche Abstände, da die Abstände von Übergangsenergien  $E_j - E_{j-1} = 2Bj$  linear zunehmen
    - \* Anschaulich: Abstand zwischen zwei Peaks ist immer  $2B$
    - \* Nur Übergänge mit  $\Delta j = 1$  bzw.  $\Delta E_{j-1 \rightarrow j} = 2Bj$  sind möglich
  - Linienintensität hat die Form  $\propto (2j+1)e^{-\frac{B}{k_B T}j(j+1)}$
  - Zentrifugaldehnung verringert Abstände zwischen Peaks nichtlinear wegen  $\Delta E_{j-1 \rightarrow j} = 2Bj - 4Dj^3$
- Mehratomige Moleküle
  - Lineares Molekül: Wie zweiatomiges Molekül
  - Symmetrischer Kreisel: Zusätzliche Linien durch unterschiedliche  $k$ -Eigenwerte
    - \* Meist ist  $|B - A| \ll B$  und die  $k$ -Struktur ist nur mit hoher Auflösung sichtbar
    - \* Intensität der Peaks der  $k$ -Struktur nimmt mit zunehmender Übergangsenergie ab wegen Boltzmann-Verteilung

### 3.2.6 Stark-Effekt: Aufspaltung der Energieniveaus im E-Feld

- Energieniveaus spalten in äußerem E-Feld auf
  - E-Feld liefert neue Vorzugsrichtung des Systems, bezüglich der das System nicht mehr richtungs-entartet ist
  - Relative Aufspaltung der Energieniveaus im Bereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  für  $E = 10^3 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$
  - Energieaufspaltung für symmetrischen Kreisel  $E_{jkm} = -\vec{\mu} \vec{E} \frac{km}{j(j+1)}$ 
    - \* Rotationsquantenzahlen  $j, k$  und Quantenzahl  $m$  für durch  $\vec{E}$  vorgegebene zweite Quantisierungsachse
  - Energieaufspaltung für lineares Molekül  $E_{jkm} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E})^2}{2B} \frac{j(j+1)-3m^2}{j(j+2)(2j-1)(2j+3)}$ 
    - \* Rotationsquantenzahl  $j$  und Quantenzahl  $m$  für durch  $\vec{E}$  vorgegebene Quantisierungsachse
- Anwendungen
  - Elektrisches Dipolmoment für Molekül mit bekannter Struktur bestimmen
  - Quantenzahl  $j$  eines Übergangs aus Aufspaltungsbild eines Peaks bestimmen
  - Rotationsspektrum hat mehr Peaks  $\Rightarrow$  Kann mehr Aussagen über Struktureigenschaften machen

## 3.3 Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

### 3.3.1 Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls

- Modell: 3-dimensionaler Harmonischer Oszillator  $H = \frac{1}{2\mu} \vec{P}^2 + \frac{m\omega_0^2}{2} \vec{X}^2$ 
  - Bei zweiatomigem Molekül führt Wechsel zu Schwerpunktskoordinaten auf effektives 1-Teilchen-Problem mit Masse  $\mu$
  - Kann Bindungspotential für kleine Auslenkungen als harmonischen Oszillator nähern

- Eigenzustände und Eigenenergien von  $H = \frac{1}{2\mu}\vec{P}^2 + \frac{m\omega_0^2}{2}\vec{X}^2$ 
  - Standardvorgehen für Teilchen im Zentralpotential führt Eigenfunktionen  $\psi_{\text{vib}} = \frac{1}{R}\psi_v Y_{jm}$  mit Lösungen  $\psi_v$  des 1D-harmonischen Oszillators
    - \* Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen) schon im Rotationsproblem beschrieben  $\Rightarrow$  Betrachte die nicht weiter
    - \* Chemiker verwenden  $v$  statt  $n$  als Quantenzahl für Schwingungen des harmonischen Oszillators
  - Harmonischer Oszillator hat Energieeigenwerte  $E_v = \hbar\omega_0(v + \frac{1}{2}) = h\nu_0(v + \frac{1}{2})$ 
    - \* Definiere Wellenzahl-Größe  $G_v = \frac{E_v}{hc}$
    - \* Abstände zwischen Energieniveaus für  $\Delta v = \pm 1$ :  $E_v - E_{v-1} = \tilde{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{c}$
- Struktur-Auswahlregel  $\partial_R \mu \neq 0$ 
  - Anschaulich: Verlauf des elektrischen Dipolmoments für ein zweiatomiges Molekül
    - \* Für kleine und große Atomabstände verschwindet das effektive elektrische Dipolmoment des Moleküls
      - Kleine Abstände: Dipolmoment verschwindet wegen  $\mu = eR$  mit Abstand  $R$  der Ladungen
      - Große Abstände: Dipolmoment verschwindet, da die Ladungen nicht mehr miteinander wechselwirken
    - \* Bei mittleren Abständen gibt es ein Maximum des elektrischen Dipolmoments
      - Achtung: Abstand mit maximalem Dipolmoment und Ruhelage des Moleküls haben keine Beziehung
  - Entwickle elektrisches Dipolmoment für kleine Abstände von der Gleichgewichtsposition  $\vec{\mu}(R) \approx \vec{\mu}(R_e) + \partial_R \vec{\mu}|_{R_e}(R - R_e) + \dots$ 
    - \* Kann Übergangsdipolmoment (Integral) für jeden Term in der Entwicklung berechnen, finde dabei wegen  $H_{v+1}(x) = 2xH_v(x) - 2vH_{v-1}(x)$  Auswahlregel  $\Delta v = \pm n, \pm(n-2), \dots$  für den  $n$ -ten Term der Entwicklung
    - \* Meist reichen nullter Term ( $\Delta v = 0$ ) und erster Term ( $\Delta v = \pm 1$ ) der Entwicklung für gute Beschreibung
      - Beitrag der Terme hängt vom Verlauf des effektiven Dipolmoments ab
  - Homonukleare Moleküle zeigen keine Schwingungsübergänge/sind IR-inaktiv wegen  $\partial_R \mu = 0$  (wegen Symmetrie)
    - \* Kann hier mit Raman-Spektroskopie die Frequenzen der Eigenschwingungen finden
  - Heteronukleare Moleküle zeigen Schwingungsübergänge/sind IR-aktiv wegen  $\partial_R \mu \neq 0$
- Quantenzahl-Auswahlregeln  $\Delta v = \dots$  gibt es nicht
  - Könnte  $\Delta v \neq 0$  als Auswahlregel bezeichnen, aber solche Übergänge sind auch erlaubt (das sind reine Rotationsübergänge)

### 3.3.2 Schwingungen von mehratomigen Molekülen

- Beschreibung von einzelnen Schwingungsmoden analog zum 2-atomigen Molekül
  - Herausforderung: Entkoppelte Schwingungsmoden finden
- Schwingungen in linearen Molekülen
  - Schwingungen parallel zur Molekülachse ( $n - 1$  Moden) heißen Streckschwingungen
    - \* Beschreibung analog zum 2-atomigen Molekül
  - Schwingungen senkrecht zur Molekülachse ( $2n - 4$  Moden) heißen Deformationsschwingungen
    - \* Erweiterte Auswahlregel  $\Delta j = 0, \pm 1$
- Schwingungen in symmetrischen Kreiseln
  - Erhalte komplizierte Auswahlregeln für  $m \Rightarrow$  Benötige Gruppentheorie

