

2. Absorptionsspektren

Moleküle im elektromagnetischen Feld
mit Frequenz ω und konstanter Amplitude E_0
(cw: continuous wave)

$$\hat{H}_{\text{ww}} = \hat{\underline{\mu}} \cdot \underline{e}_E \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$$

↑
Dipoloperator : $\hat{\underline{\mu}} = \sum_i q_i \underline{x}_i$
↑ Polarisationsvektor des Feldes

↑ Ort
↑ Ladung
Summe über alle Teilchen, d.h. Elektronen und Kerne

beschreibt die Wechselwirkung eines Moleküls mit dem oszillierenden elektrischen Feld in Dipolnäherung.

Schwaches Feld → Störungstheorie
→ Golden Rule

Aufteilung von \hat{H}_{ww} in Komponenten, die entweder die Absorption oder die Emission eines Photons verursachen:

$$\hat{H}_{ww} = \underbrace{\hat{\mu} \cdot \underline{e}_E \cdot E_0 \cdot \frac{1}{2}}_{\substack{\text{zeitunabhängiges} \\ \hat{H}_S}} \cdot \left(\overset{\uparrow}{e^{i\omega t}} + \overset{\uparrow}{e^{-i\omega t}} \right)$$

\uparrow Emission \uparrow Absorption
 \hookrightarrow induzierte Emission (spontane Emission \rightarrow Feldquantisierung)

Übergangsrate vom Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$ nach Golden Rule

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}_S | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left(\frac{E_0}{2}\right)^2 \cdot | \underline{e}_E \cdot \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle |^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

\rightarrow mikroskopische Beschreibung

Verknüpfung mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung von Absorptionsprozessen

Makroskopisch: Lambert-Beersches Gesetz

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot \rho \cdot z}$$

z : Eindringtiefe

ρ : Dichte bzw. Konzentration der absorbierenden Moleküle

σ : Absorptionsquerschnitt bzw. Extinktionskoeffizient

→ molekulespezifische Größe

⇒ muß aus mikroskopischer Beschreibung erhalten werden

$$\Leftrightarrow \frac{1}{I} \frac{dI}{dz} = -\sigma \cdot \rho$$

gibt die Änderung der Intensität der Strahlung

Die Intensität I entspricht der Energiedichte W des elektromagnetischen Feldes.

$$W = \frac{\epsilon_0}{2} E^2$$

Licht legt in der Zeit t die Wegstrecke $z = c \cdot t$ zurück.

Entsprechend ergibt sich für die zeitliche Änderung der Energiedichte

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} = c \cdot \frac{1}{I} \frac{dI}{dz} = -G \cdot \rho \cdot c$$

Mikroskopisch:

Energieverlust des Feldes aufgrund von $\Phi_i \rightarrow \Phi_f$ Anregungen (pro Einheitsvolumen)

$$\frac{dW}{dt} = - \rho \cdot h\nu \cdot k_{i \rightarrow f}$$

\uparrow Moleküle pro Volumen \uparrow absorbierte Energie pro Anregung

← Anregungen pro Zeit

Einsetzen von $k_i \rightarrow f$ aus Golden Rule

$$\frac{dW}{dt} = -\rho \cdot \hbar \omega \cdot \left(\frac{E_0}{2}\right)^2 \cdot \frac{2\pi}{\hbar}$$

$$|\underline{e}_E \cdot \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$$

Mit $W = \frac{\epsilon_0}{2} E_0^2$ folgt

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} = -\rho \cdot \hbar \omega \cdot \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar}$$

$$|\underline{e}_E \cdot \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$$

$$\Rightarrow G = \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot c} \cdot \omega \cdot |\underline{e}_E \cdot \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$$

Summation über alle Endzustände:

$$G(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot c} \cdot \omega \cdot \sum_f |\underline{e}_E \cdot \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$$

(für diskrete Endzustände)

Zeitabhängige Formulierung
(keine expliziten Endzustände):

$$G(\omega) = \frac{\omega}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\frac{1}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t} \langle \bar{\Psi}_i | (e_{E_i} \hat{\mu}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \hat{H} t} (e_{E_i} \hat{\mu}) | \bar{\Psi}_i \rangle$$

$\bar{\Psi}_i$ real \Rightarrow

$$G(\omega) = \frac{\omega}{\hbar^2 \epsilon_0 c} \operatorname{Re} \left(\int_0^{\infty} dt e^{i\frac{1}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t} \langle \bar{\Psi}_i | (e_{E_i} \hat{\mu}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \hat{H} t} (e_{E_i} \hat{\mu}) | \bar{\Psi}_i \rangle \right)$$

