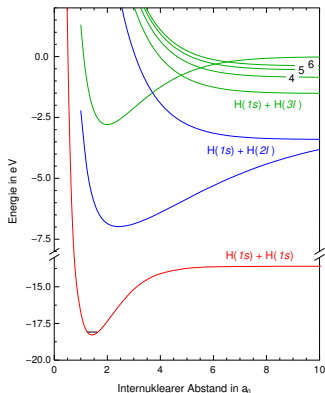


## Schwingungen (Vibrationen) zweiatomiger Moleküle

- Das Molekülpotential ist die Potentialkurve für die Schwingung
- $H_2$  Molekül

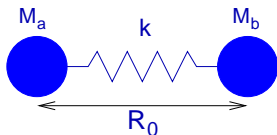


- Annäherung der Potentialkurve durch eine Parabel in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes  $R_0$

# Schwingungen

- Klassisch

$$E_p(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (1)$$



- Übergang zum Schwerpunktsystem und Einführung von Relativkoordinaten

$$M_{red} \cdot \frac{d^2(R - R_0)}{dt^2} = -k(R - R_0) \quad (2)$$

- Ansatz  $R - R_0 = A \cdot \cos \omega t$

$$-M_{red} \cdot \omega^2 \cdot A \cdot \cos \omega t = -k \cdot A \cdot \cos \omega t \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{M_{red}}} \quad (3)$$

# Schwingungen

- Quantenphysik:**

Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2M_{red}} + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 \right] \Psi_{vib}(R - R_0) = E_{vib} \Psi_{vib}(R - R_0) \quad (4)$$

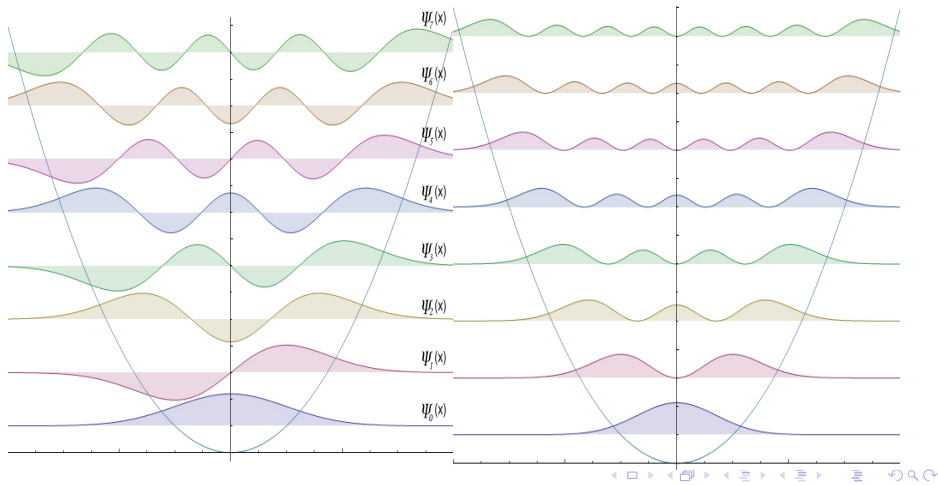
- Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators sind die hermiteschen Polynome

$v$	$E_v$	$\Psi$
0	$\frac{1}{2} \hbar \omega$	$A_0 \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \Delta R^2}$
1	$\frac{3}{2} \hbar \omega$	$A_1 \cdot 2\Delta R \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \Delta R^2}$
2	$\frac{5}{2} \hbar \omega$	$A_2 \cdot (1 - 2\alpha \Delta R^2) \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \Delta R^2}$