- Kombinationsschwingungen

- Anschaulich: Wenn ein Molekül mehrere Schwingungsmoden hat, kann man Linearkombinationen von Schwingungen haben
- Notation:  $\sum_i v_i \nu_i$  für Schwingungsquantenzahlen  $v_i$  für die Schwingungsmoden mit Eigenfrequenz  $\nu_i$
- Fermi-Resonanz: Unterschiedliche Schwingungsarten(können Kombinationsschwingungen sein) haben dieselbe Frequenz
  - \* Experimentell: Beobachte überhöhten Peak

### 3.3.3 Anharmonische Effekte für 2-atomiges Molekül

- Potential wird für große Schwingungsauslenkungen anharmonisch
    - Für  $R \rightarrow 0$  wird das Potential beliebig groß, da die Atomkerne sich nahe kommen
    - Für  $R \rightarrow \infty$  wird das Potential konstant, da zwei isolierte Atome vorliegen
  - Empirische Beschreibung mit Morse-Potential  $V(R) = D \left(1 - e^{-\beta(R-R_0)}\right)^2$ 
    - Parameter  $D$  ist Abstand vom Minimum des Potentials( $\neq$  Grundzustandsenergie) zur Dissoziationsenergie
    - Finde Näherung für Energieniveaus  $E_v = h\nu_0(v + \frac{1}{2}) - h\nu_0\chi_0(v + \frac{1}{2})^2$ 
      - \* Konstanten  $\nu_0 = \beta \sqrt{\frac{D}{2\pi^2\mu}}$ ,  $\chi_0 = \frac{\pi h\nu_0}{2D}$
      - \*  $E_v - E_{v-1} = h\nu_0(1 - 2\chi_0 v) \Rightarrow$  Ergebnis macht nur für  $v < \frac{1}{2\chi_0}$  Sinn
    - Finde Auswahlregeln  $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  für die genäherte Wellenfunktion
  - Anwendung: Kann Dissoziationsenergie des Moleküls bestimmen, ohne es zu zerstören
  - Birge-Sponer-Methode zur Bestimmung der Dissoziationsenergie
    - Anschaulich: Bestimme Dissoziationsenergie im Morse-Potential-Modell
1. Trage experimentell bestimmte Übergangsenergien  $E_{v+1} - E_v$  über  $v$  auf
    - Erwartung für harmonischen Oszillator: Übergangsenergien sind Gerade mit verschwindender Steigung
  2. Extrapoliere Gerade für kleine  $v$ , sodass ein Dreieck entsteht
    - Erwartung für Morse-Potential: Übergangsenergien sind Gerade mit negativer Steigung  $E_v - E_{v-1} = h\nu_0(1 - 2\chi_0 v) \Rightarrow$  Es gibt einen Schnittpunkt mit  $E_{v+1} - E_v = 0$
    - Realität: Für hohe  $v$  fällt  $E_{v+1} - E_v$  schneller ab als eine Gerade
  3. Flächeninhalt des Dreiecks ist Näherung für  $D$ 
    - (a)  $E_v - E_{v-1}|_{v=v_{\max}} = 0 \Rightarrow v_{\max} = \frac{1}{2\chi_0}$
    - (b)  $E_v - E_{v-1}|_{v=0} = h\nu_0$
    - (c) Flächeninhalt des Dreiecks  $\frac{1}{2}v_{\max}(E_v - E_{v-1})|_{v=0} \doteq D$

### 3.3.4 Interpretation von Schwingungs-Rotations-Spektren

- Grobe Energieabhängigkeit: Bereiche mit gleichem Schwingungsübergang  $\Delta v$ 
  - Schwingungsübergänge haben  $E_v - E_{v-1} = h\nu_0$  in harmonischer Näherung
    - \* Abstand der Bereiche ist bestimmt durch Größenordnung der Übergangsfrequenzen, also  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$
  - Spezialfall  $\Delta v = 0$ (reine Rotationsübergänge) liegen im Mikrowellenbereich
  - Typische Schwingungsübergänge  $\Delta v = 1$  im IR-Bereich
  - Weitere Schwingungsübergänge(Obertöne)  $\Delta v = 2, 3, \dots$  im IR-Bereich oder sichtbaren Bereich

- \* Obertöne, da sich das Spektrum fast identisch wiederholt
- \* Erklärung: Anharmonischer Effekt oder durch höhere Terme in der Entwicklung von  $\vec{\mu}(R)$
- Kann Schwingungsenergie  $h\nu_0$  bei der Position des Q-Zweigs ablesen
- Feine Energieabhängigkeit: Bereiche mit gleichem Rotationsübergang  $\Delta j, \Delta m$ 
  - Klassifiziere Bereiche mit  $\Delta j$ : ... /O-/P-/Q-/R-/S/... -Zweig hat  $\Delta j = \dots / -2/ -1/0/1/2 \dots$ 
    - \* Auswahlregel für Übergänge ist  $\Delta j = \pm 1$ 
      - Manche mehratomigen Moleküle erlauben Schwingungsübergänge mit  $\Delta j = 0 \Rightarrow$  Q-Zweig
      - Moleküle mit ungewöhnlichem Elektron-Grundzustand (zB  $^2\Pi_{1/2}$ ) können  $\Delta j = 0$  haben
    - \* Typisch für Schwingungsübergänge: Kein Q-Zweig (wegen Auswahlregel  $\Delta j \neq 0$ )
  - Rotationsübergänge  $E_j - E_{j-1} = 2Bj$  in starrer-Rotator-Näherung  $\Rightarrow$  Linien haben selbe Abstände
  - Linienintensitäten für Übergang  $j \rightarrow j \pm 1$  ist  $\propto (2j+1)e^{-\frac{B}{k_B T}j(j+1)}$
  - Achtung: Zentrifugaldehnung verringert Übergangsenergie  $\Rightarrow$  Im P-/R-Zweig nehmen Abstände zwischen Energieniveaus für große  $j$  zu/ab
    - \* Formal: Mit  $E_j = Bj(j+1) - Dj^2(j+1)^2$  ist findet man für  $j-1 \rightarrow j$ :  $E_j - E_{j-1} = 2Bj - 4Dj^3$  und für  $j \rightarrow j-1$ :  $E_{j-1} - E_j = -2Bj - 4Dj^3$
  - Außerdem: Unterschiedliche Rotationskonstanten  $B', B$  für  $v$  und  $v'$  verringern Übergangsenergie immer
    - \* Für  $v' > v$  nimmt Gleichgewichtsabstand zu (mehr Energie)  $\Rightarrow B \propto \frac{1}{I} \propto \frac{1}{R^2} \Rightarrow B' < B$
    - \* Formal:  $E'_j - E_{j-1} = (B + B')j - (B - B')j^2, E_{j-1} - E'_j = -(B + B')j - (B - B')j^2$
- Feinste Energieabhängigkeit: Peaks spalten auf wegen unterschiedlichen Eigenschaften der Isotope (Isotopieeffekte)
  - Isotope haben unterschiedliche Massen und verändern damit  $\mu$  (und auch  $I$  bzw  $\nu_0$ ) und  $B$  für einzelne Moleküle
- Notation für Schwingungsübergänge: Bezeichne Anfangszustand mit  $v$  oder  $v''$  und Endzustand mit  $v'$