3. Absorption rigider Moleküle

Anfangs- und Endzustand rigide;
Beschreibung im starren Rotator-
harmonischen Oszillator-Bild.

$$\Psi_i = \Psi_i^{(\text{elec})}(\underline{q}) \cdot \Psi_i^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) \cdot \Psi_i^{(\text{rot})}(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\Psi_f = \Psi_f^{(\text{elec})}(\underline{q}) \cdot \Psi_f^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) \cdot \Psi_f^{(\text{rot})}(\alpha, \beta, \gamma)$$

↑ ↑ ↑
elektronische Schwingungs- Rotations-
Koordinaten koordinaten koordinaten
 (3N-6 Moden) (Euler-Winkel)

Gesamttranslation absepariert,
 $\Psi^{(\text{elec})}$ schwach \underline{Q} -abhängig (Born-Oppenheimer).

$$G(\omega) \sim |e_E \langle \Psi_f | \hat{\underline{\mu}} | \Psi_i \rangle|^2$$

→ zentrale Größe:
Dipolübergangsmoment

$$\langle \Psi_f | \hat{\underline{\mu}} | \Psi_i \rangle$$

Der Dipoloperator

$$\hat{\underline{\mu}} = \sum_i q_i \underline{x}_i$$

↑ ↑ ↖
Summe über alle Teilchen Ladung Ortsvektor

ist ein Vektor. Analog zu Wellenfunktionen, die von den kartesischen Koordinaten x, y, z linear abhängen, transformiert er wie Zustände mit Drehimpuls $J=1$ bezüglich der Gesamtdrehung (→ Gruppentheorie kontinuierlicher Gruppen).

Sphärische Komponenten:

$$\hat{\mu}_1 = (\hat{\mu}_x + i \hat{\mu}_y) / \sqrt{2} \quad (\text{entspricht } m=1)$$

$$\hat{\mu}_0 = \hat{\mu}_z \quad (\text{entspricht } m=0)$$

$$\hat{\mu}_{-1} = (\hat{\mu}_x - i \hat{\mu}_y) / \sqrt{2} \quad (\text{entspricht } m=-1)$$

(→ unitäre Transformation)

Entwicklung von μ in Wigner - Drehmatrizen:

$$\mu(\varphi, \varphi_{int}, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J \sum_{K=-J}^J C_{JK}(\varphi, \varphi_{int}) \cdot D_{JK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

Vektoreigenschaft von μ (\rightarrow Gruppentheorie)

\Rightarrow nur $J=1$ trägt bei,
Sphärische Komponenten entsprechen
den M -Beiträgen

$$\mu_H(\varphi, \varphi_{int}, \alpha, \beta, \gamma) =$$

$$\sum_{K=-1}^1 \mu_K^{(int)}(\varphi, \varphi_{int}) \cdot D_{HK}^1(\alpha, \beta, \gamma)$$

\downarrow

$$= \mu_K(\varphi, \varphi_{int}, 0, 0, 0)$$

Damit gilt:

$$\langle \Psi_f | \hat{\mu}_M | \Psi_i \rangle =$$

$$\langle \Psi_f^{(\text{elec})} \Psi_f^{(\text{vib})} \Psi_f^{(\text{rot})} | \sum_{k=-1}^1 \mu_k^{(\text{int})} \cdot D_{Mk}^1 | \Psi_i^{(\text{elec})} \Psi_i^{(\text{vib})} \Psi_i^{(\text{rot})} \rangle =$$

$$\sum_{k=-1}^1 \langle \Psi_f^{(\text{elec})} \Psi_f^{(\text{vib})} | \mu_k^{(\text{int})} | \Psi_i^{(\text{elec})} \Psi_i^{(\text{vib})} \rangle \cdot \langle \Psi_f^{(\text{rot})} | D_{Mk}^1 | \Psi_i^{(\text{rot})} \rangle$$

Rotationsübergänge werden durch die Matrixelemente

$$\langle \Psi_f^{(\text{rot})} | D_{Mk}^1 | \Psi_i^{(\text{rot})} \rangle =$$

$$\langle J_f M_f (k_f) | D_{Mk}^1 | J_i M_i (k_i) \rangle$$

charakterisiert.

