

Vorlesung Nanostrukturphysik II

4 – Gebundene Zustände

Sommersemester 2022

Prof. Dr. U. Hartmann





4.1 Potentialtöpfe

- Eindimensionaler rechteckiger Potentialtopf
- Dreidimensionaler rechteckiger Potentialtopf
- Sphärischer 3D Potentialtopf
- STM, Zweidimensionaler Potentialtopf
- Dreieckiger Potentialtopf im 2D Elektronengas
- Quantenpunkte/Lumineszenz, Bandlückengröße als Funktion des Teilchendurchmessers

4.2 Harmonischer Oszillator

- Theorie
- Nanomechanischer Oszillator, Gravitationswellendetektor

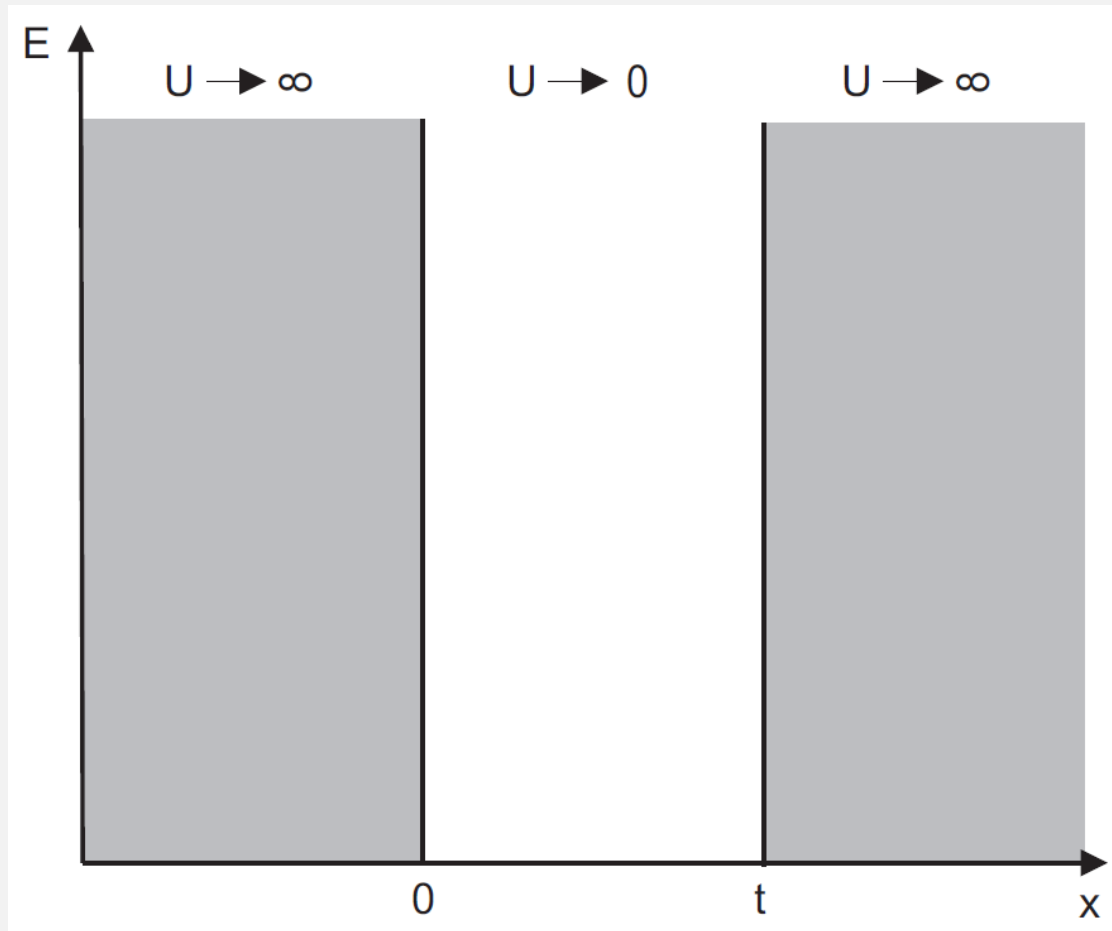
4.3 Anharmonischer Oszillator

- Theorie
- Vibrationspektren von Molekülen, Spektroskopie



4.1 Potentialtöpfe

Eindimensionaler Potentialtopf



Potentialtopf in einer Dimension

Lösung der Schrödingergleichung:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{t}} \sin\left(\frac{n\pi}{t}x\right), & 0 \leq x \leq t \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

Mit

$$k = \pi n / t = \sqrt{2mE} / \hbar$$

folgt

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mt^2} n^2$$

$$\omega_n = E_n / \hbar$$

Zeitunabhängige Betrachtung:
Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m[E - U(x)]}{\hbar^2} \varphi(x) = 0$$

E: Teilchenenergie

U: Potential

φ : Lösung der Schrödingergleichung

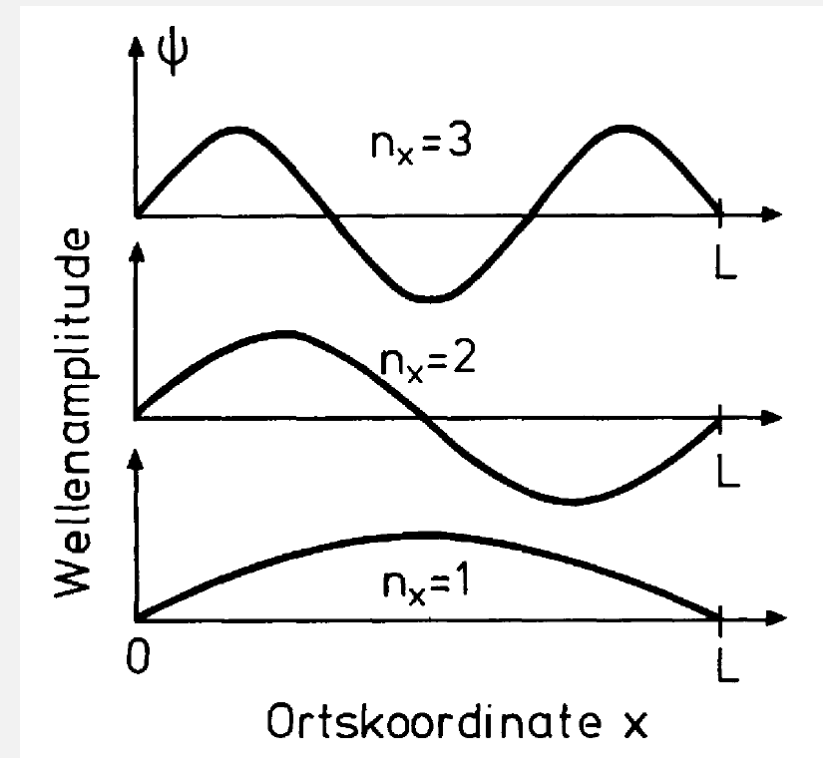
Mit der Bedingung der Stetigkeit an den Rändern und der Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \varphi(x) dx = 1$$

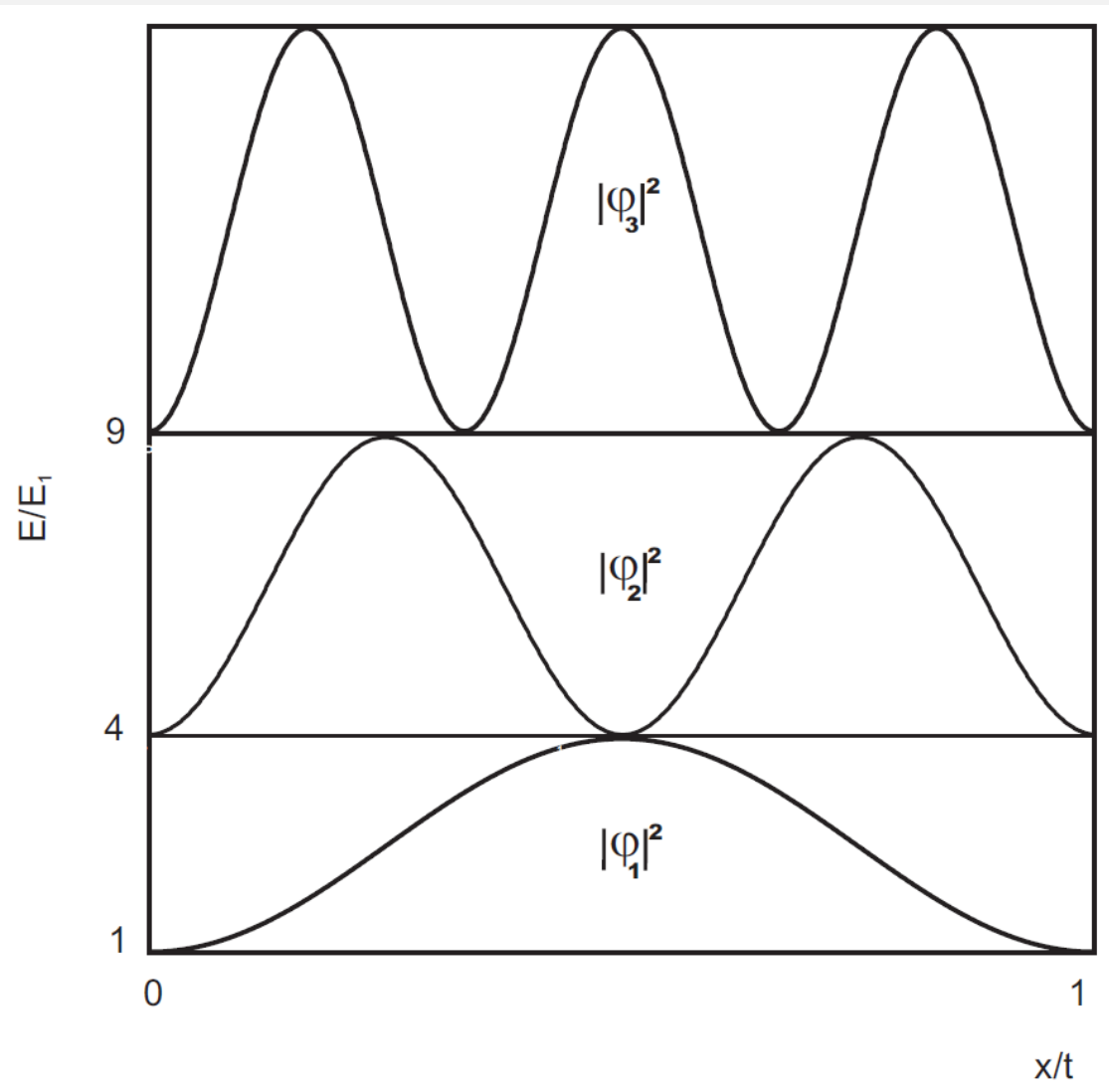
folgt als Lösung der Schrödingergleichung:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{t}} \sin\left(\frac{n\pi}{t}x\right), & 0 \leq x \leq t \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$n = 1, 2, \dots$$



H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik (Springer, Berlin Heidelberg, 2009)



Lösung der Schrödingergleichung:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{t}} \sin\left(\frac{n\pi}{t}x\right), & 0 \leq x \leq t \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

Mit

$$k = \pi n/t = \sqrt{2mE}/\hbar$$

folgt

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mt^2} n^2$$

$$\omega_n = E_n/\hbar$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die ersten drei Zustände



Dreidimensionaler rechteckiger Potentialtopf



Dreidimensionaler Potentialtopf

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & ; \quad 0 \leq \xi \leq t_\xi, \quad \xi = x, y, z \\ \infty & ; \quad \text{sonst} \end{cases}$$

à Separationsansatz: 3x eindimensional:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_\xi}{d\xi^2} = E_\xi \varphi_\xi \quad \varphi(\mathbf{r}) = \varphi_x(x) \varphi_y(y) \varphi_z(z) \quad \text{und} \quad E = E_x + E_y + E_z$$

Lösung:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

Wellenvektor

$$\mathbf{k} = \pi \begin{pmatrix} n_x/t_x \\ n_y/t_y \\ n_z/t_z \end{pmatrix}$$

und Energien

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Für einen würfelförmigen Potentialkasten mit

$$t = t_x = t_y = t_z$$

ergäbe sich mit $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ wiederum

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mt^2} n^2$$

für die Energieeigenwerte.

Damit ist die Grundzustandsenergie

$$E_{111} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mt^2}$$

mit einer eindeutig bestimmten Wellenfunktion φ_{111} .

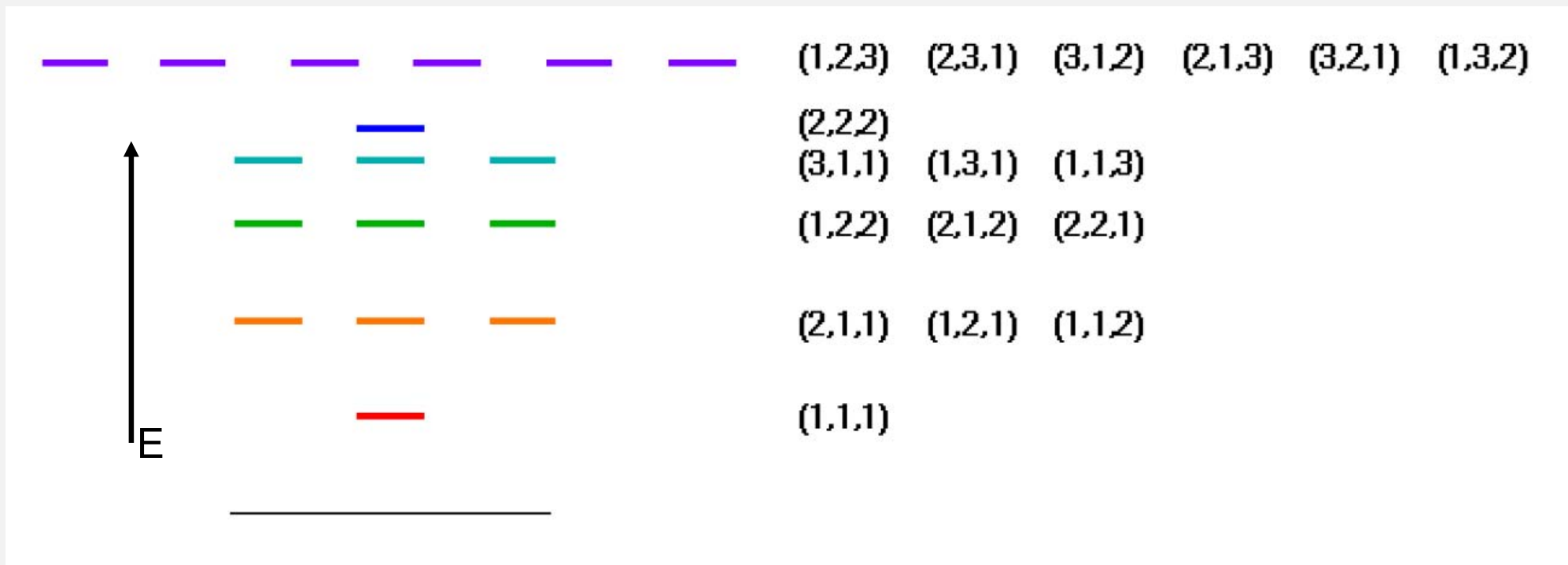
Für den ersten angeregten Zustand erhält man jedoch:

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = 2E_{111}$$

=> Dreifache Entartung

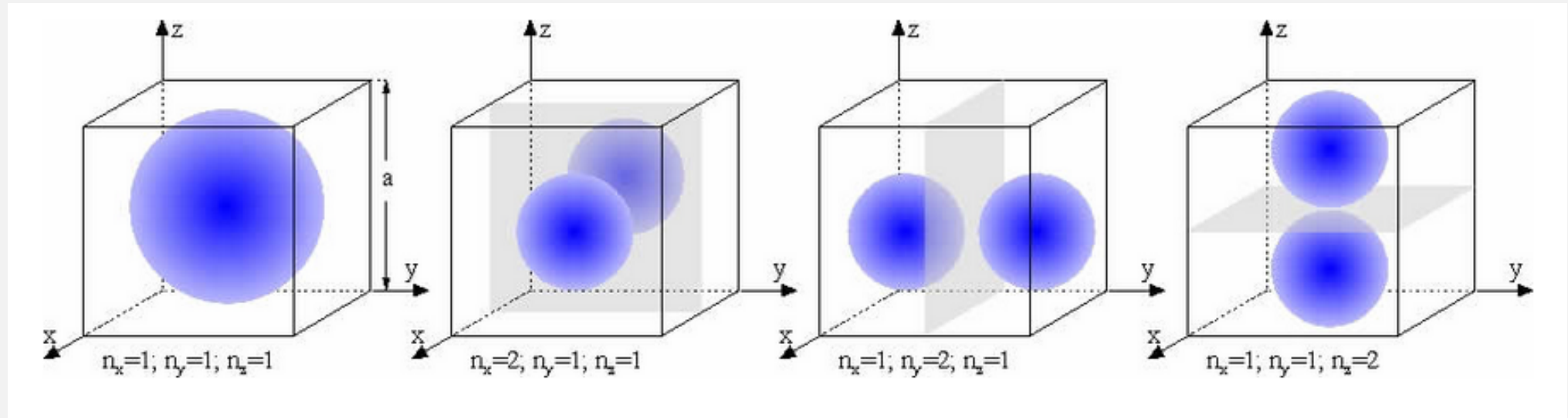
Energiebetragsdiagramm mit Entartung beim würfelförmigen Potentialkasten

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



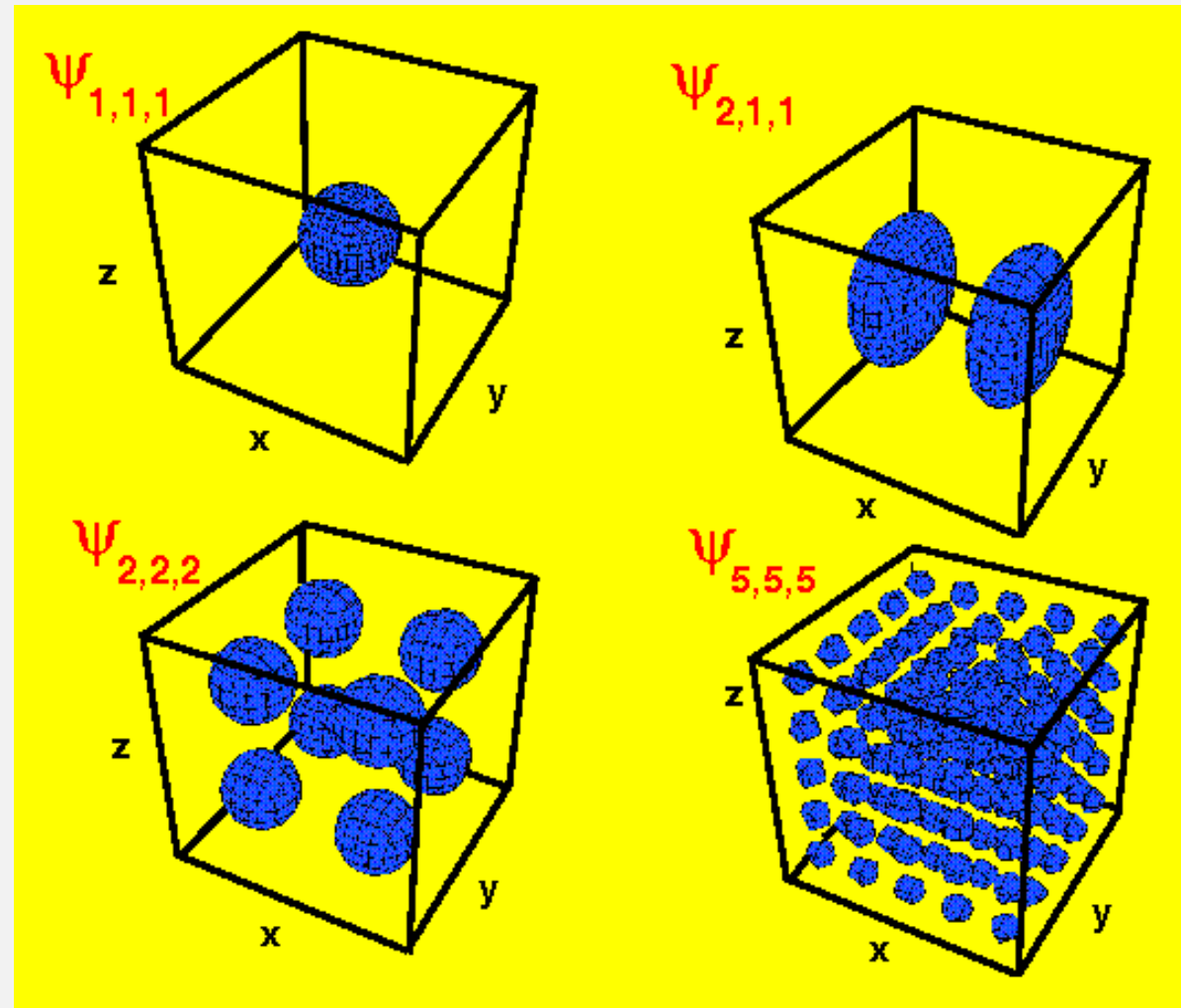
http://faculty.kfupm.edu.sa/phys/imnasser/Phys_571/Particle_box_Phys571_T131_L6.pdf

3D Potentialtopf



<https://www.leifiphysik.de/atomphysik/quantenmech-atommodell/ausblick/dreidimensionaler-potentialtopf>

3D Potentialtopf



<https://physics.stackexchange.com/questions/103196/quantum-wave-mechanics>



Sphärischer 3D Potentialtopf

Unendlich tiefer, sphärischer Potentialtopf

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 \leq r \leq a \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases}$$

Partikel mit Masse m und Energie $E > 0$

Lösung der Schrödingergleichung ist folgende Wellenfunktion mit radialer Funktion $R_{n,l}(r)$ und den sphärischen Harmonischen $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Für die radiale Funktion gilt die DGL (mit $l=0,1,2,\dots$)

$$\frac{d^2 R_{n,l}}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dR_{n,l}}{dz} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2} \right] R_{n,l} = 0$$

$$z = kr \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/Quantum/node81.html>

Lösung der Differentialgleichung sind die sphärischen Bessel-Funktionen:

$$j_l(z) = z^l \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \left(\frac{\sin z}{z} \right),$$

$$y_l(z) = -z^l \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \left(\frac{\cos z}{z} \right)$$

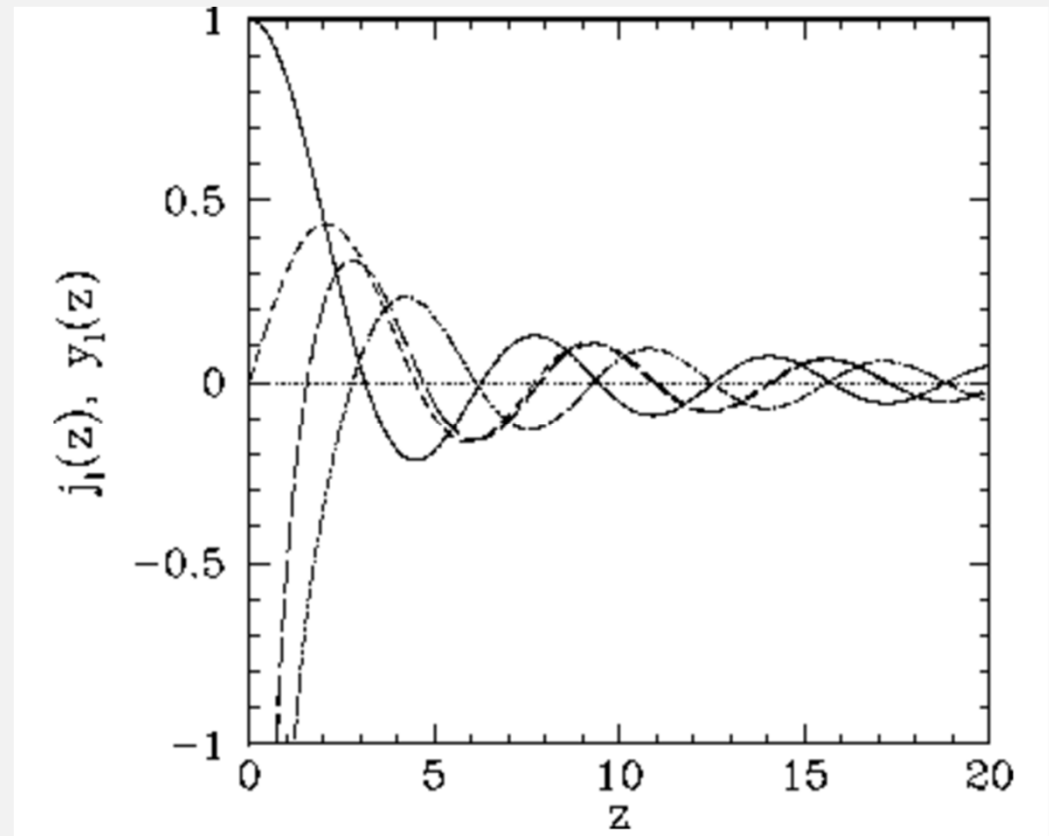


$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z},$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z},$$

$$y_0(z) = -\frac{\cos z}{z},$$

$$y_1(z) = -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z}$$



<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/Quantum/node81.html>



Von den Bessel-Funktionen sind allerdings nur die $j_l(z)$ physikalisch sinnvoll ($y_l(z)$ sind bei $r=0$ nicht quadratintegrierbar), radiale Funktion ist also nur zu diesen proportional

Aus der Stetigkeit am Rand (d.h. die Wellenfunktion muss Null sein), folgt: bei $z = k a$ muss $j_l(z)$ Null sein

Folglich gilt für die Energie:

$$E_{n,l} = z_{n,l}^2 \frac{\hbar^2}{2m a^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

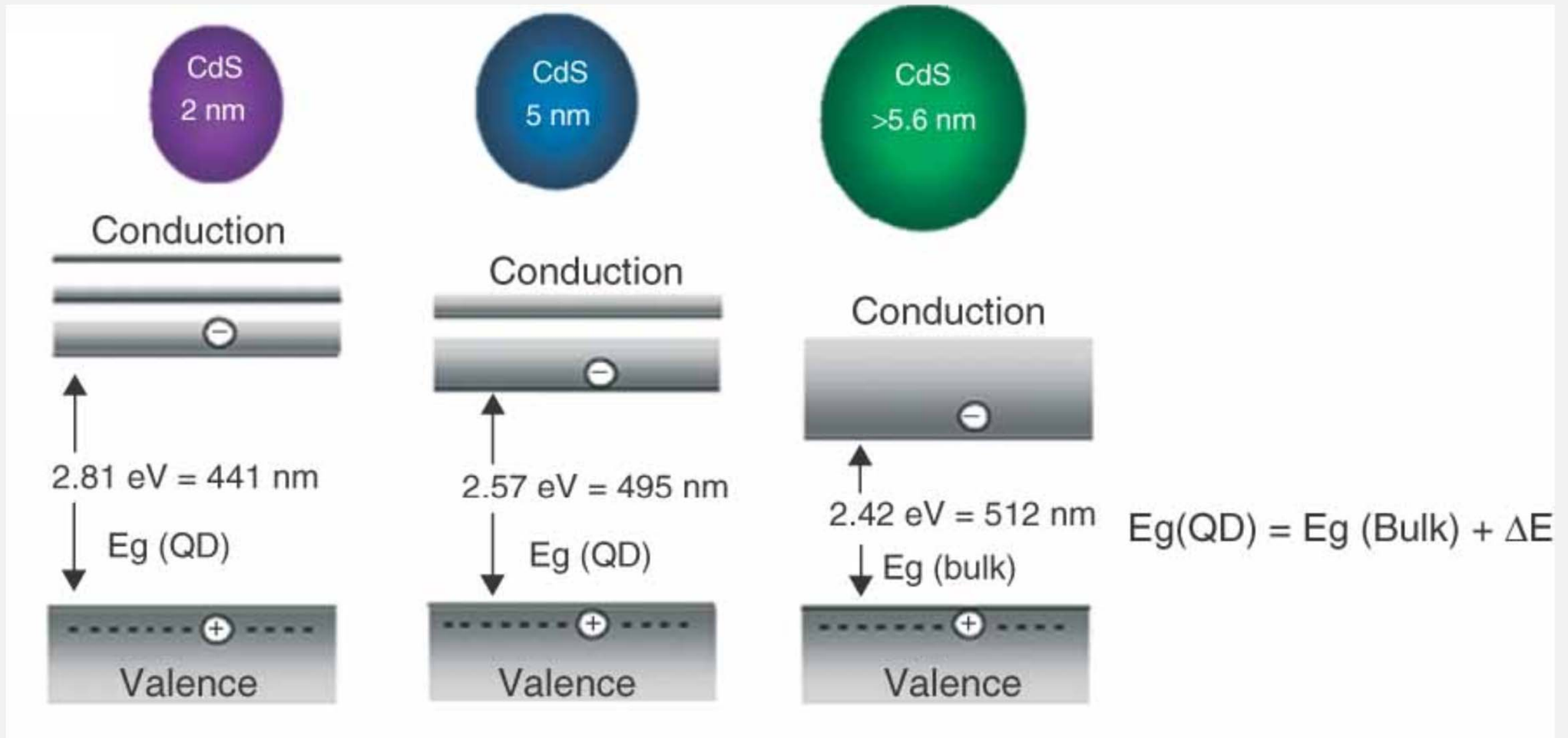
Wobei $z_{n,l}$ die n -te Stelle ist, bei der $j_l(z)$ Null ist; einige Beispiele:

$z_{n,l}$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$l = 0$	3.142	6.283	9.425	12.566
$l = 1$	4.493	7.725	10.904	14.066
$l = 2$	5.763	9.095	12.323	15.515
$l = 3$	6.988	10.417	13.698	16.924
$l = 4$	8.183	11.705	15.040	18.301