## 3.4 Raman-Spektroskopie

### 3.4.1 Grundlagen

- Effekt: Inelastische Streuung von Photonen an Materie
  - Elastische/inelastische Streuung:  $\Longleftrightarrow$  Kein Energieübertrag/Energieübertrag bei der Streuung
    - \* In elastischer Streuung kein Energieübertrag  $\Rightarrow$  Keine Änderung der Besetzungsverhältnisse  $\Rightarrow$  Keine Information über Energieniveaus des Moleküls
  - Gegensatz zur Rayleigh-Streuung bzw elastischen Streuung von Photonen an Materie
  - Streuung ist 2-Photonen-Prozess  $\Rightarrow$  Erwarte für Drehimpulserhaltung die Auswahlregel  $\Delta j = 0, \pm 2$ 
    - \* 2-Photonen-Prozess, da man ein einlaufendes und ein auslaufendes Photon hat
    - \* Gegensatz zu Prozessen mit ungerader Photonen-Anzahl, bei denen  $\Delta j = \pm 1$  erlaubt ist
      - Bsp: Absorption (1 Photon), spontane Emission (1 Photon), stimulierte Emission (3 Photonen)
- Experiment zu Raman-Spektroskopie
  - Aufbau ähnlich wie bei Absorptionsspektroskopie, aber hier hat man fundamental anderen Effekt (Streuung)
- 1. Erzeuge monochromatische ( $\tilde{\nu}_0$ ) EM-Strahlung mit hoher Intensität
  - Verwende heute Laser, früher Hg-Lampe
  - Brauche monochromatische EM-Strahlung, da man sonst mehrere Rayleigh-Peaks bekommt und die Raman-Effekt im Spektrum nicht sehen kann
  - Brauche hohe Intensität, da die Raman-Streuung gegenüber der Rayleigh-Streuung stark unterdrückt ist

2. EM-Strahlung wird an der Probe gestreut
3. Sammle gestreute EM-Strahlung mit einer Linse und fokussiere sie auf Monochromator
  - Früher: Positioniere Linse senkrecht zur Einstrahlrichtung, da man so maximal viel gestreute Photonen im Vergleich zu transmittierten Photonen bekommt
  - Heute: Habe bessere Monochromatoren  $\Rightarrow$  Kann Monochromator in Einstrahlrichtung positionieren und so kompakteren Versuchsaufbau erreichen
4. Verwende Monochromator, um Photonen aus Rayleigh-Streuung rauszufiltern
  - Rayleigh-Streuung hat höhere Intensität als Raman-Streuung um Faktor  $10^2 \Rightarrow$  Unterdrückung der Rayleigh-Linie ist essentiell
  - Photonen aus Rayleigh-Streuung haben alle dieselbe Frequenz  $\tilde{\nu}_0 \Rightarrow$  Kann sie von Raman-Photonen unterscheiden
  - Schalte evtl mehrere Monochromatoren hintereinander (Doppel- und Tripelmonochromatoren)
5. Nehme Spektrum mit einem Detektor auf
  - Typisch:  $\tilde{\nu}_0$  ist sichtbares Licht  $\tilde{\nu}_0 \sim 20\,000\text{ cm}^{-1} = \frac{1}{500\text{ nm}}$ 
    - \* Kann  $\tilde{\nu}_0$  frei wählen  $\Rightarrow$  Wähle sichtbares Licht, da man hier die beste Technik hat
    - \* Bekomme Rotations-Schwingungs-Spektrum, das nicht um  $\tilde{\nu} = 0$ , sondern um  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$  mit der Einstrahlfrequenz  $\tilde{\nu}_0$  zentriert ist
    - \* Benötige gute Auflösung, um  $\Delta\tilde{\nu} \sim 1\text{ cm}^{-1}$  bei  $\tilde{\nu}_0 \sim 20\,000\text{ cm}^{-1}$  messen zu können

### 3.4.2 Beschreibung von Raman-Streuung

- Qualitative quantenmechanische Beschreibung von Streuung von Photonen an Molekülen
  - Virtueller Zustand :  $\Longleftrightarrow$  Zustand im Molekül, der kein Energie-Eigenzustand des Moleküls ist
    - \* Kein Energie-Eigenzustand  $\Rightarrow$  Instabil  $\Rightarrow$  Zerfällt nach sehr kurzer Zeit wieder
    - \* Analogie zu QFT: Virtuelle Teilchen sind instabile Anregungen eines Felds
- 1. Ausgangslage: Molekül befindet sich in irgendeinem Zustand
- 2. Photon trifft auf Molekül und regt es in einen virtuellen Zustand an
  - Wenn das Photon die passende Energie hätte, um das Molekül in einen stabilen Zustand (Energie-Eigenzustand) anzuregen, hätte man Absorption und keine Streuung
- 3. Virtueller Zustand zerfällt nach kurzer Zeit in einen energetisch niedrigeren, stabilen Zustand (dabei wird ein Photon emittiert)
  - Rayleigh-Streuung: Stabiler Zustand ist selber Zustand, den das Molekül vor der Anregung hatte
  - Raman-Streuung als Anregung (Stokes-Linie): Stabiler Zustand liegt energetisch höher als der Zustand vor der Anregung
  - Raman-Streuung als Abregung (Anti-Stokes-Linie): Stabiler Zustand liegt energetisch niedriger als der Zustand vor der Anregung
  - Emittiertes Photon hat Energiedifferenz als Energie  $\Rightarrow$  Für  $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0/\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0/\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_0$  erhält man Stokes-/Rayleigh-/Anti-Stokes-Linie
- Klassische Beschreibung für 2-atomiges Molekül
  - Modell: Wechselwirkung zwischen EM-Strahlung und Elektronenverteilung im Molekül führt zu induziertem Dipolmoment  $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}$  mit Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$ 
    - \* Ein nicht-verschwindendes Dipolmoment bedeutet nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit für Übergänge
    - \* Externes E-Feld hat die Form  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$  für EM-Strahlung im Vakuum
    - \* Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist eine Matrix, die durch einen Basiswechsel diagonalisiert werden kann
  - Rechnung hier nur für eindimensionale Probleme, Verallgemeinerung ist Fleißarbeit
  - Für schwingendes Molekül in einer Dimension gilt
 
$$\mu_{\text{ind}} \approx \alpha|_{R_e} E_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \partial_R \alpha|_{R_e} E_0 R_0 \{ \cos(\omega_0 - \omega_{\text{vib}})t - \cos(\omega_0 + \omega_{\text{vib}})t \}$$