Auswahlregeln entsprechend Drehimpulskopplung

$$J_f - J_i = \Delta J = 0, \pm 1$$

$$M_f - M_i = \Delta M = 0, \pm 1$$

Energieabstände zwischen Rotationsniveaus niedrig

→ typischerweise viele Rotationsniveaus thermisch besetzt

$$G(\omega) \sim \sum_{i_{\text{rot}}} e^{-E_{i_{\text{rot}}}^{(\text{rot})} / kT}$$

$$| \langle \Psi_f | \hat{\mu} \cdot \mathbf{e}_{-\mathbf{E}} | \Psi_i^{(\text{elec})} \Psi_i^{(\text{vib})} \Psi_{i_{\text{rot}}}^{(\text{rot})} \rangle |^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\omega)$$

$$E_f - E_i = \left(E_f^{(\text{elec, vib})} - E_i^{(\text{elec, vib})} \right) + \left(E_{f_{\text{rot}}}^{(\text{rot})} - E_{i_{\text{rot}}}^{(\text{rot})} \right)$$

⇒ Linien aufgrund der Rotationsanregung um $E_{f_{\text{rot}}}^{(\text{rot})} - E_{i_{\text{rot}}}^{(\text{rot})}$ gegeneinander verschieben.

Einfaches Beispiel:

Sphärischer Kreisel

("spherical top", z.B. CH_4)

$\Rightarrow J, M, K$ gute Quantenzahlen

$$E_J^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (2J+1)^2\text{-fach entartet}$$

Energieabstände:

$$E_{J_f}^{(\text{rot})} - E_{J_i}^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2}{2I} (J_f(J_f+1) - J_i(J_i+1))$$

$$\Delta J = 0 \Rightarrow \Delta E^{(\text{rot})} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta J = 1 \Rightarrow \Delta E^{(\text{rot})} &= \frac{\hbar^2}{2I} \left((J_i+1)(J_i+2) - (J_i+1)J_i \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{I} \cdot (J_i+1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta J = -1 \Rightarrow \Delta E^{(\text{rot})} &= \frac{\hbar^2}{2I} \left((J_i-1)J_i - J_i(J_i+1) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{I} J_i \end{aligned}$$

Besetzungswahrscheinlichkeit von Niveaus mit Energie $E_{J_i}^{(\text{rot})}$:

$$w \sim (2J_i+1)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{2I} J_i(J_i+1)}$$

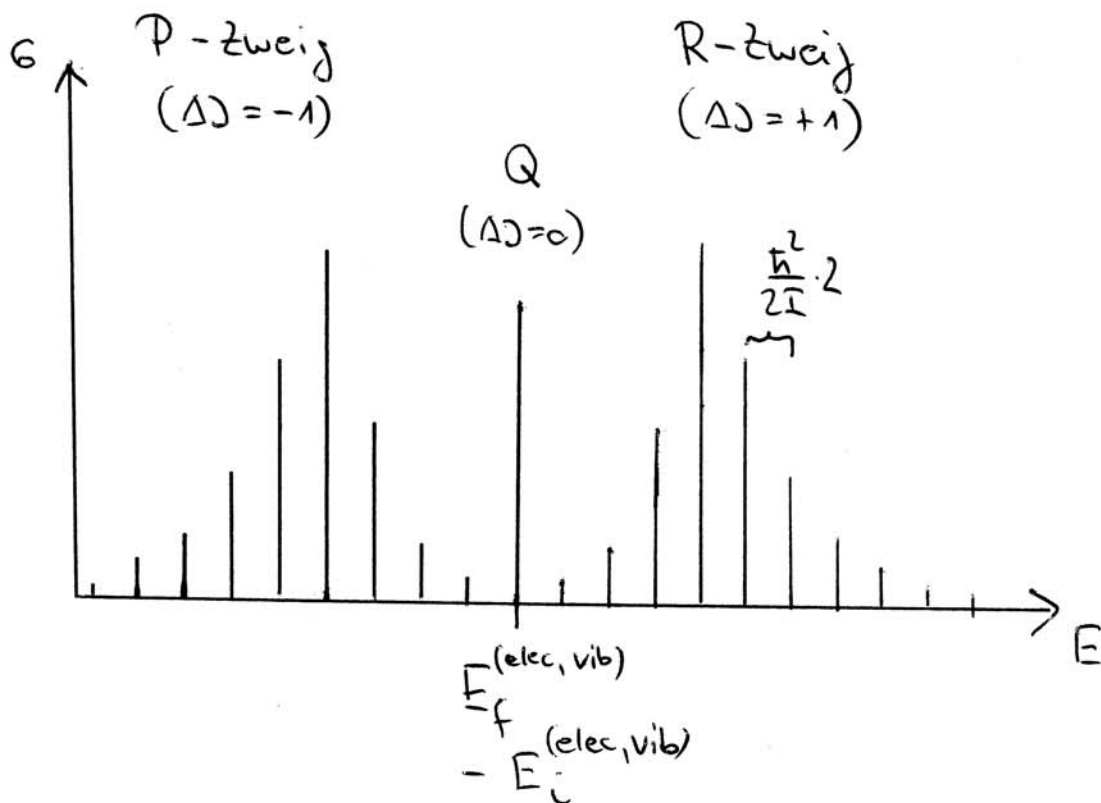
Maximum der Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$\frac{dw}{dJ} = 2 \cdot 2 \cdot (2J+1) \cdot e^{-\frac{h^2}{2IkT} J(J+1)} + \left(-\frac{h^2}{2IkT} \cdot (2J+1) \right) \cdot e^{-\frac{h^2}{2IkT} J(J+1)} \cdot (2J+1)^2$$