<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/Quantum/node81.html>



Quantenpunkte/Lumineszenz, Bandlückengröße als Funktion des Teichendurchmessers



H. Mansur, Nanomedicine, Nanobiotechnology 2, 113 (2010)

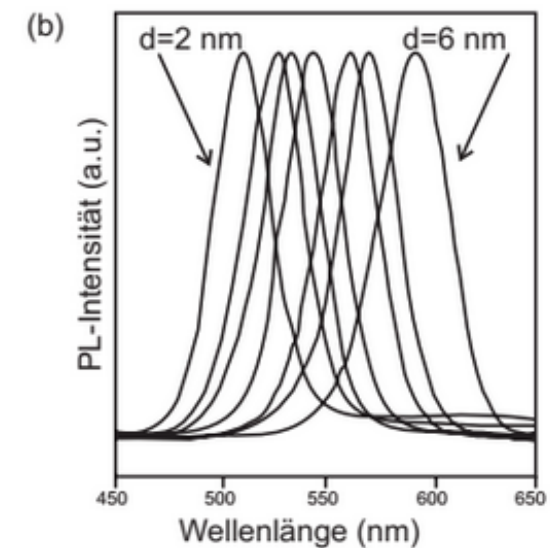
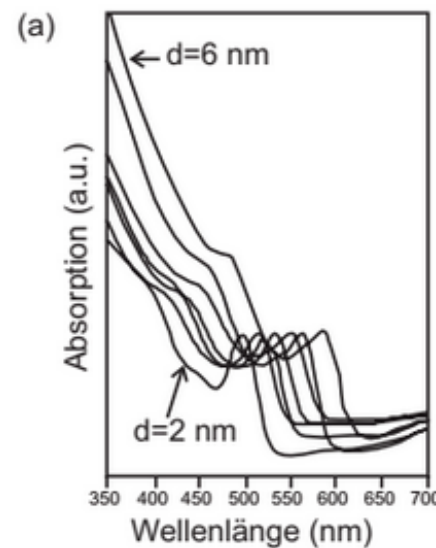
Quantenpunkte/Lumineszenz

Beispiel: Quanten“punkt“, in allen drei Raumdimensionen eingeschränkter Halbleiterkristall mit einigen Nanometern Durchmesser (t)

→ Nach Anregung: emittierte Wellenlänge $\propto \text{Energie}^{-0,5} \propto k^{-1} \propto t$

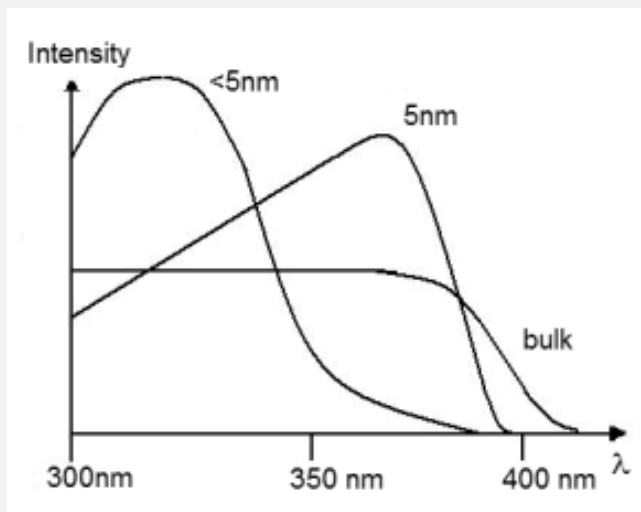


CdSe-Partikel mit Durchmessern zwischen 2 und 6 nm

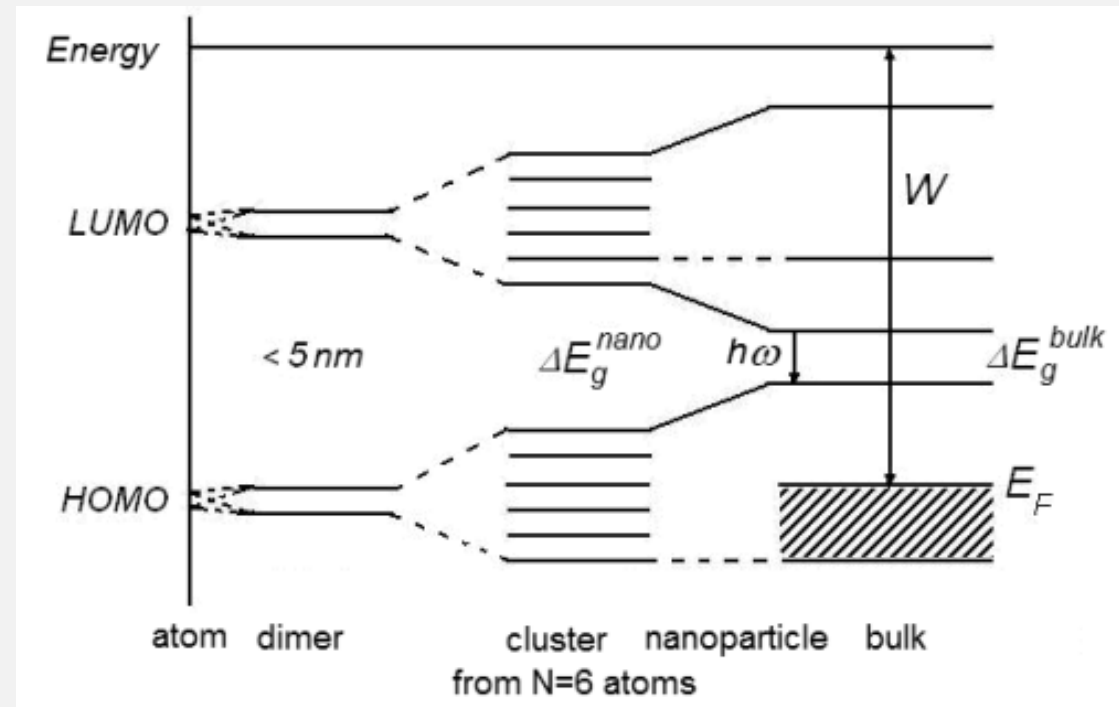


<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>

Bandlücke \leftrightarrow Partikeldurchmesser



Blauverschiebung in ZnO Partikeln wegen Veränderung der Absorptionsenergie und Lumineszenz-Frequenz durch das verstärkte Quantum Confinement

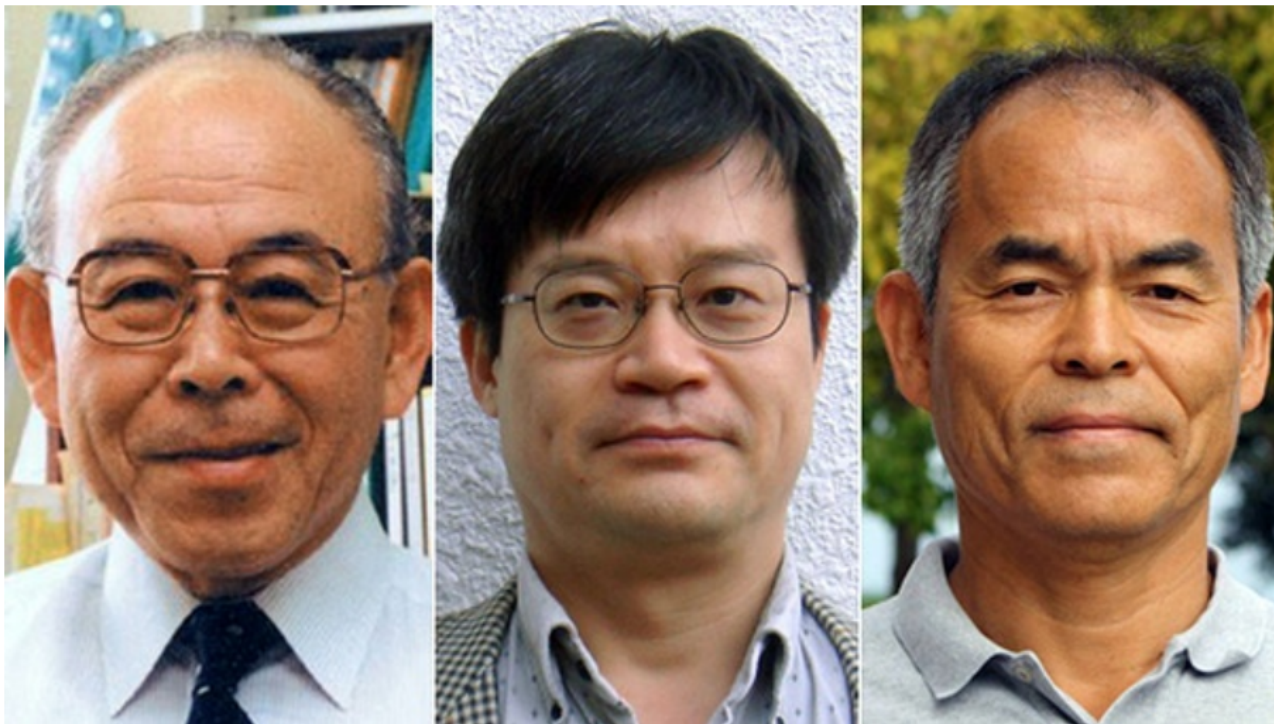


Die Bandlücke ist in Molekülen größer als in Festkörpern

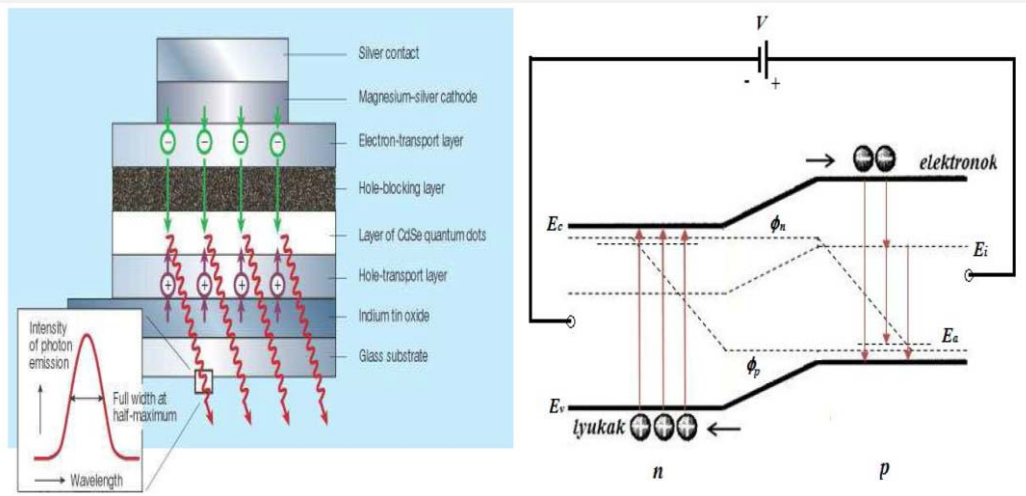
Nobelpreis für blaue GaN-LEDs (2014)

Der Physik-Nobelpreis geht in diesem Jahr an Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura. Sie haben effiziente blaue Leuchtdioden erfunden, die helle und energiesparende weiße Lichtquellen möglich gemacht haben.

Stand: 07.10.2014 | Archiv | [Bildnachweis](#)