1. Für schwingendes Molekül gilt  $R = R_e + R_0 \sin \omega_{\text{vib}} t$
2. Entwickle  $\alpha$  für kleine Auslenkungen  $\alpha(R) \approx \alpha|_{R_e} + \partial_R \alpha|_{R_e} (R - R_e) = \alpha|_{R_e} + \partial_R \alpha|_{R_e} R_0 \sin \omega_{\text{vib}} t$
3.  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E \alpha (\alpha|_{R_e} + \partial_R \alpha|_{R_e} R_0 \sin \omega_{\text{vib}} t) E_0 \sin \omega_0 t$   
 $= \alpha|_{R_e} E_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \partial_R \alpha|_{R_e} E_0 R_0 \{ \cos(\omega_0 - \omega_{\text{vib}}) t - \cos(\omega_0 + \omega_{\text{vib}}) t \}$ 
  - \* Verwende Identität  $\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} (\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta))$
- \* Term  $\propto \alpha|_{R_e}$  liefert Rayleigh-Streuung
  - Für Rayleigh-Streuung findet man die Auswahlregel  $\alpha|_{R_e} \neq 0$
- \* Term  $\propto \partial_R \alpha|_{R_e}$  liefert Raman-Streuung
  - Für Raman-Streuung findet man die Auswahlregel  $\partial_R \alpha|_{R_e} \neq 0$
  - Beitrag  $\propto \cos(\omega_0 - \omega_{\text{vib}}) t$  liefert Stokes-Linie
  - Beitrag  $\propto \cos(\omega_0 + \omega_{\text{vib}}) t$  liefert Anti-Stokes-Linie
- \* Wegen anharmonischen Effekten gibt es auch Raman-Effekte mit  $\omega'_{\text{vib}} = n \omega_{\text{vib}}$  mit  $n = 2, 3, \dots$
- Für um eine Achse rotierendes Molekül gilt  $\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\gamma}{2} E_0 \{ \cos(\omega_0 + 2\omega_{\text{rot}}) t + \cos(\omega_0 - 2\omega_{\text{rot}}) t \}$ 
  1. Rotierendes Molekül hat oszillierende Polarisierbarkeit  $\alpha = \alpha_0 + \gamma \cos(2\omega_{\text{rot}} t)$ 
    - \* Allgemeiner Ansatz für oszillierende Polarisierbarkeit: Konstante  $\alpha_0$  und isotropieabhängiger (Isotropie  $\gamma$ ) Oszillationsterm
    - \* Faktor 2 zur Oszillationsfrequenz, da die Polarisierbarkeit nach einer halben Umdrehung wieder identisch ist(?)
  2.  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E = (\alpha_0 + \gamma \cos(2\omega_{\text{rot}} t)) E_0 \cos \omega_0 t = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{\gamma}{2} E_0 \{ \cos(\omega_0 + 2\omega_{\text{rot}}) t + \cos(\omega_0 - 2\omega_{\text{rot}}) t \}$ 
    - \* Verwende Identität  $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} (\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta))$
    - \* Verwende hier  $E = E_0 \cos \omega_0 t$  statt  $E = E_0 \sin \omega_0 t$ , da das das Ergebnis vereinfacht (und die Phase kein interessanter Effekt ist)
  - \* Interpretation der Terme als Rayleigh- und Raman-Streuung analog zum schwingenden Molekül
  - \* Auswahlregeln:  $\alpha_0 \neq 0$  (Rayleigh-Streuung) und  $\gamma \neq 0$  (Raman-Streuung)
- Unterschiedliche Intensitäten für Stokes- und Anti-Stokes-Linie  $\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \frac{n_{v=1}}{n_{v=0}} = e^{-\frac{\hbar \omega_{\text{vib}}}{k_B T}}$ 
  - Für die einzelnen Linien gilt  $I_{0 \rightarrow 1} \propto n_{v=0} \propto e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$  und  $I_{1 \rightarrow 0} \propto n_{v=1} \propto e^{-\frac{E_0 + \hbar \omega_{\text{vib}}}{k_B T}}$  mit Grundzustandsenergie  $E_0$ , Energiedifferenz  $\hbar \omega_{\text{vib}}$  zwischen den Schwingungszuständen  $v = 0$  und  $v = 1$  und Besetzungszahlen  $n_v$  der Zustände
  - Näherung: Berücksichtige nur Schwingungsübergänge  $v = 0 \rightarrow v = 1$  und  $v = 1 \rightarrow v = 0$ , da höhere Schwingungszustände ( $v = 2$  etc) sehr geringe Besetzungszahlen  $n_v$  haben  $\Rightarrow I_{\text{Stokes}} = I_{0 \rightarrow 1}$  und  $I_{\text{Anti-Stokes}} = I_{1 \rightarrow 0}$
  - Bei Raumtemperatur bekommt man  $\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} \sim 0.1$
- Einfluss des Kernspins auf Rotationsstruktur
  - Effekt: Unterschiedliche Besetzungszahlen für Zustände mit geradem  $j$  und ungeradem  $j$  wegen Statistik-Effekten
    1. Paritätseigenwert der Gesamtwellenfunktion mit Spin-Statistik-Theorem festgelegt:  $P = 1/P = -1$ , wenn die unter  $\mathcal{P}$  vertauschenden Molekülteile insgesamt Boson/Fermion sind bzw. geraden/ungeraden Kernspin  $I$  haben
    2. Rotations-Wellenfunktion ist Kugelflächenfunktion  $\Rightarrow$  Paritätseigenwert  $P = (-1)^j$
    3. Kernspin-Wellenfunktion ist Konstruktion aus Clebsch-Gordon-Koeffizienten aus Drehimpulsaddition  $(2I+1) \otimes (2I+1) \Rightarrow$  Zähle symmetrische Zustände  $g_s$  und antisymmetrische Zustände  $g_a$  mit  $\frac{g_a}{g_s} = \frac{I}{I+1}$ 
      - \* Gesamtdrehimpuls-Zustände  $j$  haben Symmetrie  $(-1)^{j_1+j_2-j} = (-1)^{2I-j}$  und  $2j+1$  mögliche Ausrichtungen
      - \* Symmetrische Zustände  $j \in \{0, 2, \dots, 2I\}$  haben Entartung  $g_s = \sum_{k=0}^I 2(2k)+1 = (I+1)(2I+1)$  mit  $j = 2k$
      - \* Antisymmetrische Zustände  $j \in \{1, 3, \dots, 2I-1\}$  haben Entartung  $g_a = \sum_{k=0}^{I-1} 2(2k+1) + 1 = I(2I+1)$  mit  $j = 2k$

4. Damit ist das Intensitätsverhältnis zwischen Zuständen mit geradem  $j$  und ungeradem  $j$  durch das Verhältnis von symmetrischen und antisymmetrischen Kernspin-Zuständen bestimmt
- Effekt tritt auf bei Molekülen mit Paritätssymmetrie/Inversionszentrum
    - \* Nur hier hat das Molekül Vertauschungssymmetrie und Statistik-Effekte werden wichtig
    - \* Bsp: Homonukleare zweiatomige Moleküle, zB  $H_2$
  - Spektrum: Übergänge zwischen geraden  $j$  und Übergänge zwischen ungeraden  $j$  haben unterschiedliche Intensitäten
  - Effekt ist wichtig in Raman-Spektroskopie, da sich hier die Parität der Rotations-Wellenfunktion bei einem Übergang nicht ändert wegen  $\Delta j = \pm 2$ 
    - \* Bei Rotations-Spektroskopie muss Statistik auch berücksichtigt werden, aber die Effekte mitteln sich raus, da an jedem Übergang ein Zustand mit geradem  $j$  und ein Zustand mit ungeradem  $j$  beteiligt ist und die Besetzungszahlen beider Zustände eingehen