$$\frac{dw}{dJ} = 0 \quad \text{für } J_{\max} \Rightarrow$$

$$0 = 4 - \frac{h^2}{2IkT} (2J_{\max} + 1)^2$$

$$\Rightarrow J_{\max} = \frac{\sqrt{2IkT}}{h} - \frac{1}{2} \quad \text{temperaturabhängig}$$



→ typische Rotationsstruktur bei Absorptionsspektren

Betrachtung der internen Bewegungen:

$$\langle \psi_f^{(elec)} \psi_f^{(vib)} | \mu_\alpha^{(int)}(q, Q_{int}) | \psi_i^{(elec)} \psi_i^{(vib)} \rangle$$

$\psi^{(elec)}$ hängt schwach von den Q_{int} ab (\rightarrow Born-Oppenheimer)

$$\Rightarrow \langle \psi_f^{(elec)}(q; Q_{int}) | \mu_\alpha^{(int)}(q, Q_{int}) | \psi_i^{(elec)}(q; Q_{int}) \rangle$$

Schwach kernlagenabhängig.

Reihenentwicklung um Gleichgewichts-
geometrie des Anfangszustands Q_{int}^0 :

$$\langle \psi_f^{(elec)} | \mu_\alpha^{(int)} | \psi_i^{(elec)} \rangle =$$

$$\langle \psi_f^{(elec)}(q; Q_{int}^0) | \mu_\alpha^{(int)}(q; Q_{int}^0) | \psi_i^{(elec)}(q; Q_{int}^0) \rangle$$

$$+ \sum_n (Q_{int,n} - Q_{int,n}^0)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial Q_{int,n}} \langle \psi_f^{(elec)} | \mu_\alpha^{(int)} | \psi_i^{(elec)} \rangle \right) \Big|_{Q_{int} = Q_{int}^0}$$

+ ...

Allgemein:

Dipol- ($i=f$) bzw. Übergangsdipolmoment-
fläche ($i \neq f$) als Funktion der
Kernkoordinaten

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(\underline{Q}_{\text{int}}) = & \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(\underline{Q}_{\text{int}}^{\circ}) \\ & + \sum_n (Q_{\text{int},n} - Q_{\text{int},n}^{\circ}) \cdot \left. \frac{\partial \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}}{\partial Q_{\text{int},n}} \right|_{Q_{\text{int}} = \underline{Q}_{\text{int}}^{\circ}} \\ & + \dots \end{aligned}$$

Damit folgt für Schwingungsübergänge:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f^{(\text{elec})} \psi_f^{(\text{vib})} | \mu_{\alpha}^{(i \rightarrow f)}(Q, \underline{Q}_{\text{int}}) | \psi_i^{(\text{elec})} \psi_i^{(\text{vib})} \rangle = \\ \langle \psi_f^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) | \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(\underline{Q}_{\text{int}}) | \psi_i^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) \rangle = \\ \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(\underline{Q}_{\text{int}}^{\circ}) \cdot \langle \psi_f^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) | \psi_i^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) \rangle \\ + \sum_n \left(\left. \frac{\partial \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}}{\partial Q_{\text{int},n}} \right|_{\underline{Q}_{\text{int}}^{\circ}} \right) \cdot \langle \psi_f^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) | Q_{\text{int},n} | \psi_i^{(\text{vib})}(\underline{Q}_{\text{int}}) \rangle \\ + \dots \end{aligned}$$

Reine Rotations-Schwingungsübergänge
ohne elektronische Anregung

(IR und Mikrowellen-Spektren):

$\mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}$ ist die Dipolmomentfläche $\mu_{\alpha}(\mathbb{Q}_{int})$