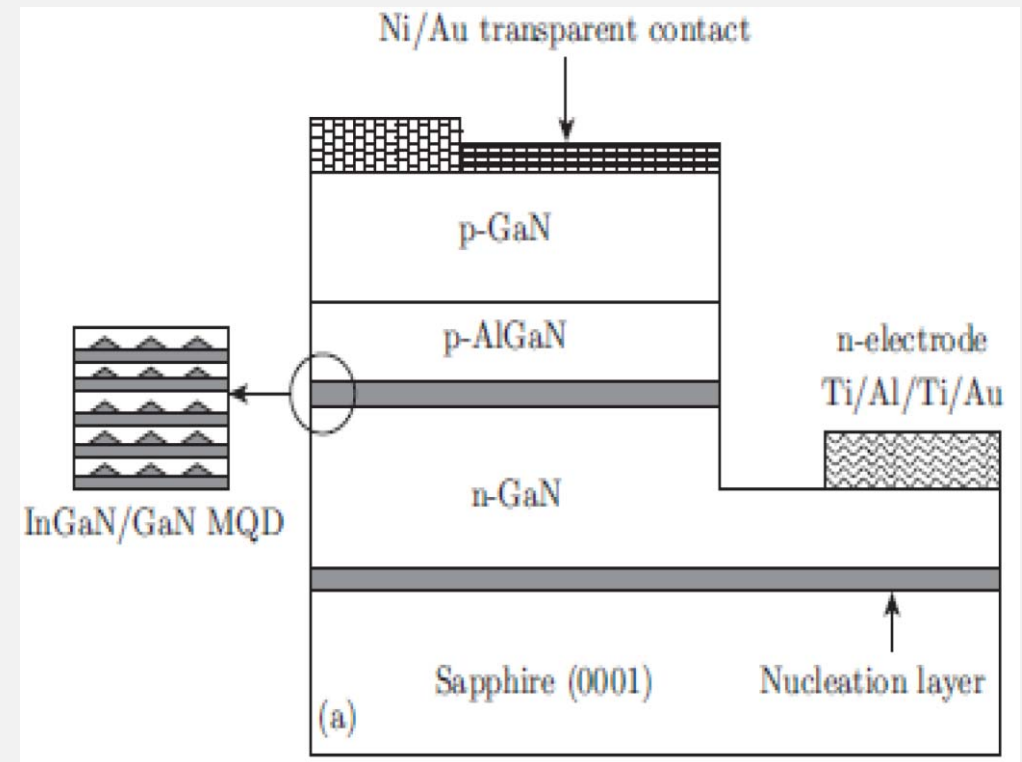


gewöhnliche LEDs



Lichterzeugung basiert auf Rekombinationseffekt

nanostrukturierte LEDs

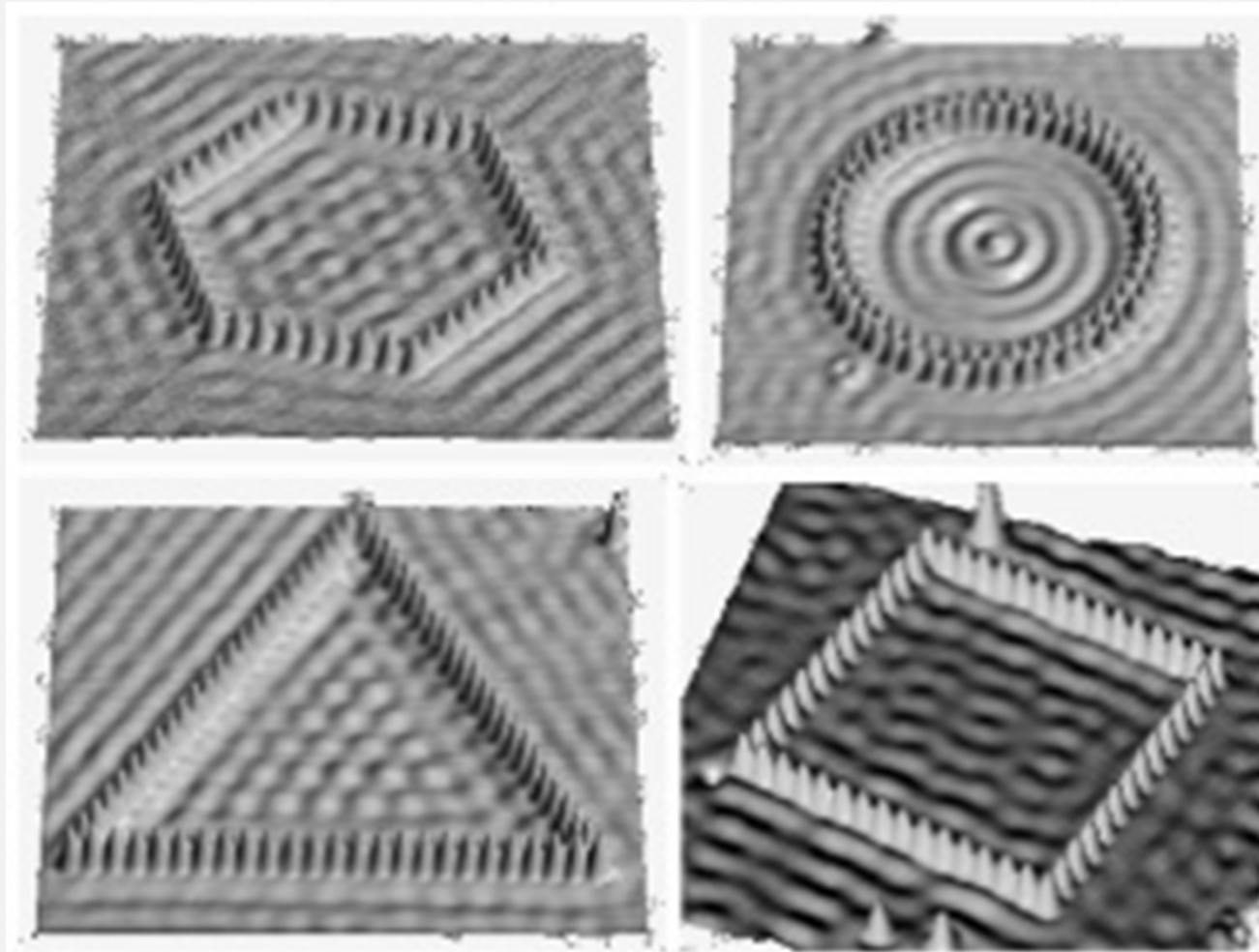


http://uni-obuda.hu/e-bulletin/Reti_Urmos_3.pdf



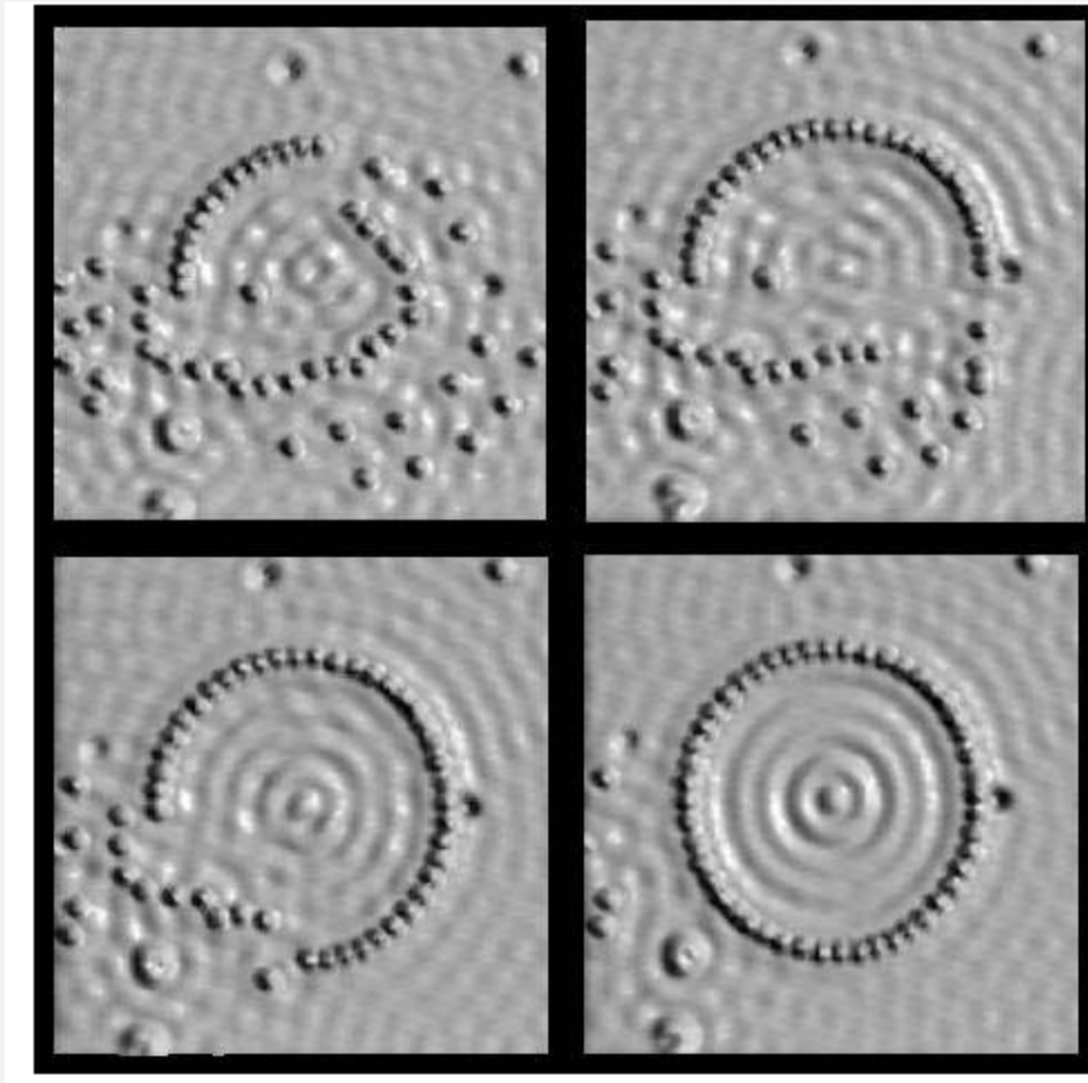
STM, Zweidimensionaler Potentialtopf

2D Potentialtopf

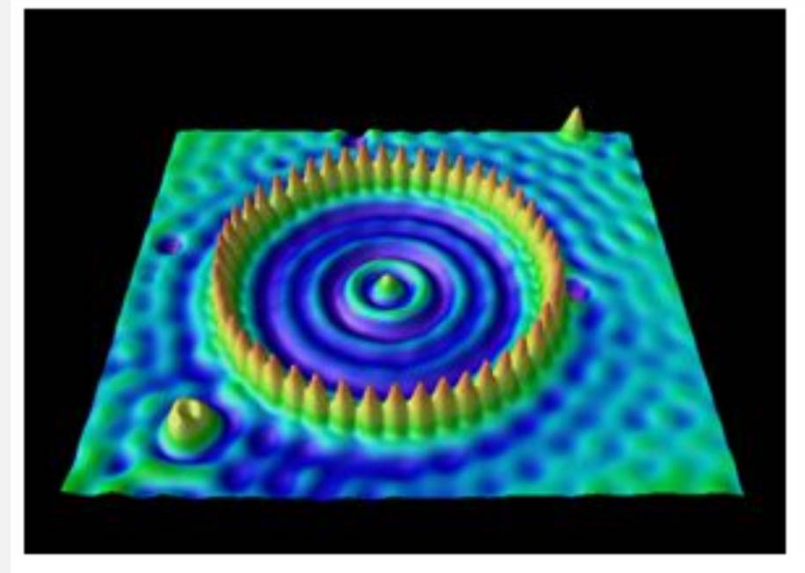


2D-Potentialtöpfe, erzeugt durch STM-manipulierte Fe-Atome auf Cu(111)
(4,5K, STM)

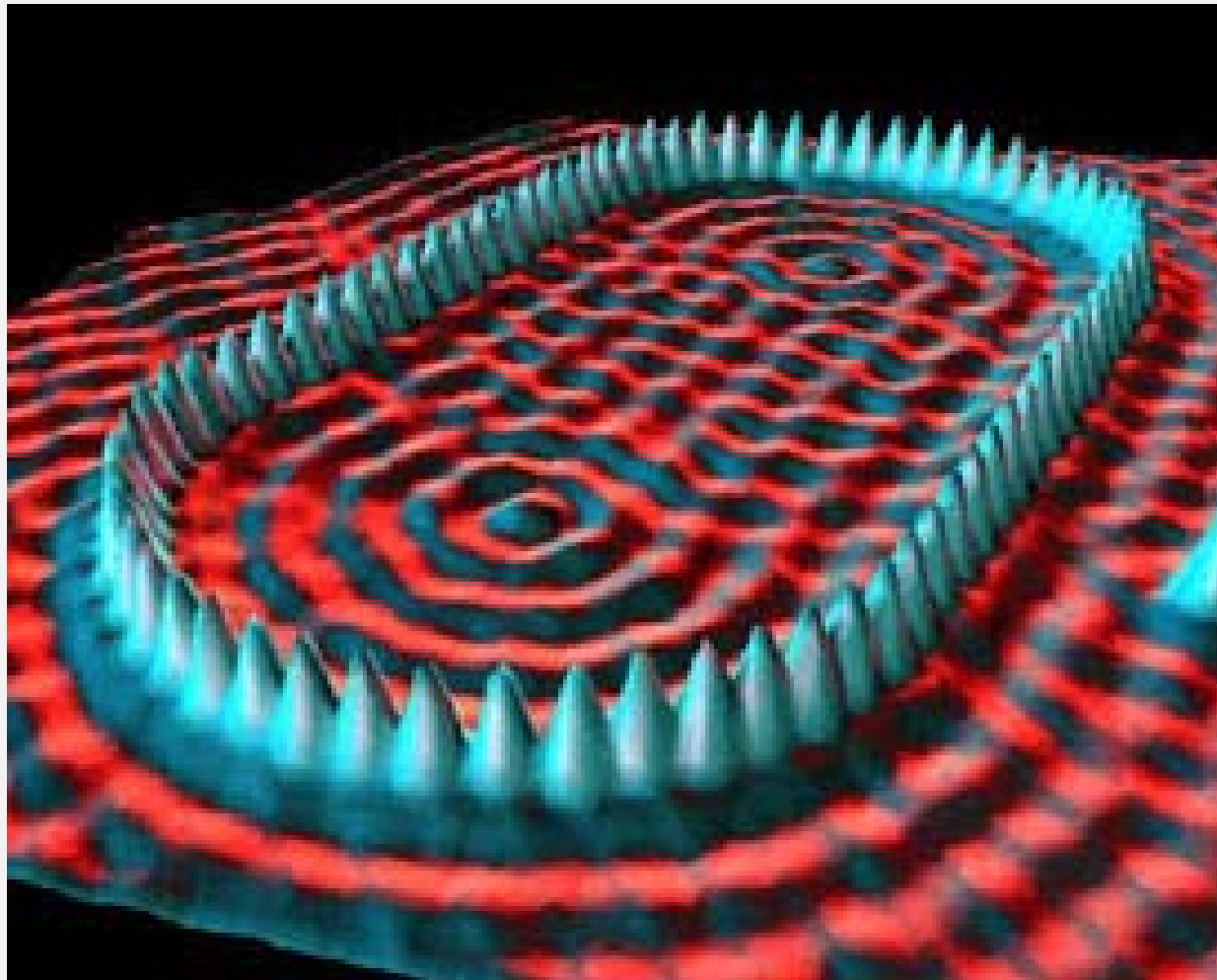
M. Crommie et al., Science 262, 218 (1993)



Fe auf Cu(111)



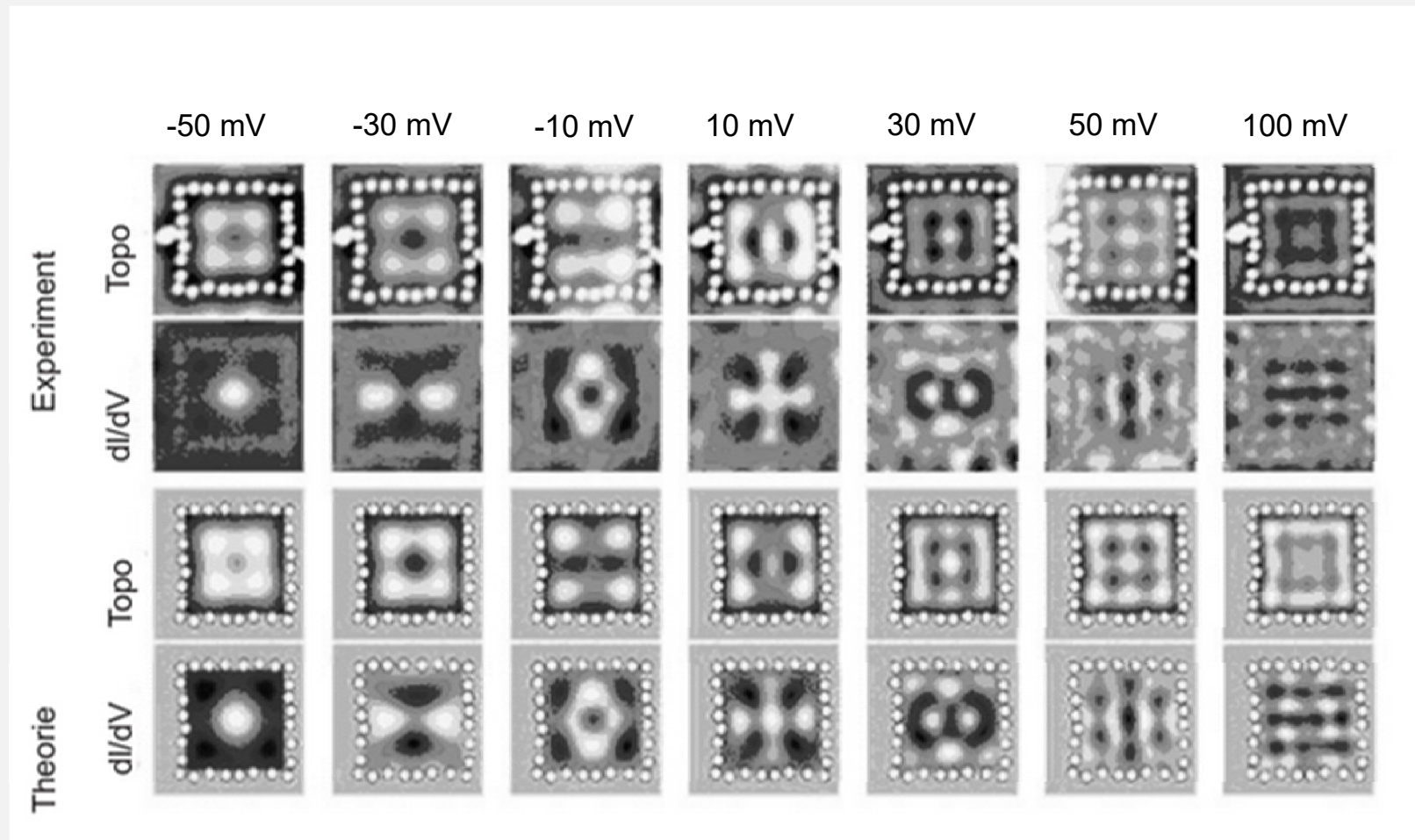
Eigler, IBM



Fe auf Cu(111)