### 3.4.3 Klassifikation von Molekülen nach Raman-Aktivität

- Zweiatomige Moleküle haben i.A.  $\partial_R \alpha|_{R_e} \neq 0$  und  $\gamma \neq 0 \Rightarrow$  Sind immer Raman-aktiv
- Mehratomige Moleküle
  - Achtung: Ableitung  $\partial_R$  hier nur nach Schwingungskordinaten
  - Lineare Kreisel haben i.A.  $\partial_R \alpha|_{R_e} \neq 0$  und  $\gamma \neq 0$
  - Symmetrische Kreisel haben i.A.  $\partial_R \alpha|_{R_e} \neq 0$  und  $\gamma \neq 0$
  - Mehratomiges Molekül mit Inversionszentrum: Schwingungs- und Raman-Spektroskopie ergänzen sich perfekt
    - \* Für symmetrische Streckschwingung keine Schwingungsübergänge, aber dafür Raman-Effekt
    - \* Für andere Schwingungen kein Raman-Effekt, aber dafür Schwingungsübergänge

### 3.4.4 Interpretation von Raman-Spektren

- Großer Peak bei  $\tilde{\nu}_0$  bei der Einstrahlfrequenz durch Rayleigh-Streuung
  - Liefert keine Information über Eigenschaften der Moleküle  $\Rightarrow$  Für Auswertungen nicht benötigt
  - Eigentlich sollte der Peak um Faktor  $10^2$  höher sein als die anderen Peaks, ist im Experiment aber durch Monochromatoren stark unterdrückt
- Restliches Spektrum sehr ähnlich zum Rotations-Schwingungs-Spektrum aus Absorptionsspektroskopie
  - Besonderheit: Wegen  $\Delta j = 0, \pm 2$  ist nur jeder zweite Peak im Rotationsspektrum sichtbar
    - \* Nenne die Zweige für  $\Delta j < 0 / \Delta j > 0$  deshalb nicht P-/R-Zweig, sondern O-/S-Zweig
  - Besonderheit: Für Raman-Streuung ist  $\Delta j = 0$  erlaubt  $\Rightarrow$  Erhalte zusätzlich einen Q-Zweig
    - \* Q-Zweig ist ein Peak mit erhöhter Intensität zwischen R- und P-Zweig
  - Übergangsenergien von Raman-Übergängen  $\Delta j = 2$ :  $E_{j+2} - E_j = B(4j + 6)$

# Kapitel 4

## Elektronische Spektroskopie

### 4.1 Elektronische Spektroskopie

#### 4.1.1 Grundlagen

- Energiebereich  $10^6 \text{cm}^{-1} / 10^{-16} \text{s} / 10^4 \text{THz} / 10 \text{eV}$ 
  - Anschaulich: Nahinfrarot, sichtbarer Bereich und Ultraviolett
  - Energiebereich ist deutlich über typischer thermischer Energie  $\Rightarrow$  Bei Raumtemperatur befinden sich quasi alle Elektronen im Grundzustand
- Elektronische Spektren = Bandenspektren
  - Elektronisches Spektrum hat dreifache Struktur
    - \* Ein elektronischer Übergang liefert ein Bandensystem mit vielen möglichen Banden (Abstand der Bandensysteme ist  $\mathcal{O}(10 \text{eV})$ )
    - \* Ein Schwingungsübergang liefert eine Bande mit vielen möglichen Bandenlinien (Abstand der Banden ist  $\mathcal{O}(10 \text{meV})$ )
    - \* Ein Rotationsübergang entspricht einer Bandenlinie (Abstand der Bandenlinien ist  $\mathcal{O}(10 \mu\text{eV})$ )
    - \* Kann die 3 Strukturen unterscheiden, da die zugehörigen Übergänge unterschiedliche Größenordnungen haben
  - Benennung: Kann bei geringer Auflösung die Rotationsübergänge eines elektronischen Übergangs nicht auflösen  $\Rightarrow$  Linien zu einem Schwingungsübergang sehen aus wie ein Band

#### 4.1.2 Elektronische Zustände

- Quantenzahlen für Eielektronen-Zustände
  - Bahndrehimpuls  $l$  ist keine gute Quantenzahl, wird aber manchmal verwendet
    - \* Begründung: Moleküle sind nicht isotrop
    - \* Näherungsweise gute Quantenzahl für innere, abgeschirmte Schalen
    - \* Näherungsweise gute Quantenzahl bei starken Wechselwirkungen
  - Bahndrehimpuls-Ausrichtung  $m_l$  entlang der Kernverbindungsachse ist gute Quantenzahl für zweiatomige Moleküle
  - Führe neue Quantenzahl  $\lambda = |m_l|$  ein
    - \* Motivation: Im zweiatomigen Molekül gibt es ein elektrisches Feld entlang der Kernverbindungsachse  $\Rightarrow$  Zustände  $\pm m_l$  sind entartet (Stark-Effekt)  $\Rightarrow$  Definiere neue Quantenzahl  $|m_l|$
    - \* Zustände mit  $\lambda \neq 0$  sind zweifach entartet bezüglich  $m_l$  wegen der Definition von  $\lambda$
    - \* Zustände mit  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$  nennt man  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ -Orbitale
  - Spin  $s = \frac{1}{2}$  und Spin-Ausrichtung  $m_s$  sind gute Quantenzahlen
    - \* Zustände sind bezüglich  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  zweifach entartet
  - Paritäts-Quantenzahl  $u/g$  ist gute Quantenzahl für Moleküle mit Paritätssymmetrie bzw Inversionszentrum