mit  $\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{M_{red} \cdot k}$

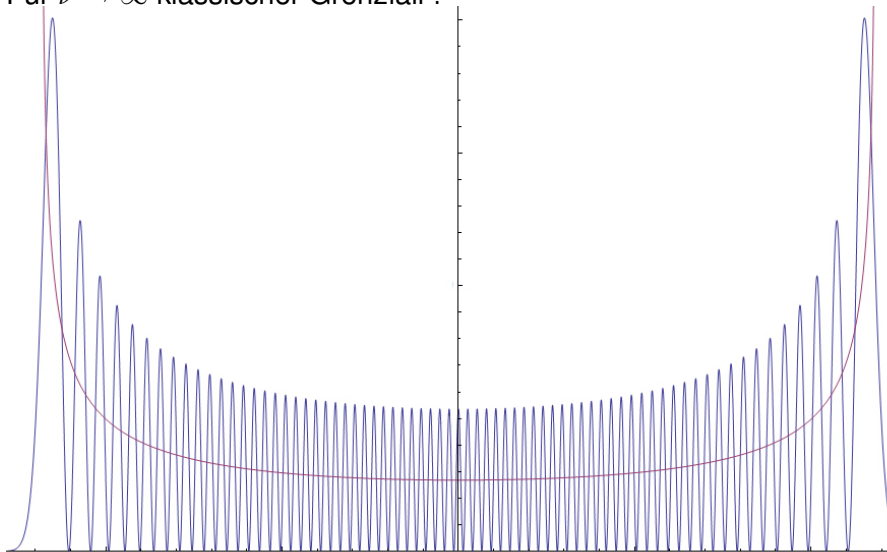
# Schwingungen

- Schwingungswellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit im harmonischen Oszillator-Potential



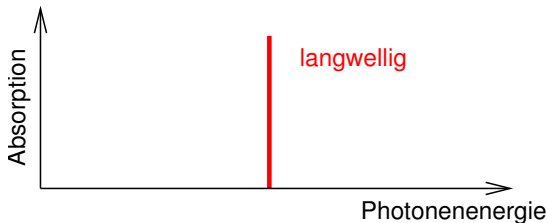
# Schwingungen

- Für  $\nu \rightarrow \infty$  klassischer Grenzfall !



# Schwingung

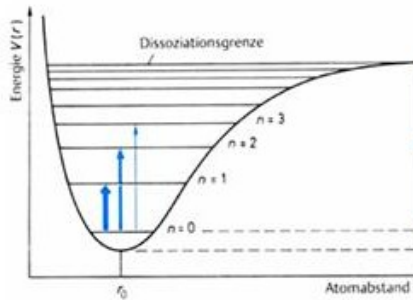
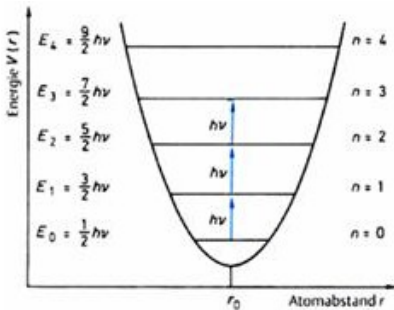
- IR-Spektrum des harmonischen Oszillators zeigt nur eine Linie ( $\Delta v = \pm 1$ , äquidistante Niveaus)
- Aus dem Vibrationsspektrum kann die Kopplungskonstante  $k$  ermittelt werden
- Das Modell eines harmonischen Oszillators ist aber sicher etwas zu einfach, da das Potential nur im Grundzustand einem harmonischen Oszillator ähnelt



# Der anharmonische Oszillator

- Realistischere Beschreibung der Schwingung durch Morse Potential

$$E_{el}(R) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(R-R_0)} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \beta = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad (5)$$



# Schwingungen

- Harmonische Näherung für kleine Auslenkungen
- Entwicklung von  $(1 - x)^2$

$$E_{pot}(R) = D_e(1 - 1 + \beta(R - R_0))^2 \quad (6)$$

- In 1. Näherung ist somit

$$E_{pot}(R) \approx D_e\beta^2(R - R_0)^2, \quad (7)$$

was genau einer Parabel entspricht



# Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung

- Rotation und Vibration können nicht getrennt beobachtet werden, da ein schwingendes Molekül eigentlich auch immer rotiert
- Effektives Potential in der Schroedingergleichung für die Kernbewegung:

$$V_{\text{eff}}(R, J) = V(R, J = 0) + \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2M_{\text{red}}R^2} \quad (8)$$

- Energiewerte  $E(\nu, J)$  und mittlerer Kernabstand hängen jetzt außer von  $V(R)$  noch von der Schwingungs- und Rotationsquantenzahl ab.

# Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung

- Während einer Rotationsperiode macht ein Molekül i.A. viele Schwingungen ( $\approx 10 - 100$ )
- Da  $L = I \cdot \omega$  zeitlich konstant ist, aber  $I$  sich periodisch ändert, schwankt  $\omega$  zeitlich im Takt der Schwingungsfrequenz  
→ Rotationsenergie variiert entsprechend mit  $R$
- Da die Gesamtenergie  $E = E_{ges} = E_{El} + E_{Vib} + E_{Rot}$  konstant ist, wird im schwingenden Rotator periodisch Energie ausgetauscht zwischen Schwingung, Rotation und potentieller Energie
- Rotationsenergie des schwingenden Moleküls beschreibt den zeitlichen Mittelwert, gemittelt über viele Schwingungsperioden

# Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente

- In der Elektrodynamik wird gezeigt, dass von einem klassischen schwingenden Dipol mit dem elektrischen Dipolmoment:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} = \mu_0 \cdot \sin t \quad (9)$$

die mittlere Leistung  $\bar{P}$  abgestrahlt wird:

$$\bar{P} = \frac{2\overline{\mu^2}\omega^4}{3 \cdot 4\pi\epsilon_0 c^3} \quad (10)$$

mit:  $\overline{\mu^2} = \frac{1}{2}\mu_0^2$

# Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente

- Quantenmechanik: Ersetze Mittelwert  $\bar{\mu}$  des elektrischen Dipolmoments eines Atoms mit Leuchtelektron im stationären Zustand  $(n, l, m_l, m_s) = i$  durch den Erwartungswert:

$$\langle \mu \rangle = e \cdot \langle r \rangle = e \cdot \int \psi_i^* r \psi_i d\tau \quad (11)$$

- Für einen Übergang  $E_i \rightarrow E_k$  definiert man das Dipolmatrixelement als Erwartungswert des Übergangsdipolmoments

$$D_{ik} = \langle \mu_{ik} \rangle = e \cdot \int \psi_k^* r \psi_i d\tau \quad (12)$$

- Man kann zeigen, dass für den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission gilt:

$$A_{ik} \propto \left| \int \psi_k^* r \psi_i d\tau \right|^2 \quad (13)$$

# Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente

- Bei der Absorption hängt die Übergangswahrscheinlichkeit zusätzlich noch von der Intensität der einfallenden Lichtwelle ab:

$$W_{ki} \propto |E_0 \cdot D_{ki}|^2 \quad (14)$$

- Während bei Atomen  $D_{ki}$  nur vom Ortsvektor  $r$  des Leuchtelektrons abhängt, können bei Molekülen auch die Kerne mit der Ladung  $Ze$  zum Dipolmoment beitragen:

$$\vec{\mu} = -e \sum_i r_i + Z_1 e R_1 + Z_2 e R_2 = \vec{\mu}_{el} + \vec{\mu}_K \quad (15)$$

Es folgt:

$$D_{ki} = \int \psi_i^* \mu \psi_k d\tau_{el} d\tau_K \quad (16)$$

(Gesamtwellenfunktionen der beteiligten Zustände  $\psi_i, \psi_k$ )

# Matrixelemente in Born-Oppenheimer-Näherung

- Die Born-Oppenheimer Näherung erlaubt die Separation von Elektronen-, Vibrations- und Rotationsbewegung, d.h. die Gesamtwellenfunktion läßt sich in ein Produkt von elektronischer und Kernwellenfunktion aufspalten:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{el}(R, r)\psi_K(\vec{R}) \quad (17)$$

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{el}(R, r)\psi_{Vib}(R)\psi_{Rot}(\vartheta, \varphi) \quad (18)$$

(Produktdarstellung der Wellenfunktion)

- Die Gesamtenergie eines Zustands ist damit:

$$E = E_{ges} = E_{el} + E_{Vib} + E_{Rot} \quad (19)$$

# Matrizelemente in Born-Oppenheimer-Näherung

## Wir unterscheiden jetzt zwei Fälle:

- Die Niveaus  $i$  und  $k$  gehören zum selben elektronischen Zustand, d.h. der Dipol-Übergang erfolgt zwischen zwei Schwingungs-Rotations Niveaus innerhalb desselben elektronischen Zustands:

$$D_{ik} = \int \psi_K^{k*}(\vec{R}) \mu_K \psi_K^i(\vec{R}) d\tau_K \quad (20)$$

- Wellenfunktionen und Dipolmomente des molekularen Kerngerüsts sind maßgeblich

# Matrizelemente in Born-Oppenheimer-Näherung

- Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen:

$$D_{ik} = \int \psi_K^{k*}(\vec{R}) D_{ik}^{el} \psi_K^i(\vec{R}) d\tau_K \quad (21)$$

mit

$$D_{ik}^{el} = \int \psi_{el}^{k*} \mu_{el} \psi_{el}^i d\tau_{el} \quad (22)$$

- Elektronische Übergänge hängen von Dipolmoment des angeregten Elektrons ab und von den elektronischen, aber auch von den Kernwellenfunktionen der beteiligten Zustände