Schwingungs-Hamiltonoperator im
Anfangs- und Endzustand gleich

$$\Rightarrow \langle \psi_f^{(vib)} | \psi_i^{(vib)} \rangle = \delta_{fi}$$

Übergänge aufgrund der
lineare Terme $Q_{int,n}$ dominieren

Auswahlregel für die dominanten
fundamentalen Anregungen:

$$\Delta n = \pm 1$$

Höhere Ordnungen $Q_n^2, Q_n \cdot Q_m, Q_n^3, \dots$

(Anharmonizität) führen zu
weiteren Anregungen mit niedrigerer
Intensität \rightarrow Obertöne

(z.B. 1. Oberton $\Delta n = 2$)

Elektronische Übergänge (UV-Vis Spektren):

Schwingungs-Hamiltonoperator im Anfangs- und Endzustand verschieden,

i.A. $\langle \psi_f^{(vib)} | \psi_i^{(vib)} \rangle \neq \delta_{fi}$.

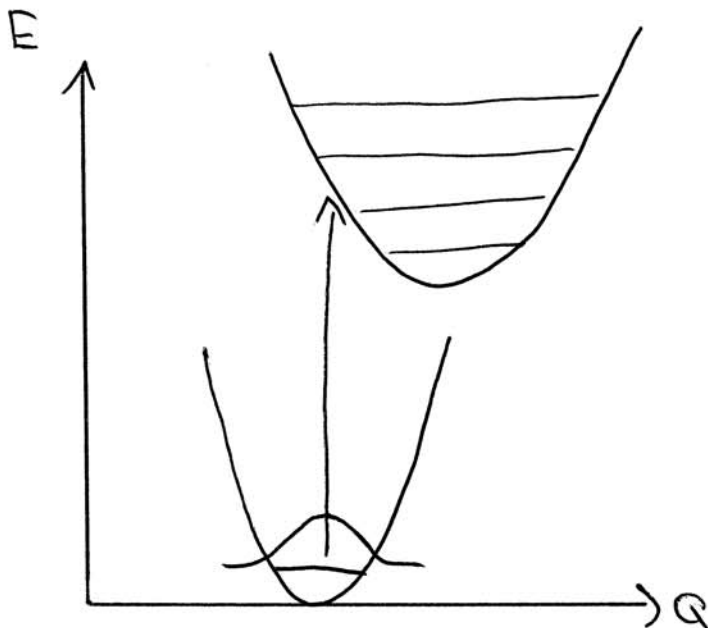
Beiträge des Q_{int} -unabhängigen Anteils von $\mu_\alpha^{i \rightarrow f}$ dominieren:

Franck-Condon-Faktoren

$$G(\omega) \sim \left| \langle \psi_f^{(vib)}(Q_{int}) | \psi_i^{(vib)}(Q_{int}) \rangle \right|^2$$

$$\cdot \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(Q_{int}^0)^2$$

↖ Richtungsmitteilung
(viele Rotationszustände)



"Übergänge bei
fixer Kerugeometrie"

→ Condon-Näherung

Spezialfall: Symmetrieverbotene Übergänge

$$\mu_{\alpha}^{i \rightarrow f}(Q_{int}^0) = 0$$

→ Condon-Näherung nicht mehr
anwendbar

Sogenannte „vibronische Übergänge“
aufgrund der linear (oder höher)
· $Q_{int,n}$ -abhängigen Terme:

$$\sigma(\omega) \sim \left| \underline{e} \cdot E \cdot \left(\frac{\partial \mu^{i \rightarrow f}}{\partial Q_{int,n}} \right) \Big|_{Q_{int}^0} \right|^2$$

$$\cdot \left| \langle \psi_f^{(vib)} | Q_{int,n} | \psi_i^{(vib)} \rangle \right|^2$$

elektronische Übergänge nur bei
gleichzeitigen symmetriebrechenden
Schwingungsanregungen möglich.