- Quantenzahlen für Mehrelektronenzustände im Hundschen Kopplungsfall a
  - Betrag der Gesamtbahndrehimpuls-Ausrichtung  $\Lambda$ 
    - \* Elektron-Bahndrehimpulse können zu Gesamtbahndrehimpuls  $L$  (keine gute Quantenzahl) koppeln
    - \* Ausrichtung des Gesamtbahndrehimpuls  $m_L$  ist eine gute Quantenzahl, da  $m_l$  gute Quantenzahlen sind
    - \* Verwende  $\Lambda = |m_L|$  als Quantenzahl wegen Stark-Effekt-Entartung
    - \* Zustände mit  $\Lambda \neq 0$  sind zweifach entartete bezüglich  $m_L$  wegen der Definition von  $\Lambda$
    - \* Zustände mit  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  nennt man  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ -Orbitale
    - \* Voll besetzte Einelektron-Zustände  $\sigma^2, \pi^4, \delta^4, \dots$  tragen nicht zu  $\Lambda$  bei, da sie entweder  $m_l = 0$  haben ( $\sigma^2$ ) oder es zu jedem Elektron mit  $+m_l$  ein Elektron mit  $-m_l$  gibt, sodass sich deren Effekte auf  $m_L$  aufheben ( $\pi^4, \delta^4, \dots$ )
  - Gesamtspin-Ausrichtung  $\Sigma$ 
    - \* Elektron-Spins können zu Gesamtspin  $S$  (gute Quantenzahl) koppeln
    - \* Verwende  $\Sigma = m_S$  als Quantenzahl  $\Rightarrow \Sigma < 0$  erlaubt (im Gegensatz zu  $\Lambda, \Omega$ )
    - \* Achtung: Verwechslungsgefahr mit dem  $\Sigma$ - bzw  $\Lambda = 0$ -Orbital für
    - \* Einelektron-Zustände  $\sigma^2, \pi^4, \delta^4, \dots$  tragen nicht zu  $\Sigma$  bei, da sie mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt sind
  - Elektron-Gesamtdrehimpuls-Ausrichtung  $\Omega$ 
    - \* Gesamtbahndrehimpuls  $L$  und Gesamtspin  $S$  koppeln zum Gesamtdrehimpuls  $J$  (keine gute Quantenzahl)
    - \* Ausrichtung des Gesamtbahndrehimpulses  $m_J$  ist eine gute Quantenzahl
    - \* Verwende  $\Omega = |m_J|$  als Quantenzahl wegen Stark-Effekt-Entartung
  - Molekül-Gesamtdrehimpuls  $J$ 
    - \* Muss außerdem Kopplung des Elektron-Gesamtdrehimpulses mit dem Rotations-Drehimpuls berücksichtigen
  - Paritäts-Quantenzahl  $u/g$  ist gute Quantenzahl für Moleküle mit Paritätssymmetrie bzw Inversionszentrum
  - Notiz: Besetzung der Mehrelektron-Zustände nach Hundschen Regeln analog zu Atomphysik
- Hundsche Kopplungsfälle
  - Situation: Habe 3 konkurrierende Effekte (Terme im Hamilton-Operator), die hierarchisch in Störungstheorie behandelt werden
    - \* Festlegung der Drehimpulsbasis des Problems folgt aus Hierarchie der Effekte in Störungstheorie
    - \* Effekt 1: Stark-Effekt  $H_E$ 
      - Molekülachse ist Vorzugsachse, da das E-Feld des Moleküls entlang dieser Achse verläuft
    - \* Effekt 2: Spin-Bahn-Kopplung  $H_{LS}$  der Elektron-Drehimpulse
    - \* Effekt 3: Kopplung der Elektron-Drehimpulse an den Rotations-Drehimpuls  $H_R$ 
      - Achse senkrecht zur Molekülachse ist Vorzugsachse, da das Molekül um diese Achse rotiert
    - \* Erwarte  $3! = 6$  Kopplungsfälle für alle möglichen Hierarchien
      - 2 Hierarchien führen zu denselben Quantenzahlen, daher bekommt man nur 5 Kopplungsfälle
  - Hundscher Kopplungsfall a:  $H_E \gg H_{LS} \gg H_R$ 
    - \* Dominant bei typischen Molekülen
    - \* Gute Quantenzahlen  $\Lambda, S, \Sigma, \Omega, J$
    - \* Auswahlregeln  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0; \Delta\Sigma = 0; \Delta\Omega = 0, \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1$
  - Hundscher Kopplungsfall b:  $H_E \gg H_R \gg H_{LS}$ 
    - \* Dominant bei leichten Elementen und Hybriden (Verbindungen mit Wasserstoff)
    - \* Gute Quantenzahlen  $\Lambda, N, S, J$ 
      - $N = \Lambda + R$  mit Kern-Rotation-Ausrichtung  $N$

- \* Auswahlregeln  $\Delta L = 0, \pm 1; \Delta S = 0; \Delta \Sigma = 0; \Delta \Omega = 0, \pm 1; \Delta N = 0, \pm 1$
- Hundscher Kopplungsfall c:  $H_{LS} \gg H_E \gg H_R$ 
  - \* Dominant bei schweren Elementen
  - \* Gute Quantenzahlen  $J_a, J, \Omega$
- Hundscher Kopplungsfall d:  $H_R \gg H_E \gg H_{LS}$ 
  - \* Gute Quantenzahlen  $L, R, N, S, J$
- Hundscher Kopplungsfall e:  $H_R \gg H_{LS} \gg H_E$  und  $H_{LS} \gg H_R \gg H_E$ 
  - \* Dominant bei Rydberg-Zuständen
  - \* Gute Quantenzahlen  $J_a, R, J$
- Laporte-Auswahlregel
  - Aussage: Für zentralsymmetrisches Molekül sind nur  $g \rightarrow u$ - und  $u \rightarrow g$ -Übergänge erlaubt, keine  $g \rightarrow g$ - oder  $u \rightarrow u$ -Übergänge
- Vereinfachtes Modell für konjugiertes  $\pi$ -System: Elektronen im 1D-Kasten
  - Länge  $L$  des konjugierten  $\pi$ -Systems: Doppelte Bindungslänge für jede konjugierte Doppelbindung
    - \* Eine konjugierte Doppelbindung: Paar aus Doppelbindung und Einfachbindung
  - Energieniveaus  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$  mit Länge  $L$  des Kastens und  $n \in \mathbb{N}_+$
  - Elektronen sind Fermionen  $\Rightarrow$  Jeder Zustand kann doppelt besetzt werden ( $m_s$ -Entartung), 2 Elektronen pro Doppelbindung  $\Rightarrow$  So viele Zustände besetzt, wie Doppelbindungen beteiligt sind
  - Dominanter Absorptionsprozess: Übergang  $n \rightarrow n + 1$  mit dem Grundzustand  $n$

### 4.1.3 Schwingungsstruktur von Bandenspektren

- Potentialenergiekurven
  - Anschaulich: Schwingungs-Potentialkurve  $E(R)$  des Moleküls für jeden elektronischen Zustand in einem Diagramm
  - Potential-Minimum des angeregten elektronischen Zustands kann bei kleinerem, größerem oder gleichem Abstand wie das Potential-Minimum des elektronischen Anfangszustands liegen
    - \* Größerer Abstand: Typisch für Moleküle (Molekülausdehnung sollte bei größerer Energie zunehmen)
    - \* Gleicher Abstand: Sehr große Moleküle (zusätzliche Energie hat keinen großen Effekt)
    - \* Kleinerer Abstand: Möglich bei Ionisation (z.B.  $O_2 \rightarrow O_2^+$ )
  - Kann für großen Abstand der Gleichgewichtszustände auch Anregungen ins Kontinuum haben
    - \* Spektrum wird dann ab einer bestimmten Übergangsenergie kontinuierlich
- Franck-Condon-Prinzip
  - Qualitativ: Elektronische Übergänge haben erhöhte Intensität, wenn die Elektron-Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands im selben Kernabstand ein Maximum hat wie die Elektron-Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Anfangszustands
  - Formal: Für elektronische Übergänge kann man sudden approximation verwenden
    - \* Gegensatz zu adiabatic approximation (langsamer Übergang)
  - Begründung: Elektronische Übergänge laufen schnell ab wegen  $\mathcal{O}(10 \text{ eV}) / \mathcal{O}(10^{-16} \text{ s})$ 
    - \* Typische Zeitskalen im Molekül sind deutlich kleiner  $\Rightarrow$  Molekül kann sich nicht verformen
  - Quantitativ: Intensität eines elektronischen Übergangs ist proportional zum Franck-Condon-Faktor:  $I \propto N E_0^2 |\mu_{fi}|^2 = N E_0 |M_{el} S|^2$ 
    - \* Größen: Besetzungszahl  $N$  des Zustands, Amplitude des E-Felds  $E_0$ , elektronisches Übergangsmoment  $M_{el}$ , Kern-Überlappungs-Integral  $S$
- Faktor  $|S|^2$  mit  $S := \int d^3 R \psi_{\text{Kern}}^* \psi_{\text{Kern}}$  in  $\mu_{fi} = M_{el} S_{v'v}$