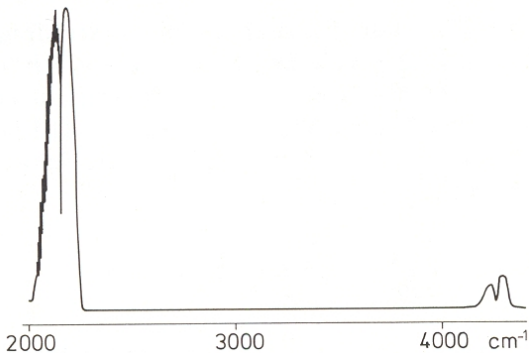


# Struktur der Spektren zweiatomiger Moleküle

- Optische Dipolübergänge:  $\Delta v = \pm 1$ , da die Parität wechseln muß
- Ankopplung an eine elektromagnetisch Welle, wenn  $\frac{d\mu_{el}}{dR} \neq 0$ ,  
d.h. das elektrische Dipolmoment muß sich ändern
- Keine Ankopplung an  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$
- Aber: Diese Moleküle sind Raman-aktiv und können durch inelastische Raman-Streuung angeregt werden !  
( $\frac{\partial \alpha}{\partial R} \neq 0$ )

# Rotations-Vibrationspektren

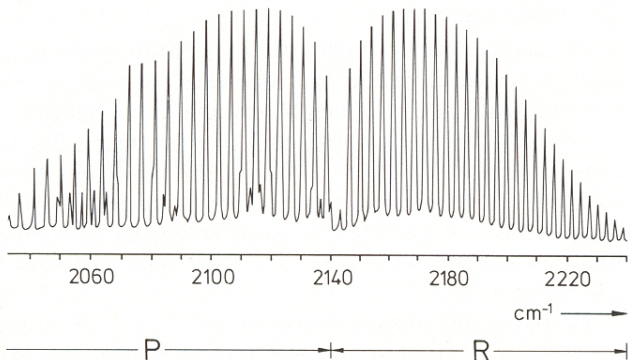
- Wie sehen typische Molekülspektren aus ?
- CO-Spektrum mit niedriger Auflösung



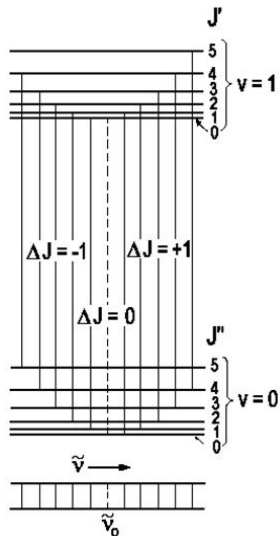
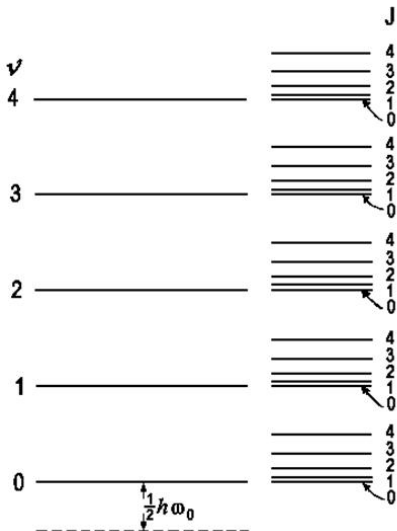
- Eine Grundschwingungsbande ( $\Delta v = \pm 1$ ) und schwächere Obertöne ( $\Delta v > 1$ )
- Obertonbanden erscheinen in erster Linie aufgrund der Anharmonizität im Potential des schwingenden Moleküls

# Rotations-Vibrationspektren

- CO-Spektrum der Hauptbande mit hoher Auflösung
- Beobachtung der Rotationsstruktur