Frauck-Condon-Faktoren $|\langle \psi_f^{(vib)} | \psi_i^{(vib)} \rangle|^2$

Einfachstes Modell:

Grund- und elektronischer angeregter Zustand sind harmonische Oszillatoren

Im Allgemeinen: Hesse-Matrizen in beiden elektronischen Zuständen verschieden

→ Normalkoordinaten der beiden Zustände verschieden,
Duchinsky-Rotation

Vereinfachung: identische Normalkoordinaten (beide elektronischen Zustände „ähnlich“)

⇒ Separation der Frauck-Condon-Faktoren

$$\langle \psi_f^{(vib)} | \psi_i^{(vib)} \rangle = \prod_{j=1}^{3N-6} \langle \psi_{n_f(j)}^{(vib,f)}(Q_j) | \psi_{n_i(j)}^{(vib,i)}(Q_j) \rangle$$

↑
1D-Frauck-Condon-Faktoren

Anfangszustand ist der Schwingungs-
grundzustand $\rightarrow n_i(j) = 0$

Endzustand n_j in Mode j

1D-Frauck-Condon-Faktor

$$|\langle \psi_{n_j}^{(\text{vib}, f)}(q_j) | \psi_0^{(\text{vib}, i)}(q_j) \rangle|^2 =$$

$$|\langle \psi_{n_j}^{(\text{vib}, i)}(q_j - \Delta q_j) | \psi_0^{(\text{vib}, i)}(q_j) \rangle|^2 =$$

\uparrow
Änderung der Gleichgewichts-
geometrie (Potentialminimum)

$$\frac{1}{n_j!} S_j^{n_j} e^{-S_j}$$

$$\text{mit: } S_j = \frac{\omega}{2} \Delta q_j^2$$

(Huang-Rhys-Parameter)

\Rightarrow Maximum der Verteilung bei

$$n_j = S_j ,$$

Breite der Verteilung steigt mit S_j

(\rightarrow Überlappungen)

4. Absorptionsspektren: zeitabhängiges Bild

$$G(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t}$$

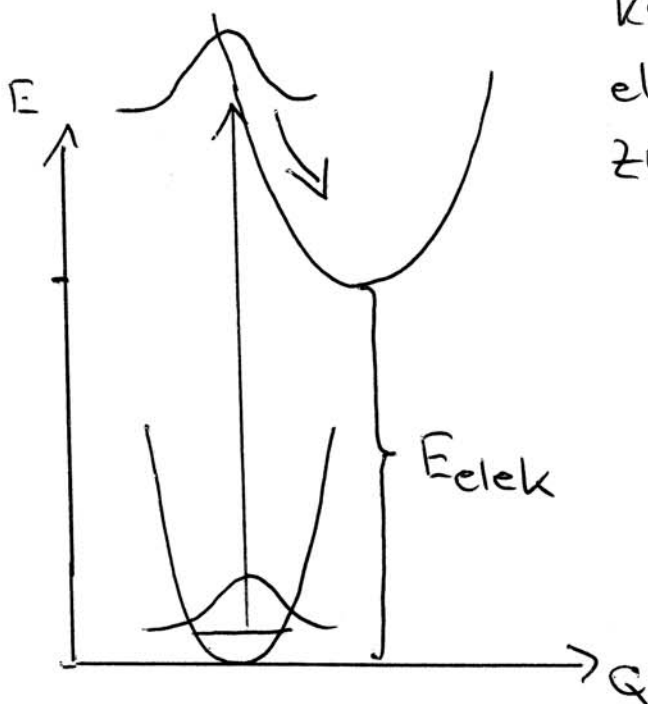
$$\langle \bar{\Psi}_i | (\hat{\epsilon}_E \hat{\mu}) e^{-i/\hbar \hat{H}t} (\hat{\epsilon}_E \hat{\mu}) | \bar{\Psi}_i \rangle$$

Elektronische Anregungen:

Condon - Näherung \Rightarrow

$$G(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t} \langle \Psi_i^{(vib)} | e^{-i/\hbar \hat{H}_e t} | \Psi_i^{(vib)} \rangle$$

\hat{H}_e ist der Hamiltonoperator, der die Kernbewegung im elektronisch angeregten Zustand beschreibt



Einfaches Beispiel:

harmonischer Oszillator mit gleicher
Frequenz und anderer Gleichgewichts-
position im angeregten Zustand

$$H_S = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2$$

elektronische
Anregungsenergie
(Min \rightarrow Min)

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 (Q - \Delta Q)^2 + E_{\text{elck}}$$

Anfangszustand: Grundzustand von H_S

$$\psi_i = c \cdot e^{-\frac{1}{2\hbar} \omega Q^2}, \quad \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$$

$$H_S \psi_i = \frac{1}{2} \hbar \omega \psi_i \Rightarrow E_i = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Dynamik im angeregten Zustand

$$\hbar i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H_e \psi(t)$$

Anfangsbedingung: $\psi(0) = \psi_i$

$$\begin{aligned} \psi(t) &= C \cdot e^{-\frac{\omega}{2\hbar} (Q - \Delta Q + \Delta Q \cos \omega t)^2} \\ &\cdot e^{\frac{i}{\hbar} \omega \Delta Q \sin \omega t (Q - \Delta Q)} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\omega^2 \Delta Q^2}{2} \sin \omega t \cos \omega t} \\ &\cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\text{elek}} t} \end{aligned}$$