Eigler, IBM

2D Potentialtopf



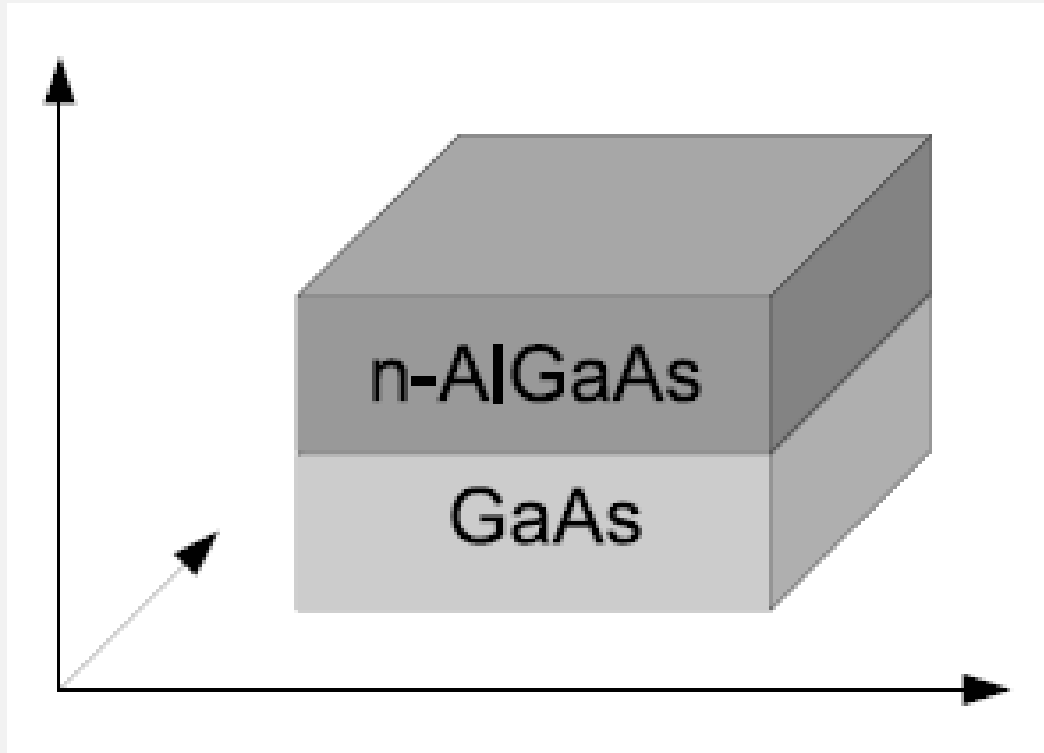
Manipulation von 28 Mn-Atomen auf Ag(111) mittels Rastertunnelmikroskop

J. Klierer, R. Berndt and S. Crampin, *New Journ. of Phys.* **3**, 221 (2001)

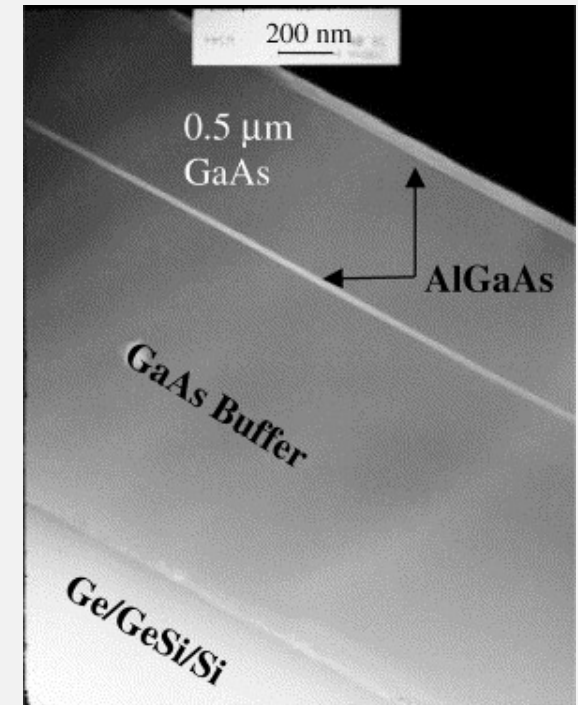


Dreieckiger Potentialtopf im 2D Elektronengas

Heterojunktion



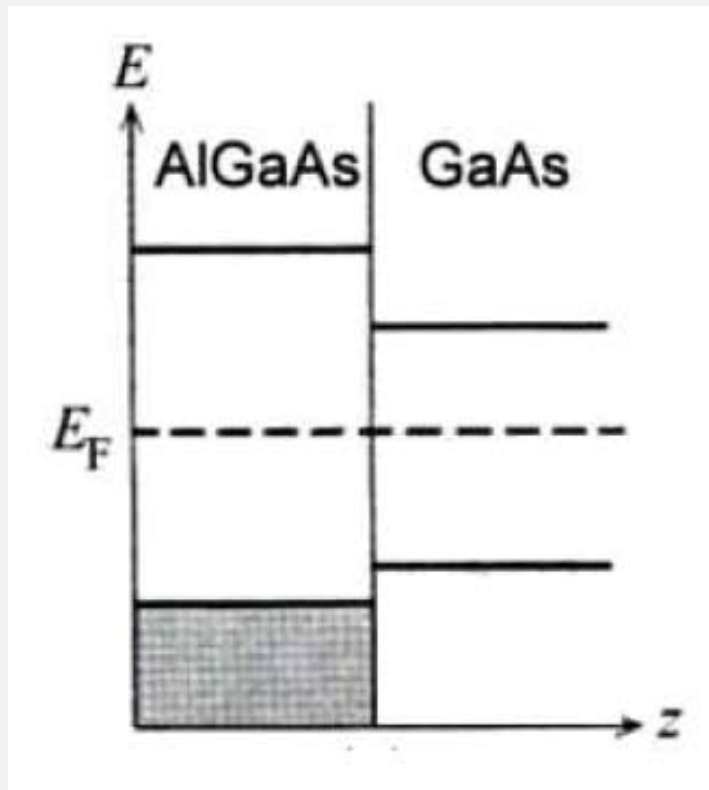
AlGaAs ist n-dotiert



Heterojunktion = Kontakt zwischen nahezu identischen Halbleitern

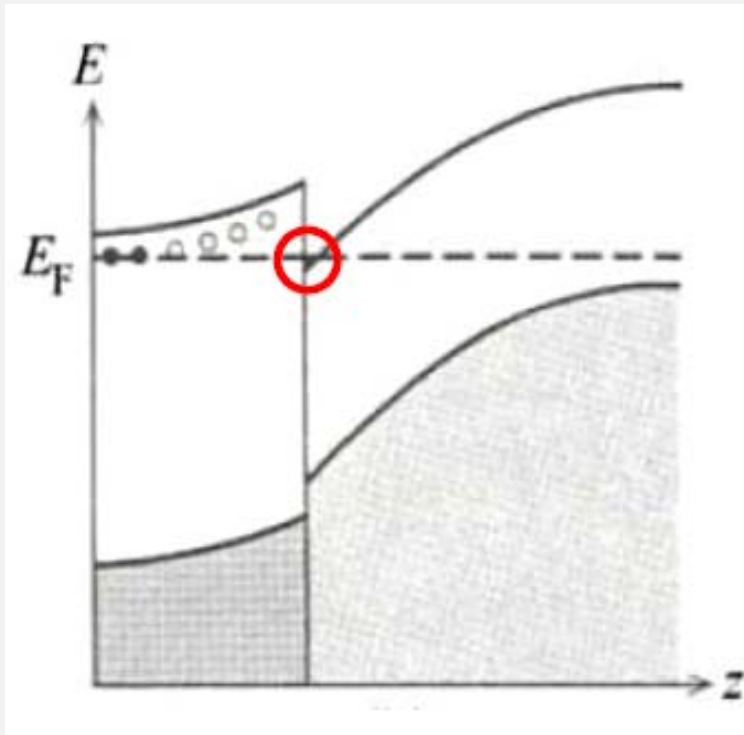
.. zwischen zwei verschiedenen Halbleitern mit unterschiedlicher Bandlücke

https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.260/%C3%9Cbungen/vortrag_2DEG.pdf



- Bandlücke von AlGaAs ist größer als die von GaAs
- Bei Dotierung sind die Fermi-niveaus beider Halbleiter nicht mehr gleich

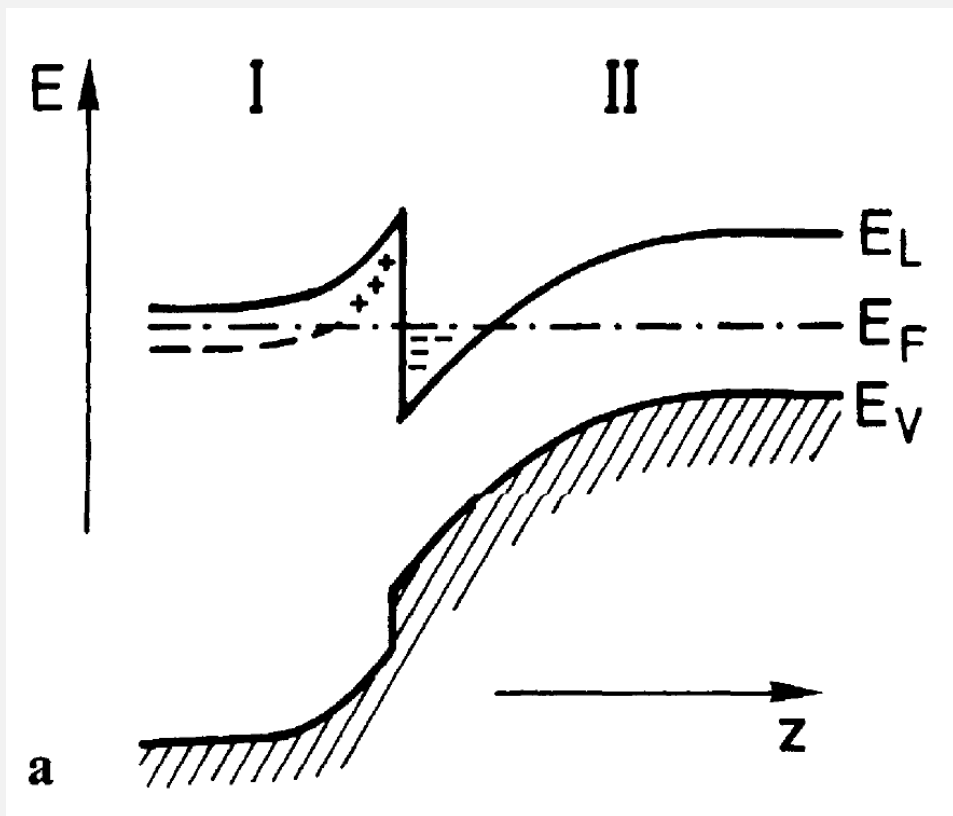
https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.260/%C3%9Cbungen/vortrag_2DEG.pdf



- Elektronentransfer gleicht Fermi-niveaus an
- Bandverbiegung an Grenzschicht
- Bei starker Dotierung taucht Leitungsband des GaAs unter E_F

https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.260/%C3%9Cbungen/vortrag_2DEG.pdf

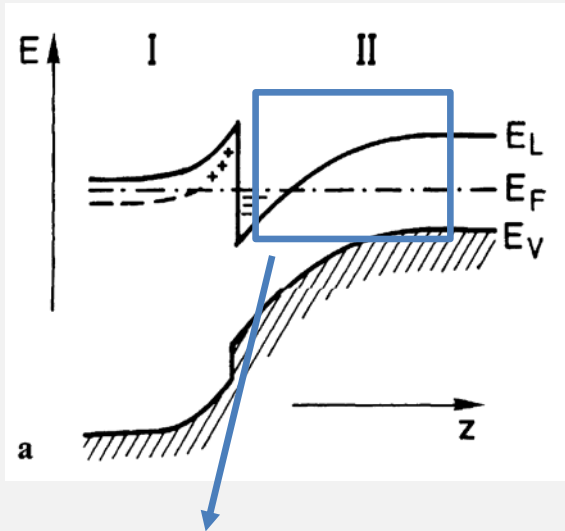
Dreieckige Barriere bei zweidimensionalem Elektronengas



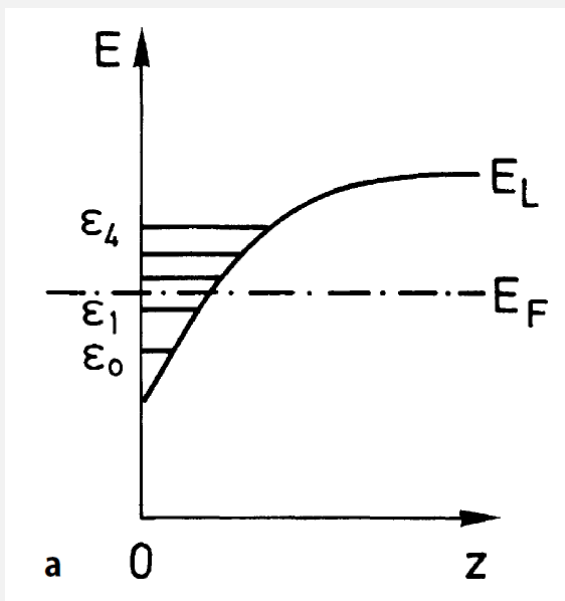
Bandstruktur des Heteroübergang mit dem 2DEG (hier: auf der Seite der geringeren n-Dotierung) in der dreieckigen Barriere

H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin Heidelberg, 2009)

Dreieckige Barriere bei zweidimensionalem Elektronengas



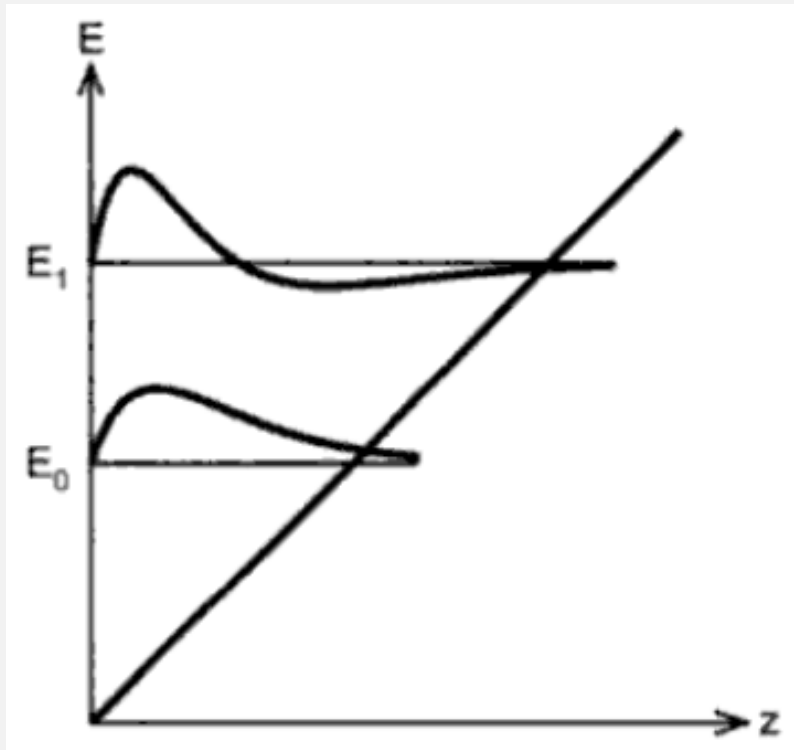
Bandstruktur beim Heteroübergang mit dem 2DEG (hier: auf der Seite der geringeren n-Dotierung) in der dreieckigen Barriere (oben) und dadurch vorliegende Quantisierung der Elektronen-Energie in z-Richtung (unten)