- Für Elektron-Schwingungs-Übergang heißt  $S = S_{v'v}$  Franck-London-Faktor
- Für Elektron-Schwingungs-Rotations-Übergang heißt  $S = S_{v'vj'j}$  Hönl-London-Faktor(tritt selten auf)
- Herleitung von  $\mu_{fi} = M_{el} S_{v'v}$ 
  1. Grundlage: Dipol-Operator  $\mu = \mu_{el} + \mu_{Kern} = -\sum_i e r_i + \sum_\alpha Z_\alpha R_\alpha$  und Molekül-Wellenfunktion  $\Psi = \psi_{el} \psi_{Kern}$ 
    - \* Dipol-Operator durch Dipol von jedem Teilchen im Problem
  2. Berechne Übergangsdipolmoment  $\mu_{fi} = \int d^3 r \int d^3 R \psi_{el}^* \psi_{Kern}^* (\mu_{el} + \mu_{Kern}) \psi_{el} \psi_{Kern} = \int d^3 R M_{el} \psi_{Kern}^* \psi_{Kern}$ 
    - \* Notation: Kernkoordinaten  $R$  vs Elektronkoordinaten  $r$
    - \* Beitrag durch Kern-Dipolmoment  $\mu_{Kern}$  verschwindet wegen  $\int d^3 r \psi_{el}^* \psi_{el} = 0$  für echte Übergänge  $f \neq i$
    - \* Führe elektronisches Übergangsmoment  $M_{el} = \int d^3 r \psi_{el}^* \mu_{el} \psi_{el}$  ein(abhängig von Kernkoordinaten)
  3. Verwende Born-Oppenheimer-Näherung  $\Rightarrow \mu_{fi} = \int d^3 R M_{el} \psi_{Kern}^* \psi_{Kern} \approx M_{el} \int d^3 R \psi_{Kern}^* \psi_{Kern} =: M_{el} S$ 
    - \* Elektronisches Objekt  $M_{el}$  ist nur schwach von Kernkoordinaten abhängig  $\Rightarrow$  Kann den Term aus dem Integral ziehen

#### 4.1.4 Rotationsstruktur von Bandenspektren

- Einfluss von Rotationsübergängen nur in hochauflösender Spektroskopie messbar
  - Rotationsspektrum ist um Faktor  $10^6$  gegenüber dem elektronischen Spektrum unterdrückt
  - Bezeichne Rotationsstruktur von elektronischen Übergängen deshalb als Feinstruktur(nicht zu verwechseln mit der Feinstruktur in Atomen) der Elektron-Schwingungs-Übergänge
- Veränderung von  $B$  durch elektronische Anregung
  - Zustände vor und nach der elektronischen Anregung haben verschiedene Rotationskonstante  $B$ 
    - \* Grund: Struktur des Moleküls kann sich durch elektronische Anregung ändern
  - $B' < B''$  ist der Normalfall
    - \* Bei einer elektronischen Anregung nehmen Abstände im Molekül zu  $\Rightarrow$  Wegen  $B \propto \frac{1}{I} \propto \frac{1}{r^2}$  nimmt  $B$  dann ab
  - $B' > B''$  und  $B' = B''$  treten selten auf
- Bandenkopf und Fortrat-Diagramme
  - Fortrat-Diagramm:  $j$ -Abhängigkeit der Übergangsenergien(bzw  $\tilde{\nu}$ )
    - \* Auswahlregel für Elektron-Rotations-Übergänge  $\Delta j = 0, \pm 1 \Rightarrow$  Bekomme P-, Q-, R-Zweig
      - Q-Zweig:  $j' = j \Rightarrow$  Übergangsenergie abhängig von  $B' - B''$
      - R-/P-Zweig: Erhalte Parabeln wegen  $E'_{rot} - E_{rot} = B' j'(j' + 1) - B'' j(j + 1)$
    - \* Erhalte für  $B' = B''$  Geraden im Fortrat-Diagramm(wie in normaler Rotationsspektroskopie)
    - \* Erhalte für  $B' < B''/B' > B''$  eine Parabel mit maximaler/minimaler Übergangsenergie, da das Minimum der Parabel bei  $j > 0$  liegt
  - Beobachtung: Bandenkopf für  $B' \neq B''$ : Kante im Rotationsspektrum
    - \* Bei maximaler/minimaler Übergangsenergie gibt es hohe Anzahl an Linien mit großer Intensität
  - Beobachtung: Übergangsenergien im Q-Zweig ändern sich für zunehmendes  $j$

#### 4.1.5 Absorptionsmessung mit Lambert-Beerschem Gesetz

- Lambert-Beersches Gesetz  $\frac{I}{I_0} = e^{-\kappa c d}$  bzw  $\log \frac{I_0}{I} = \kappa c d$ 
  - Größen: Transmission  $\frac{I}{I_0}$ , Absorption  $1 - \frac{I}{I_0}$ , Absorptionskoeffizient  $\kappa$ , Schichtdicke  $d$ , Konzentration  $c$
  - $\log \frac{I_0}{I} > 0$  heißt optische Dichte oder Absorbanz

- Historische Formulierung mit  $\log_{10}$ :  $\frac{I_0}{I} = 10^{-\epsilon cd}$  bzw  $\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\epsilon cd$ 
  - \* Größe: Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$
  - \* Konvention: Arbeite mit der historischen Formulierung
- Oszillatorstärke  $f = \frac{4\pi m_e \nu_{fi}}{3e^2 \hbar} |\mu_{fi}|^2 = \frac{m_e \epsilon_0 c}{e^2 N_A} \alpha$ 
  - Anschaulich: Dimensionslose Größe zu Charakterisierung der Stärke von Übergängen
    - \* Erlaubte elektronische Übergänge haben  $f = \mathcal{O}(1)$
    - \* Spin-Umklapp-Prozesse haben  $f = \mathcal{O}(10^{-5})$
  - Integrierter Absorptionskoeffizient  $\alpha = \int d\nu \epsilon$ 
    - \* Anschaulich: Berücksichtige Linienform des Übergangs, indem über alle beitragenden Frequenzen integriert wird
  - Integrierter Absorptionskoeffizient hängt mit Übergangsdipolmoment zusammen  $\alpha = \frac{\pi \nu_{fi} N_A}{3 \epsilon_0 \hbar c} |\mu_{fi}|^2$
  - Empirische Reiche-Kuhn-Summenregel:  $\sum_n f_n = n_e(?)$  mit der Anzahl  $n_e$  der Elektronen im System
    - \* Bedeutung: Kann testen, ob ich alle elektronischen Übergänge berücksichtigt habe