⇒ mit der Periodendauer $\frac{2\pi}{\omega}$ um ΔQ
pendelndes Gaußpaket

⇒ $\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle$ ist bis auf den Faktor
 $e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\text{elek}} t}$ eine $\frac{2\pi}{\omega}$ -periodische Funktion.

$$\Rightarrow \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\text{elek}} \cdot t} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\omega \cdot n \cdot t}$$

$$\begin{aligned} G(E) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar} (E_i + E) t} \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar} (E_i + E - E_{\text{elek}} + \hbar\omega \cdot n) t} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n 2\pi \cdot \delta(E_i + E - E_{\text{elek}} + \hbar\omega \cdot n) \end{aligned}$$

Linienpektrum mit Resonanzbedingung

$$E = E_{\text{elek}} - E_i + \hbar\omega \cdot n$$

Zeitabhängige Beschreibung vorteilhaft
für kontinuierliche Endzustandsverteilungen

z.B.: metastabile Endzustände mit
Lebensdauer τ

$$\rightarrow \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \sim e^{-t/\tau}$$

harmonischer Oszillator mit zusätzlichem
Zerfallskanal

$$\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = e^{-t/\tau} \cdot e^{-i/\hbar E_{\text{elek}} t} \cdot \sum_n c_n e^{i\omega_n t}$$

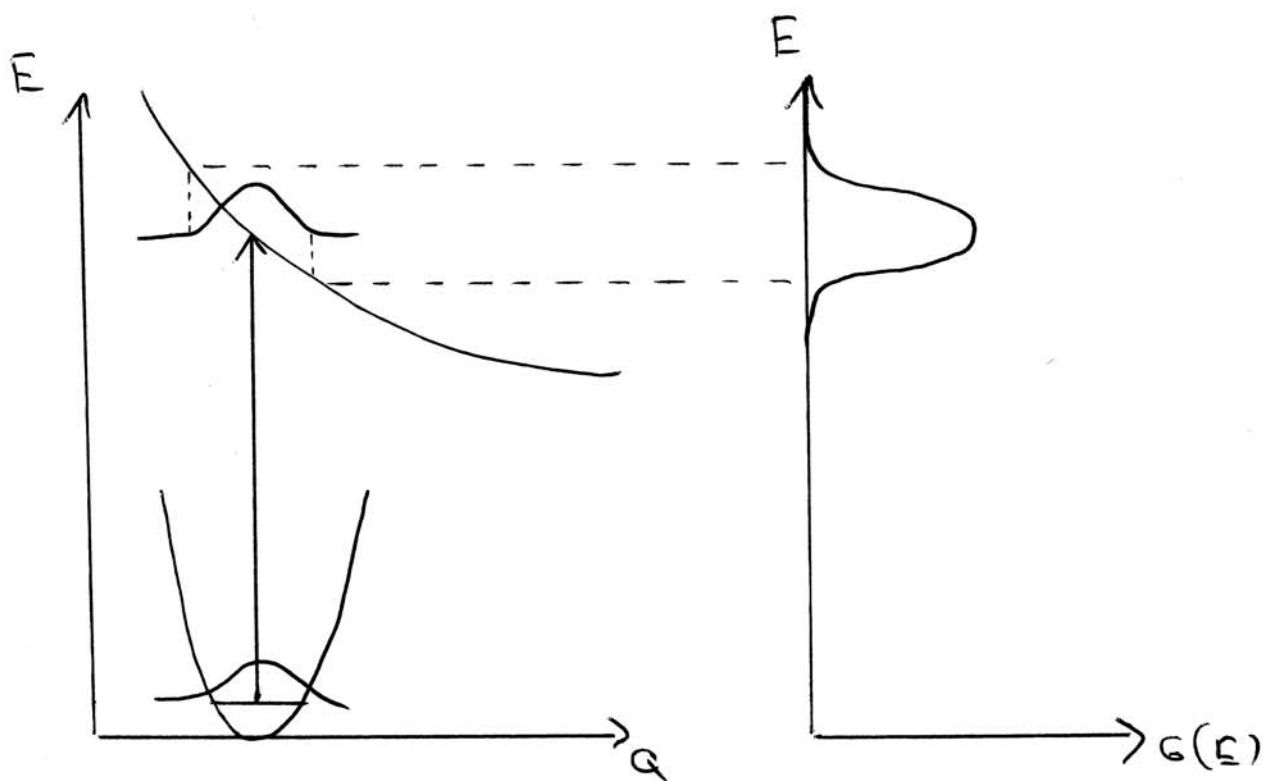
$$\begin{aligned} G(E) &\sim \text{Re} \left(\int_0^\infty dt e^{i/\hbar (E_i + E) t} \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \right) \\ &= \text{Re} \left(\sum_n c_n \int_0^\infty dt e^{-t/\tau} e^{i/\hbar (E_i + E - E_{\text{elek}} + \hbar\omega_n) t} \right) \\ &= \text{Re} \left(\sum_n c_n \frac{1}{-\frac{1}{\tau} + \frac{i}{\hbar} (E_i + E - E_{\text{elek}} + \hbar\omega_n)} \right) \\ &= \text{Re} \left(\sum_n c_n \frac{-\frac{1}{\tau} - \frac{i}{\hbar} (E_i + E - E_{\text{elek}} + \hbar\omega_n)}{\frac{1}{\tau^2} + \frac{(E_{\text{elek}} - E_i - \hbar\omega_n - E)^2}{\hbar^2}} \right) \end{aligned}$$