Berechnung der Lösung und der Energie für die Zustände in der dreieckigen Barriere nicht exakt möglich, aber über Näherung, z.B. als „normaler“, rechteckiger Potentialtopf oder über die sogenannte WKB-Näherung

H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin Heidelberg, 2009)

Dreieckiges Potential als erste Näherung des effektiven Potentials



$$U' = \begin{cases} e \cdot E \cdot z, & z > 0 \\ \infty, & z < 0 \end{cases}$$

Eigenwerte:

$$E = c_n \cdot \left(\frac{(eE_e \hbar)^2}{2m} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ mit } n \in \mathbb{N} \setminus 0,$$

mit $c_n \approx \left(\frac{3}{2} \pi \left(n - \frac{1}{4} \right) \right)^{\frac{2}{3}}$

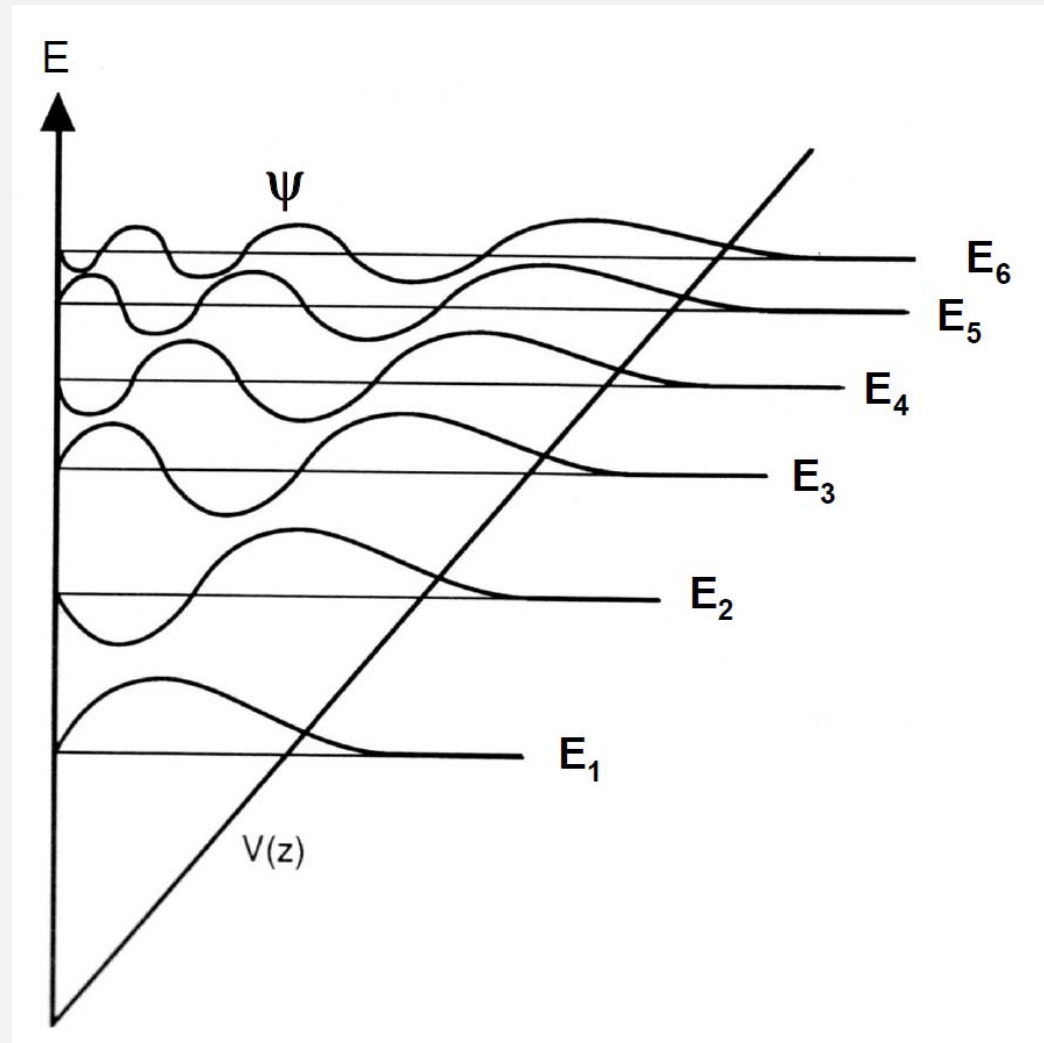
Eigenfunktionen sind Airy-Funktionen A_i .

Genähert gilt für den Grundzustand:

$$\psi(z) \approx z \cdot e^{-bz}$$

https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.260/%C3%9Cbungen/vortrag_2DEG.pdf

Wellenfunktionen im dreieckigen Potentialtopf

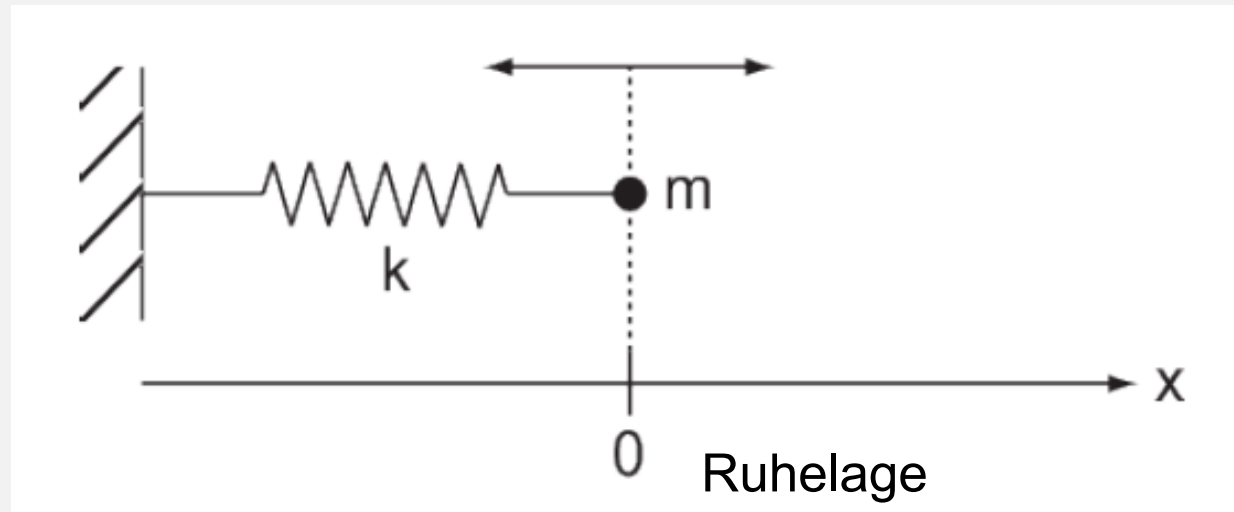


<http://uw.physics.wisc.edu/~himpfel/551/Lectures/2DEG.pdf>



4.2 Harmonischer Oszillator

Harmonischer Oszillator



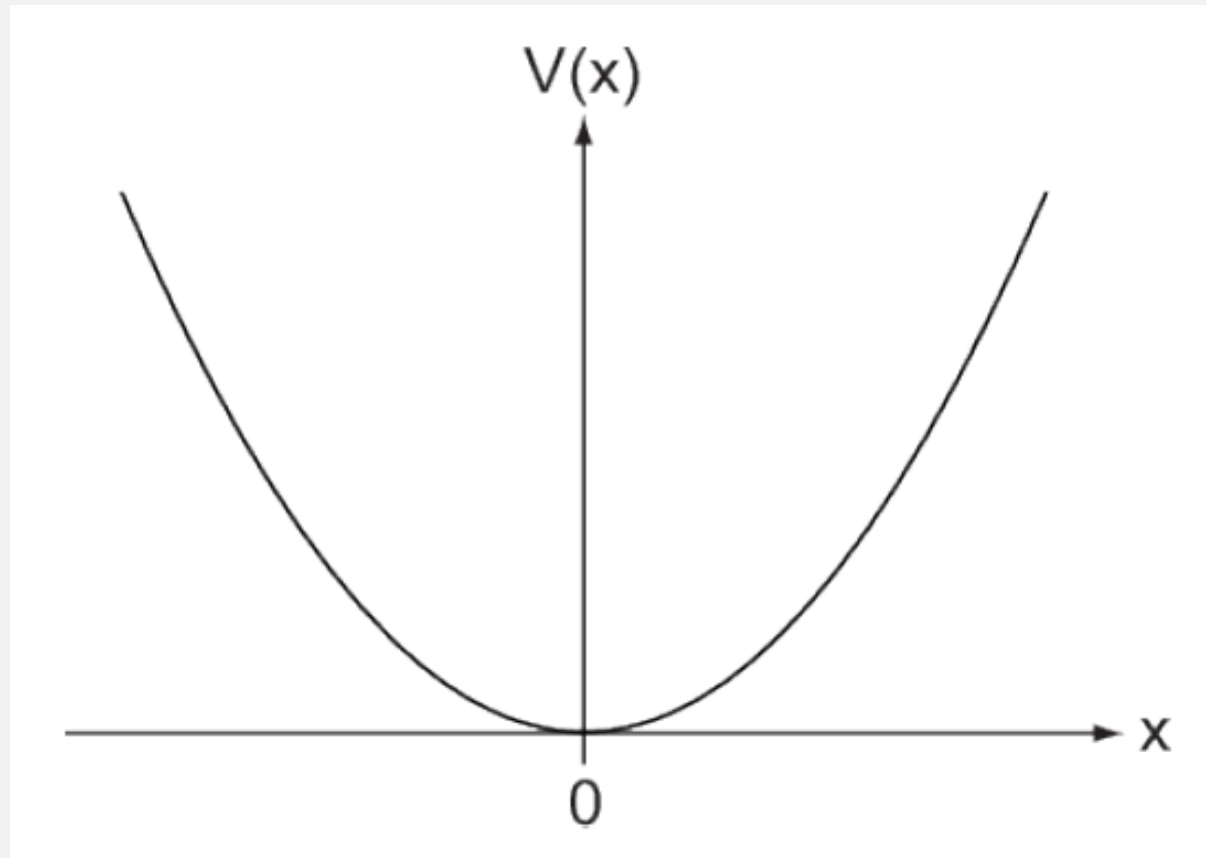
Teilchen der Masse m
 Federkonstante k

Rückstellkraft

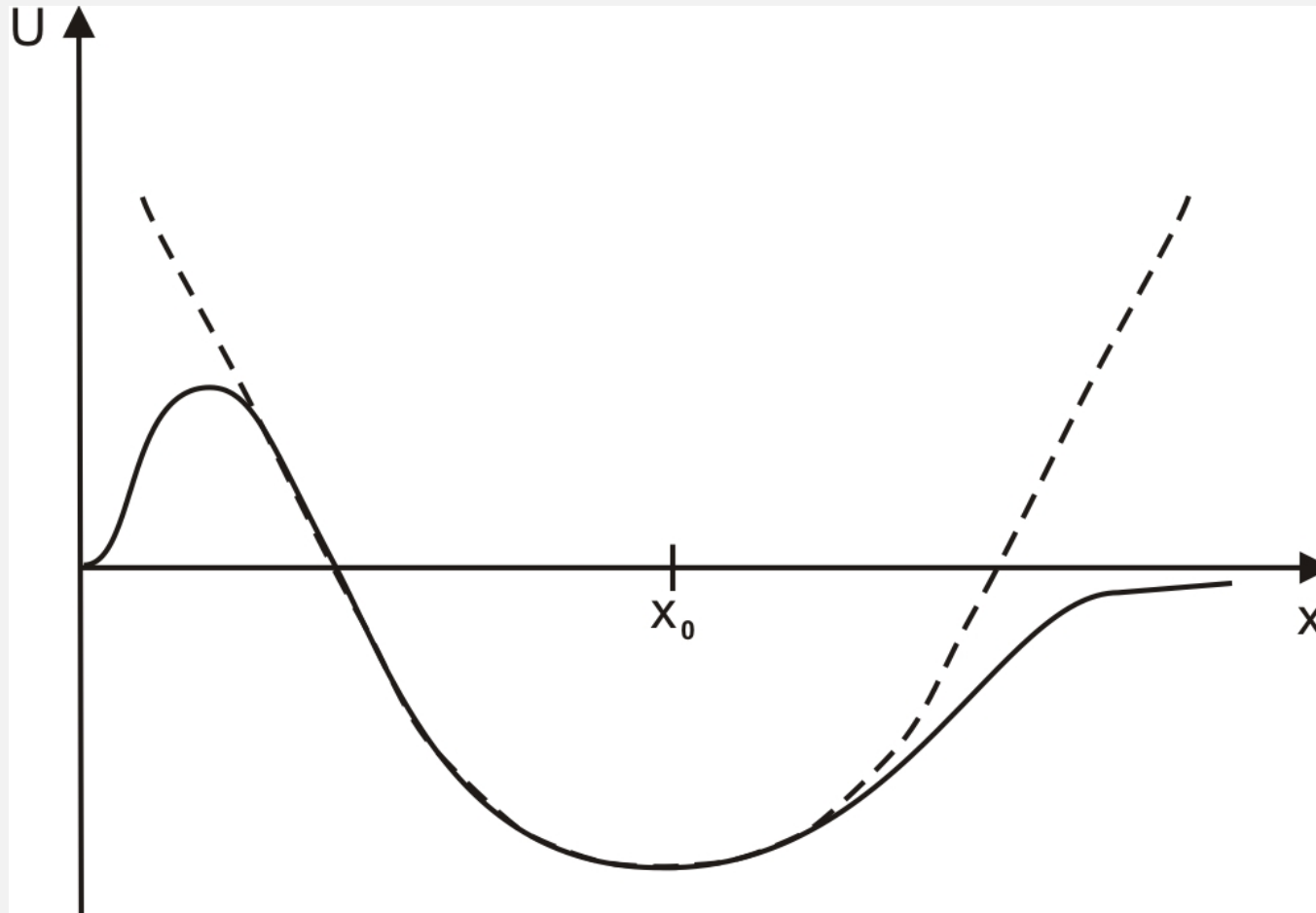
$$F_k = -kx$$

Hooke'sches Gesetz

<https://qudev.phys.ethz.ch/content/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch10.html>