#### 4.1.6 Abregungsprozesse

- Jablonski-Diagramm
  - Idee: Veranschauliche die möglichen elektronischen, Schwingungs- und Rotations-Übergänge in einem Molekül
  - Darstellung von Zuständen
    - \* Dicke Linie: Schwingungs-Grundzustand eines elektronischen Zustands
    - \* Dünne Linien: Angeregte Schwingungszustände eines elektronischen Zustands
    - \* Stelle Rotationszustände nicht dar, da deren Energiedifferenzen sehr klein sind
  - Darstellung von Übergängen
    - \* Pfeile: Übergänge mit Emission von sichtbarem Licht
    - \* Wellenlinien: Übergänge ohne Emission von sichtbarem Licht(zB IR-Strahlung)
- Chemische Reaktion( $10^{14}\text{s}^{-1}$ )
  - Änderung der Struktur des Moleküls
  - Nicht beschreibbar mit Jablonski-Diagrammen
- Energieübertragung zwischen Molekülen( $\mathcal{O}(10^9\text{s}^{-1})$ )
  - Anschaulich: Moleküle stoßen inelastisch miteinander(kinetische Gastheorie) und übertragen dabei Energie
  - Größenordnung des Effekts bestimmt durch die Stoßzahl aus kinetischer Gastheorie
- Elektronische Abregungsprozesse
  - Zwischen den elektronischen Prozessen liegen oft Schwingungsübergänge
  - Innere Konversion( $10^4\text{s}^{-1}$  bis  $10^{14}\text{s}^{-1}$ )
    - \* Übergang in einen hoch angeregten Schwingungszustand eines tieferliegenden elektronischen Zustands
    - \* Anschließend Abregung in den elektronischen Grundzustand durch Schwingungsübergänge
  - Fluoreszenz( $10^6\text{s}^{-1}$  bis  $10^9\text{s}^{-1}$ )
    - \* Elektronischer Übergang mit  $\Delta s = 0$ (kurze Lebensdauer)
    - \* Kashas Regel: Elektronischer Übergang findet erst statt, wenn man im Schwingungs-Grundzustand ist(ist nicht immer so, aber bevorzugt)
  - Phosphoreszenz( $10^{-2}\text{s}^{-1}$  bis  $10^4\text{s}^{-1}$ )
    - \* Elektronischer Übergang mit  $\Delta s = 1 \Rightarrow$  Unterdrückt/lange Lebensdauer
    - \* Sage Phosphoreszenz/intersystem crossing, wenn beim Übergang Strahlung/keine Strahlung emittiert wird

## 4.2 Weitere Themen

### 4.2.1 Photoelektronen-Spektroskopie

- Idee: Noch höhere Photon-Energien als bei Elektron-Spektroskopie  $\Rightarrow$  Moleküle werden ionisiert
  - Grundlage: Photoeffekt(hochenergetische Photonen schlagen Molekül-Ionen aus)
  - Kann Energie des emittierten Elektrons messen und damit auf Bindungsenergien im Molekül schließen
- Klassifizierung von PES(photoelectron spectroscopy)
  - UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy): Valenzelektronen werden ausgeschlagen
  - XPS(xray photoelectron spectroscopy): Rumpfelektronen werden ausgeschlagen
  - AES(auger electron spectroscopy): Rumpfelektron wird ausgeaschlagen, anderes Elektron füllt Loch im Rumpf und emittiert beim Übergang ein Photon, Photon schlägt beim Verlassen des Kerns weitere niederenergetische Elektronen(Auger-Elektronen aus)
- Koopmans Theorem: Molekül ändert sich nur leicht, wenn ein Rumpfelektron ausgeschlagen wird
  - Empirisches Theorem: Oft eine gute Näherung, aber nicht immer
- Experimenteller Aufbau für PES
  - Schwierigkeit: Emittiertes Elektron darf nicht direkt wieder absorbiert werden
    - \* Lösung: Mache PES für Moleküle in der Gasphase
    - \* Mit moderner Technik kann PES auch in dünnen Flüssigkeitsschichten durchgeführt werden
  - 1. Erzeuge geladene Moleküle und beschleunige sie in einem E-Feld
    - Kann mit Massenfilter bestimmte Moleküle rausfiltern
  - 2. Kreuze Molekül-Strahl mit gepulstem Laser-Strahl  $\Rightarrow$  Durch Photoeffekt werden Elektronen ausgeschlagen
  - 3. Sammle entstandene Elektronen mit Elektronen-Kollektor auf(Beschleunigung in weiterem E-Feld)
    - Kann das Experiment stationär(nur Anregung) oder zeitaufgelöst(Anregung und Abfrage) durchführen
- ZEKE-PES(zero kinetic energy photoelectron spectroscopy)
  - Idee: Wähle Photon-Energie so, dass das Elektron quasi in Ruhe(zero kinetic energy) erzeugt wird
  - ZEKE-PES erreicht Auflösungen bis  $25 \mu\text{eV}/0.2 \text{ cm}^{-1}$ (normale PES erreicht nur  $1 \text{ meV}/10 \text{ cm}^{-1}$ )
  - Experimentelle Realisierungen: ZEKE-PES(mit einer Anregung, benötige UV-Laser) oder 2-Photonen-ZEKE-PES(Anregung in zwei Schritten, resonant oder nichtlinear)

### 4.2.2 Nichtlineare Spektroskopie

- Idee: Berücksichtige auch nichtlineare(im E-Feld) Beiträge zur Polarisierbarkeit
  - Polarisierbarkeit  $P$  in  $E_{\text{loc}} = E_{\text{ext}} + P$  beschreibt Reaktion des Materials auf ein externes E-Feld
- Nichtlineare Effekte sind mit  $E$  bzw  $E^2$  unterdrückt
  - Benötige hohe E-Felder, damit nichtlineare Effekte wichtig werden(experimentell: Gepulste Laser)  $\Rightarrow$  Faktor  $\sim 10^6$  höhere Intensität
- Effekte sortiert nach Ordnungen des E-Felds in der Polarisierbarkeit
  - Lineare Effekte: Alles was bisher behandelt wurde(Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Raman- und Rayleigh-Streuung)



- Quadratische Effekte: Frequenzverdopplung, parametrische Effekte
  - \* Keine quadratischen Effekte bei Molekülen mit Inversionszentrum  $\Rightarrow$  Hier sind kubische Effekte die erste Korrektur
- Kubische Effekte: CARS(coherent anti-raman scattering), photon-Echos(analog zu Spin-Echo in NMR)
- Auch Effekte höherer Ordnung möglich, diese sind aber meist hinreichend stark unterdrückt