für c_n reell (wegen $\langle \psi(0) | \psi(-t) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle^*$)

$$G(E) \sim \sum_n c_n \cdot \frac{1/\tau}{\frac{1}{\tau^2} + \frac{(E_{elek} - E_i - \hbar\omega_n - E)^2}{\hbar^2}}$$

↑
Bande mit Lorentz-Profil,
Breite $1/\tau$

z.B. direkte Photodissoziation



Reflexionsprinzip

5. Zweiphotonen - Spektroskopie

Störungstheorie 2. Ordnung:

$$\begin{aligned}
 C_f(t) = & C_f(0) \leftarrow = 0 \\
 & + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \Psi_f | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t')} H_S(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t'} | \Psi_i \rangle \\
 & - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \Psi_f | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t')} H_S(t') \\
 & e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t'-t'')} H_S(t'') e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t''} | \Psi_i \rangle
 \end{aligned}$$

Einphotonenprozesse

zweiphotonenprozesse

Coulomb - Näherung:

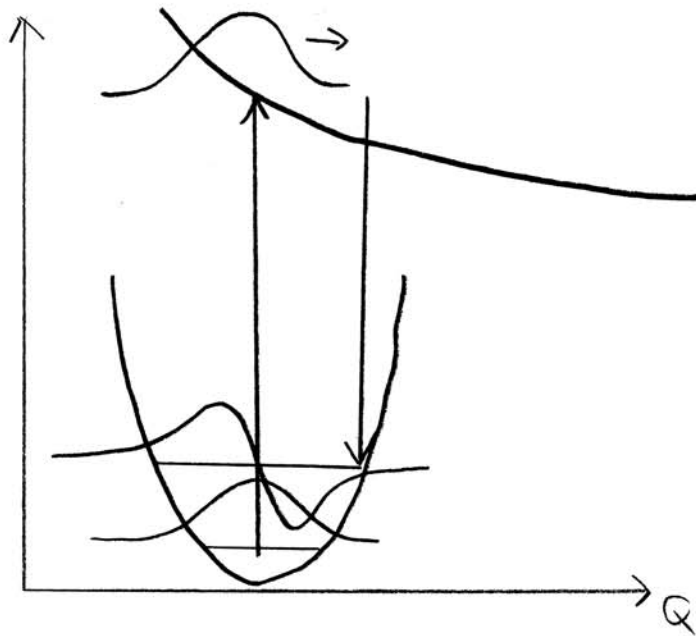
$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar} E_f(t-t')} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t''} \\
 & \langle \Psi_f | (\hat{\underline{A}} \underline{E}(t')) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t'-t'')} (\hat{\underline{A}} \underline{E}(t'')) | \Psi_i \rangle
 \end{aligned}$$

$$\sim \langle \Psi_f^{(v)} | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t'-t'')} | \Psi_i^{(v)} \rangle$$

↑
↑

Endzustands-
schwingungswellenfunktion
Aufangszustands-
schwingungswellenfunktion

Resonanz - Raman - Spektroskopie



Raman nichtresonant

Polarisierbarkeit $\hat{\chi} = \hat{\mu} \frac{1}{\hat{H} - E} \hat{\mu}$

Pump - Probe - Spektroskopie