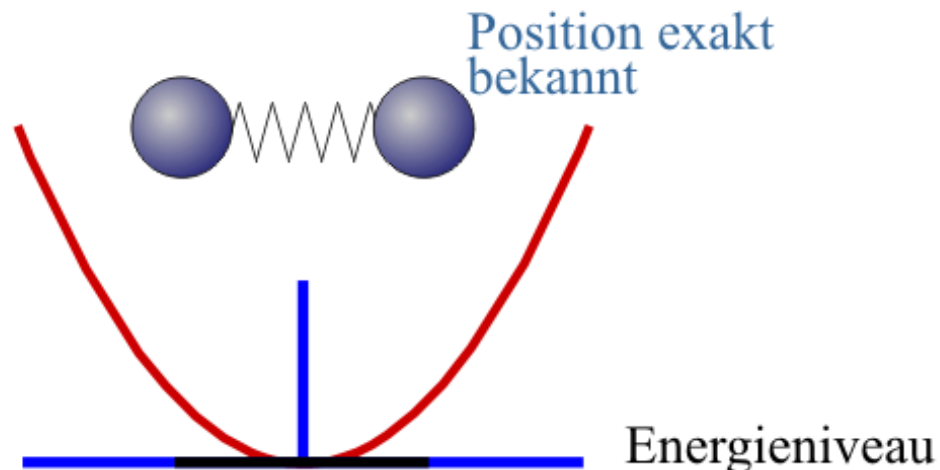


Näherung des harmonischen Potentials

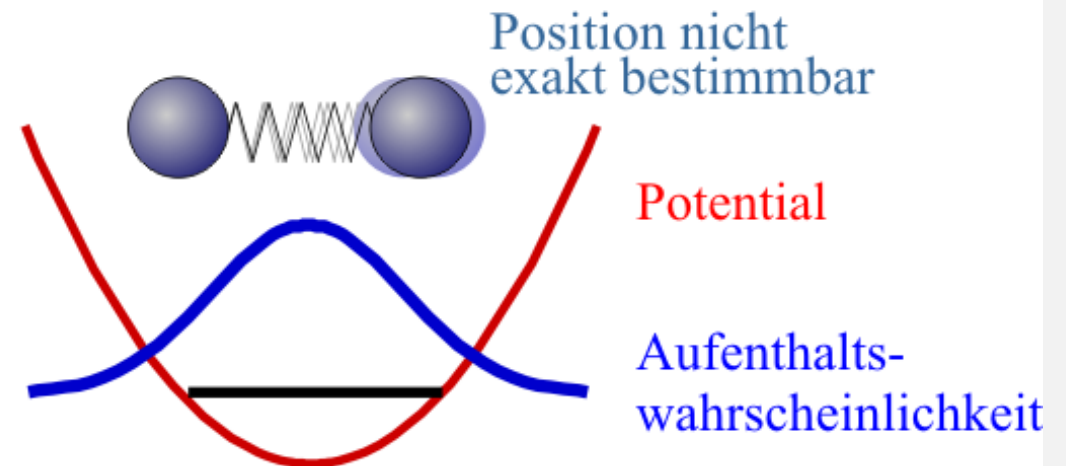


Vergleich zwischen klassischem und quantenmechanischem Oszillator

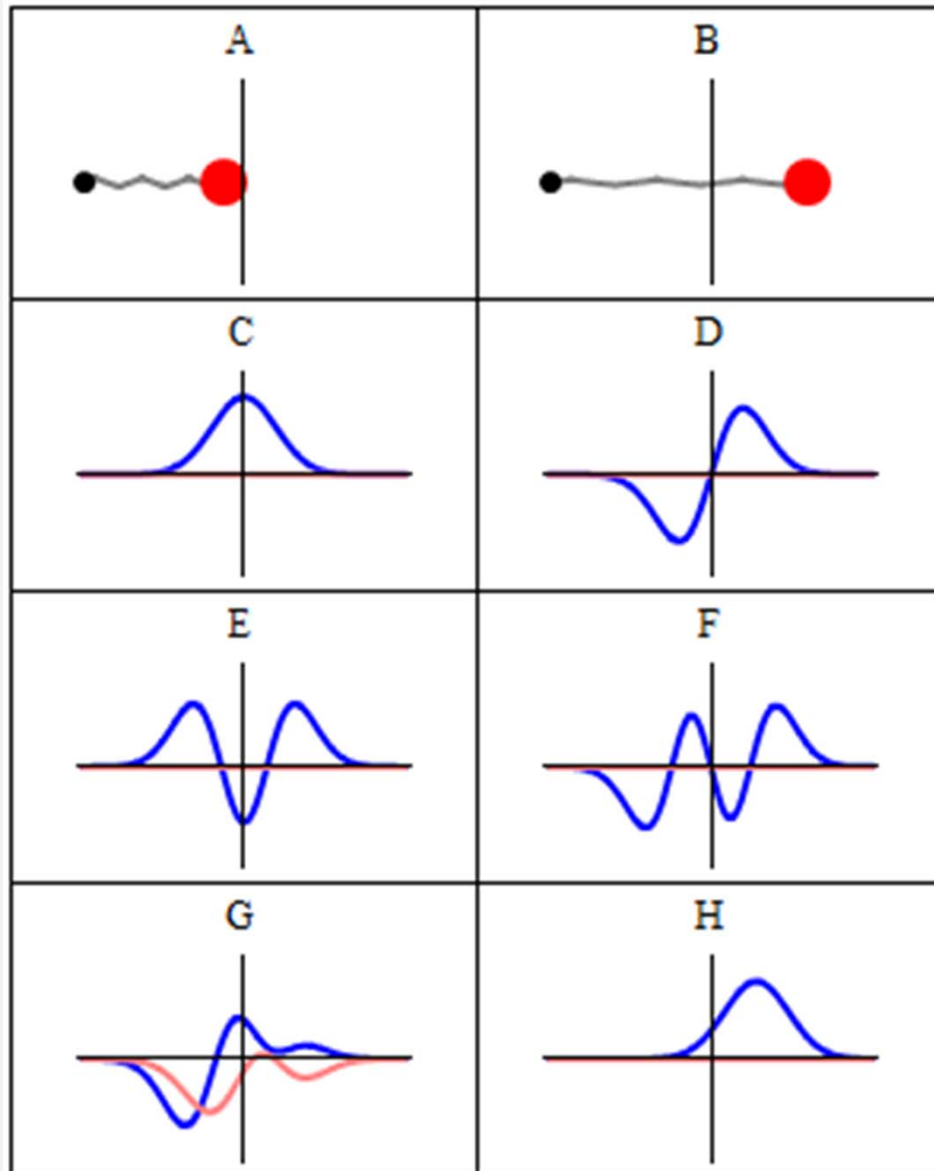
klassischer Oszillator:



quantenmechanischer Oszillator:



[https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_\(Quantenmechanik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_(Quantenmechanik))

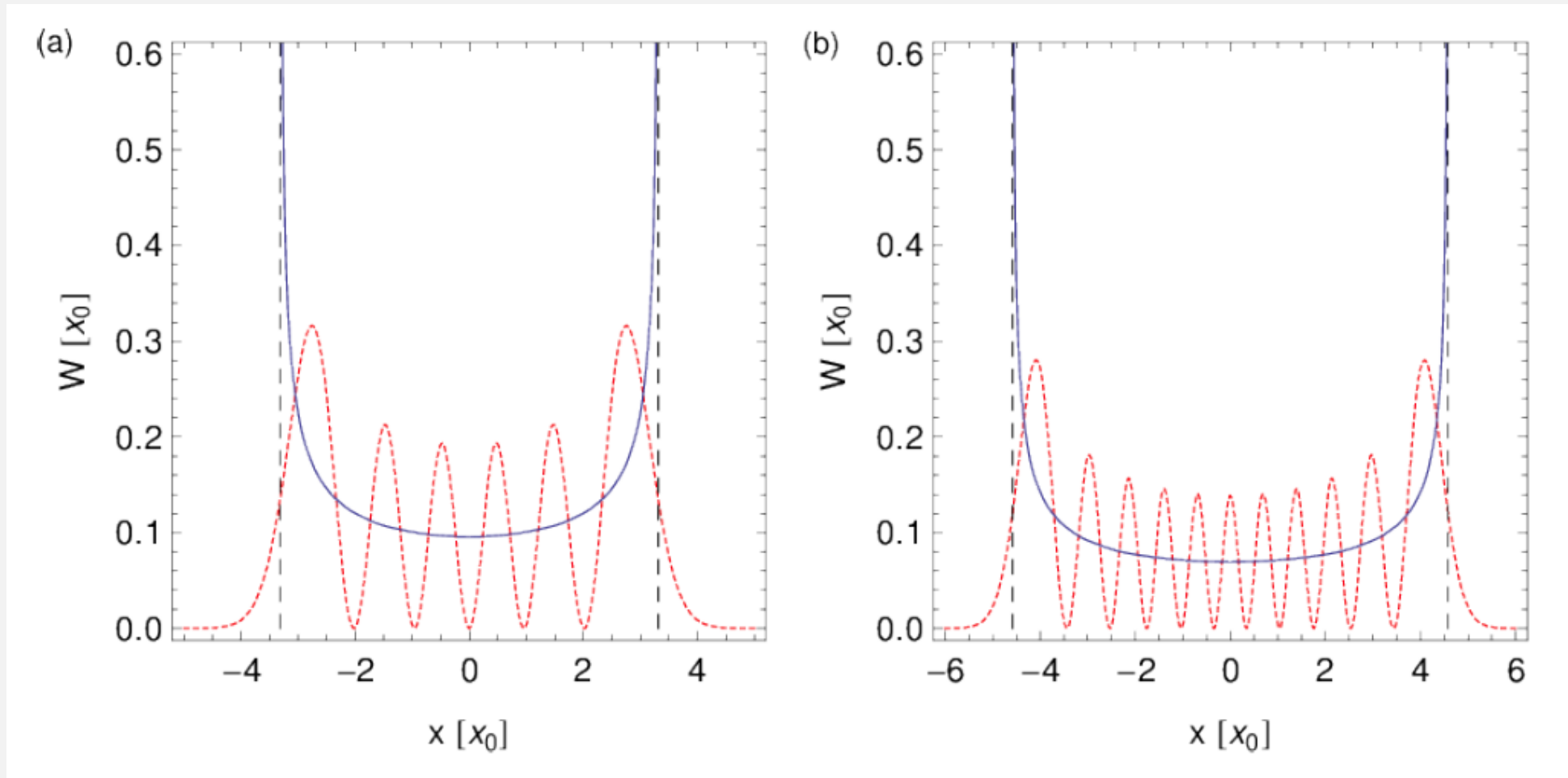


https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_harmonic_oscillator



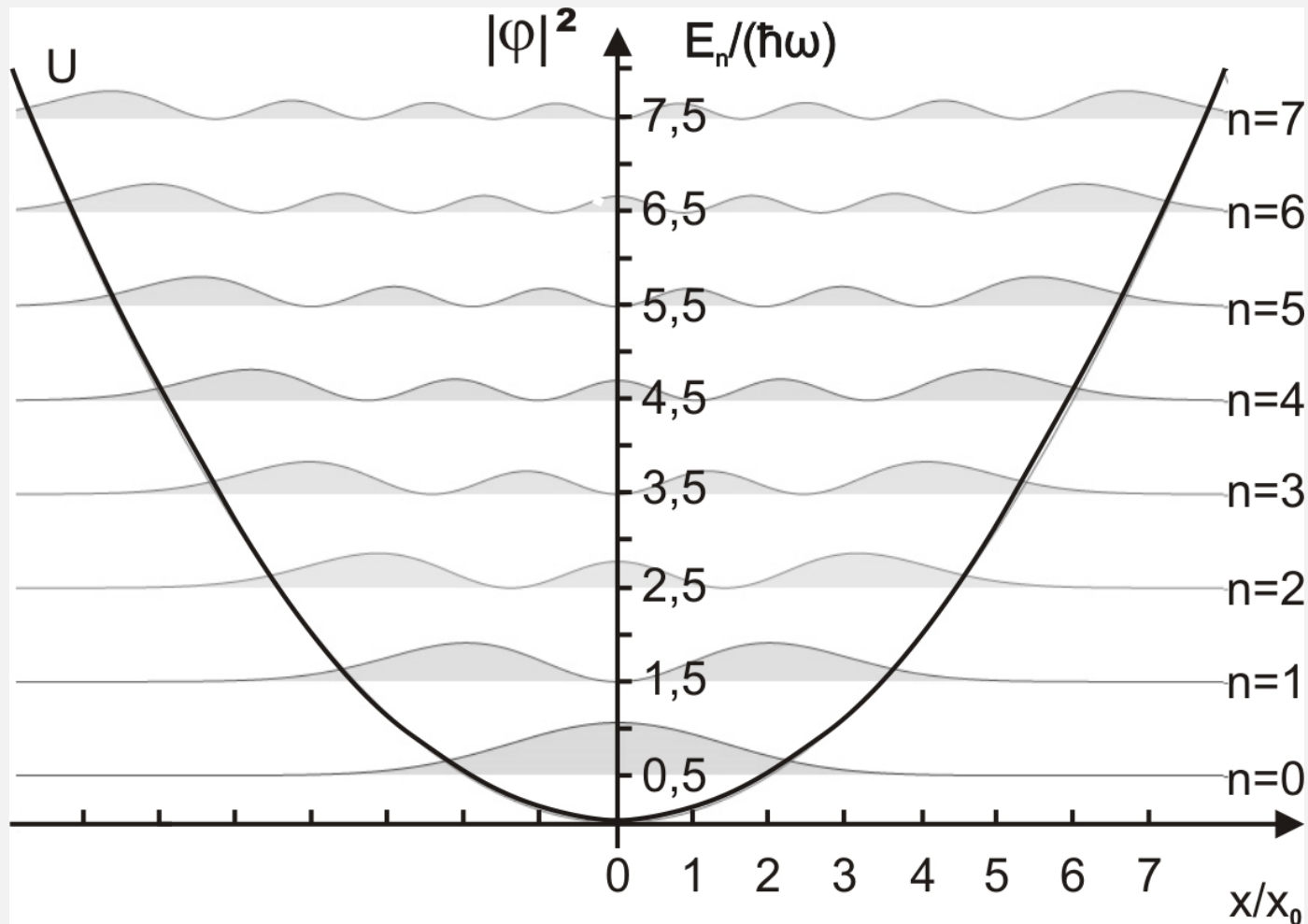
n	$H_n(x)$	E_n
0	1	$\frac{1}{2}\hbar\omega$
1	$2x$	$\frac{3}{2}\hbar\omega$
2	$4x^2 - 2$	$\frac{5}{2}\hbar\omega$
3	$8x^3 - 12x$	$\frac{7}{2}\hbar\omega$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$	$\frac{9}{2}\hbar\omega$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$	$\frac{11}{2}\hbar\omega$
\vdots	\vdots	\vdots
n	$(-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}$	$\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