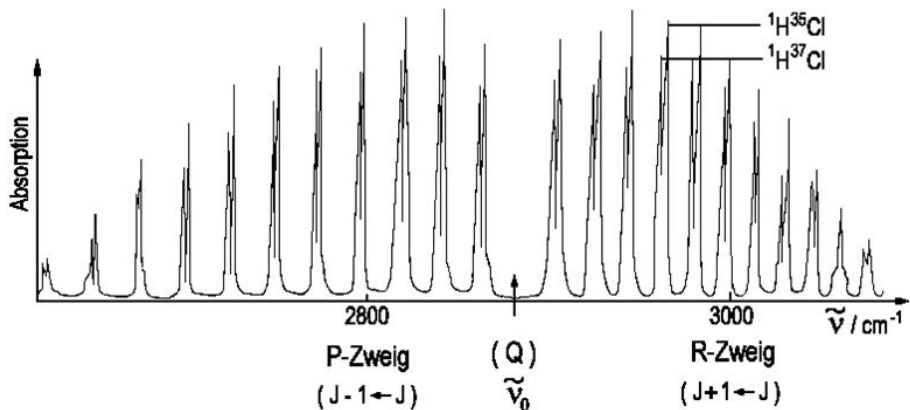


# Rotations-Vibrationspektren

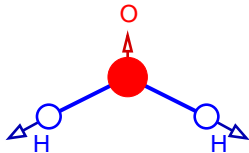


# Rotations-Vibrationspektren

- HCl-Spektrum der Hauptbande mit hoher Auflösung
- Beobachtung der Rotationsstruktur

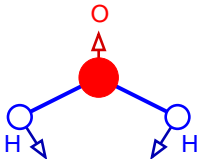


# Schwingungen dreiatomiger Moleküle



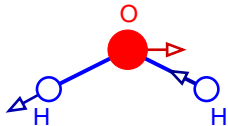
symmetrische  
Streckmode

$3657 \text{ cm}^{-1}$



Biegeschwingung

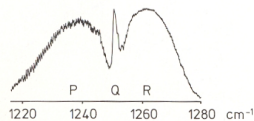
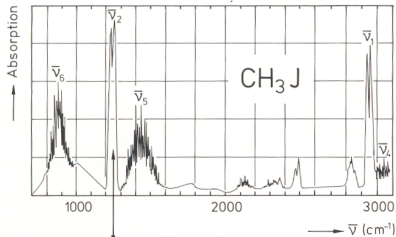
$1595 \text{ cm}^{-1}$



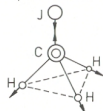
asymmetrische  
Streckschwingung

- Schwingungen nichtlineare (gewinkelte) Moleküle
- Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$

# Rotations-Vibrationspektren komplizierter Moleküle



$$\bar{\nu}_1 = 2969,8 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_2 = 1251,5 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_3 = 532,8 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_4 = 3060,3 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_5 = 1440,3 \text{ cm}^{-1}$$



$$\bar{\nu}_6 = 880,1 \text{ cm}^{-1}$$



# Untersuchung der Kerndynamik

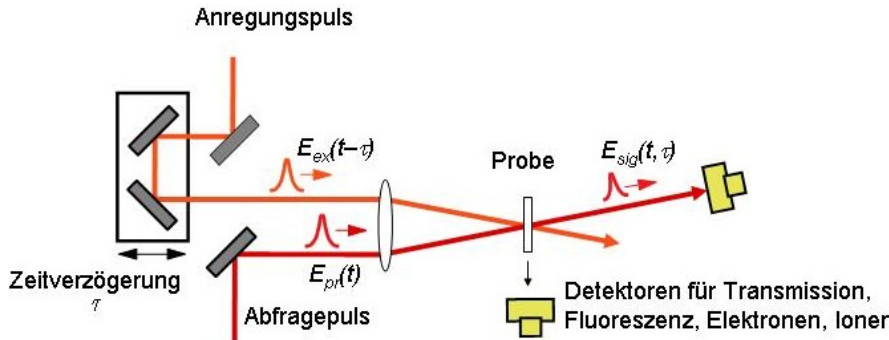
- Von zeitaufgelöster Fotografie zu zeitaufgelöster Femtosekundenspektroskopie





# Untersuchung der Kerndynamik

- Die Standardmethode ist die Pump-Probe Spektroskopie



- Nobel-Preis für Chemie 1999: A. Zewail
- Idee: Verwende zwei ultrakurze Laserpulse und beobachte wie sich die elektronische und geometrische Struktur des Moleküls auf der Femtosekundenzeitskala ändert

# Untersuchung der Kerndynamik

**How short are 100 femtosecond pulses ?**

**1 s**



**Distance travelled  
by the light:**

**7.5 times around  
the globe**

**100 fs ( $10^{-13}$  s)**



**1/2 the diameter  
of a hair**

Quelle: <http://www.fgs.w.uni-stuttgart.de>