Vergleich zwischen klassischem und quantenmechanischem Oszillator



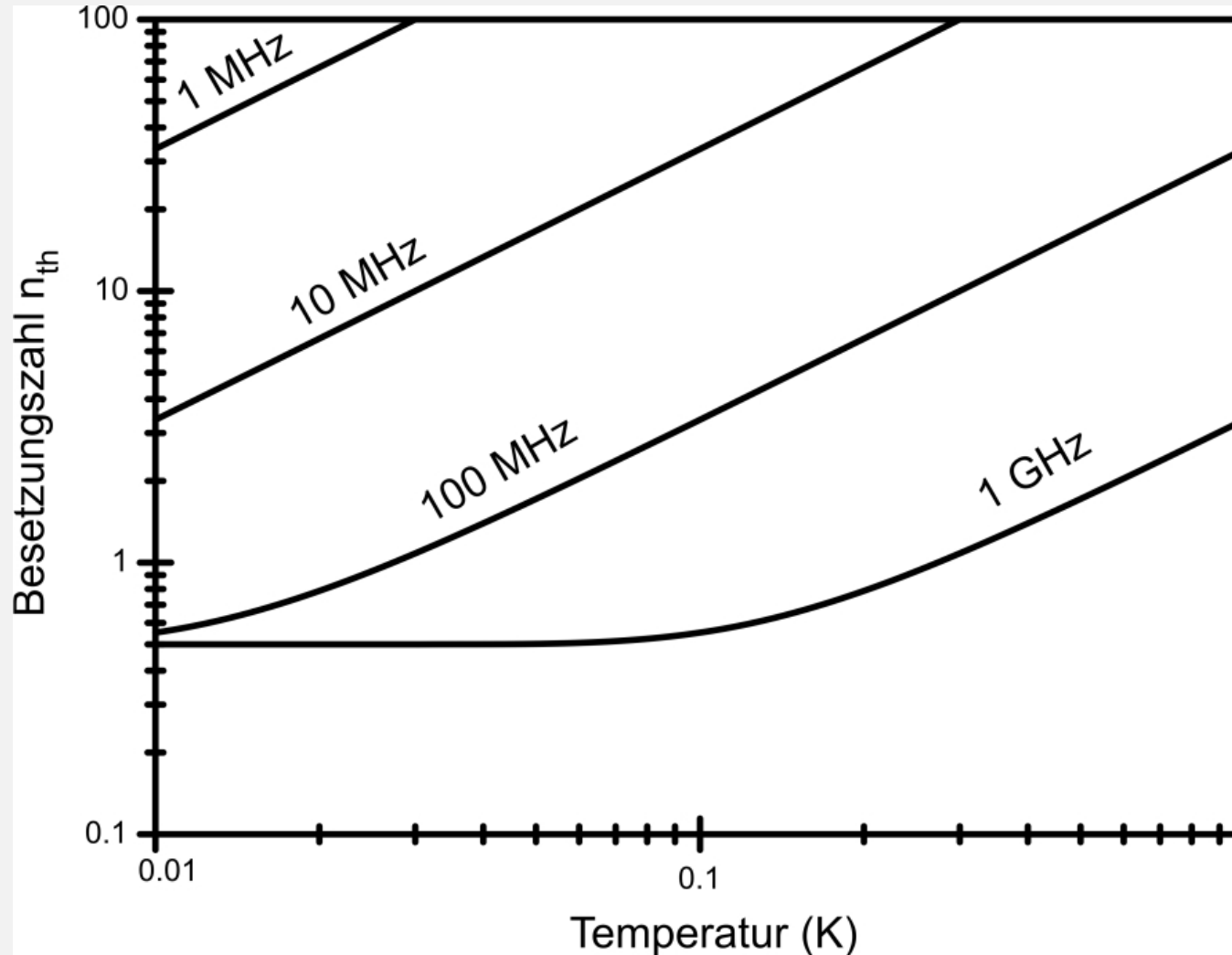
<http://demonstrations.wolfram.com/QuantumClassicalCorrespondenceForTheHarmonicOscillator/>

Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Energieniveaus beim harmonischen Oszillator

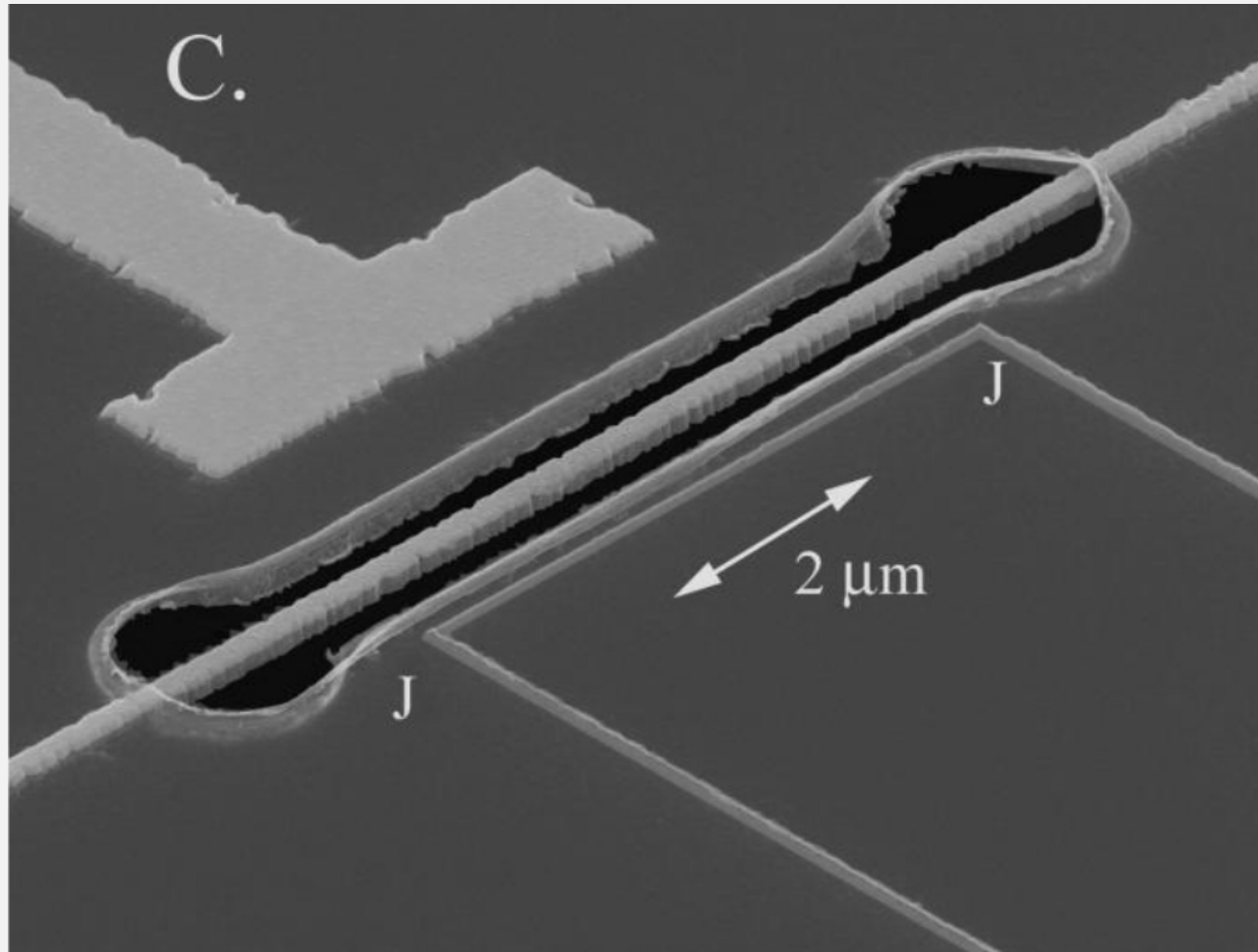




Thermische Besetzung von Oszillatorniveaus

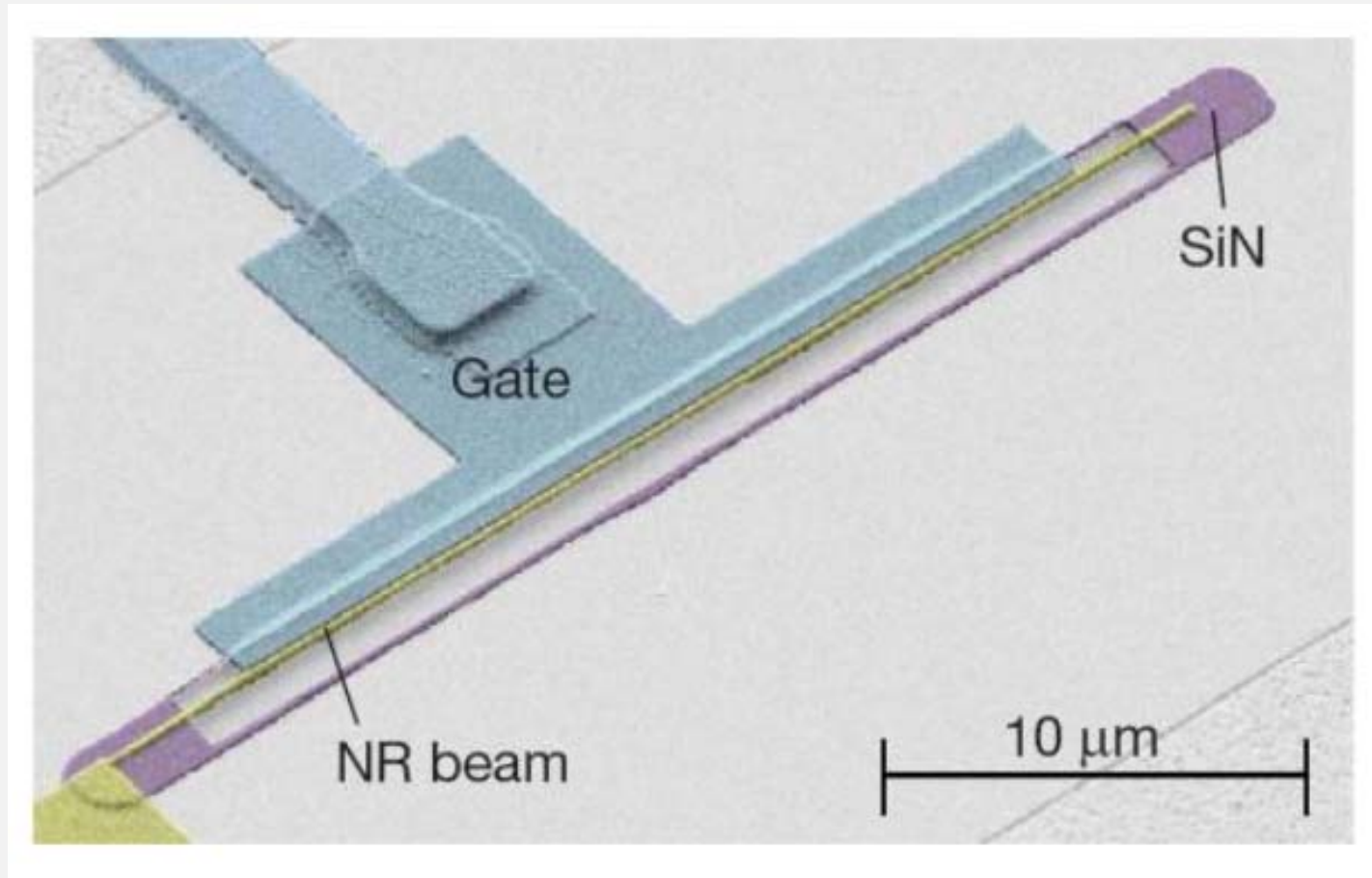


Nanooszillator mit supraleitender Detektionselektronik



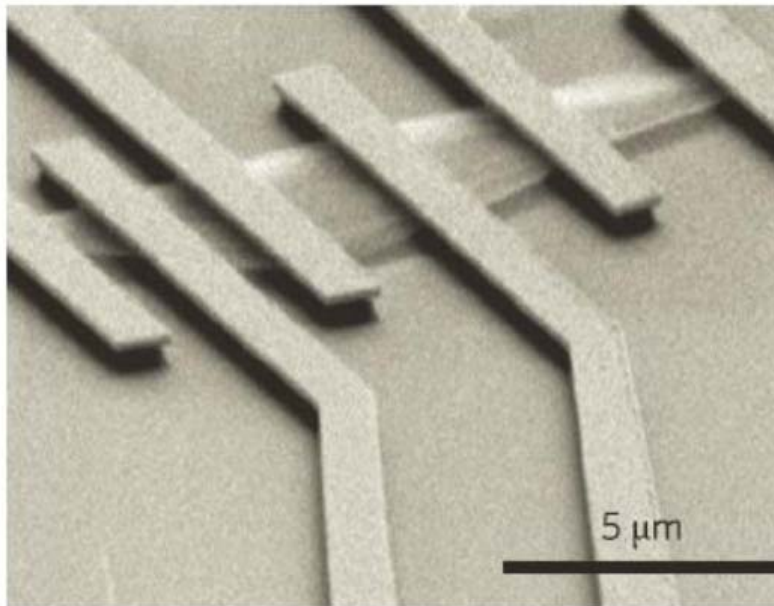
M.D. LaHoye, O. Buu, B. Camarota and K. Schwab, *Science* **304**, 74 (2004)

Nanomechanischer Oszillator

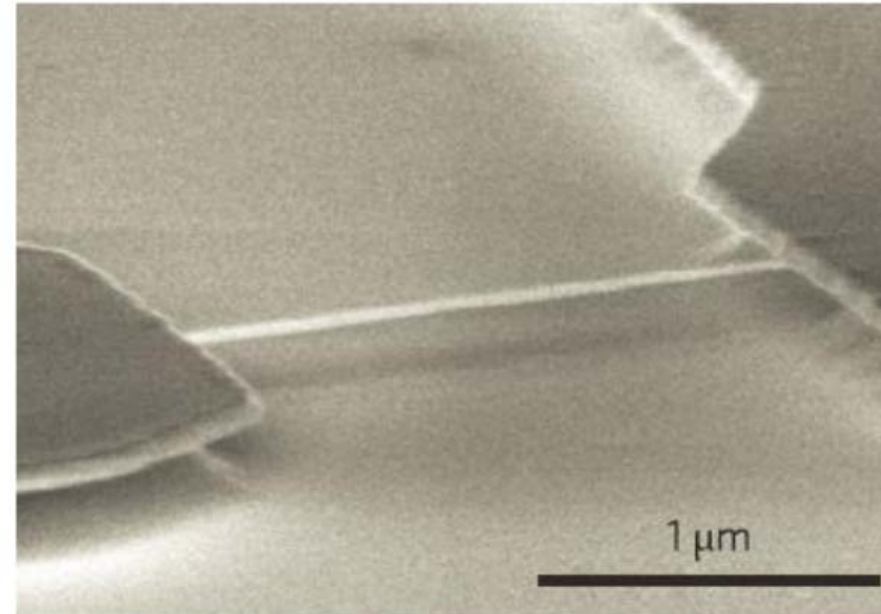


T. Rocheleau et al., Nature **463**, 72 (2010)

Nanomechnischer Resonator aus Graphen

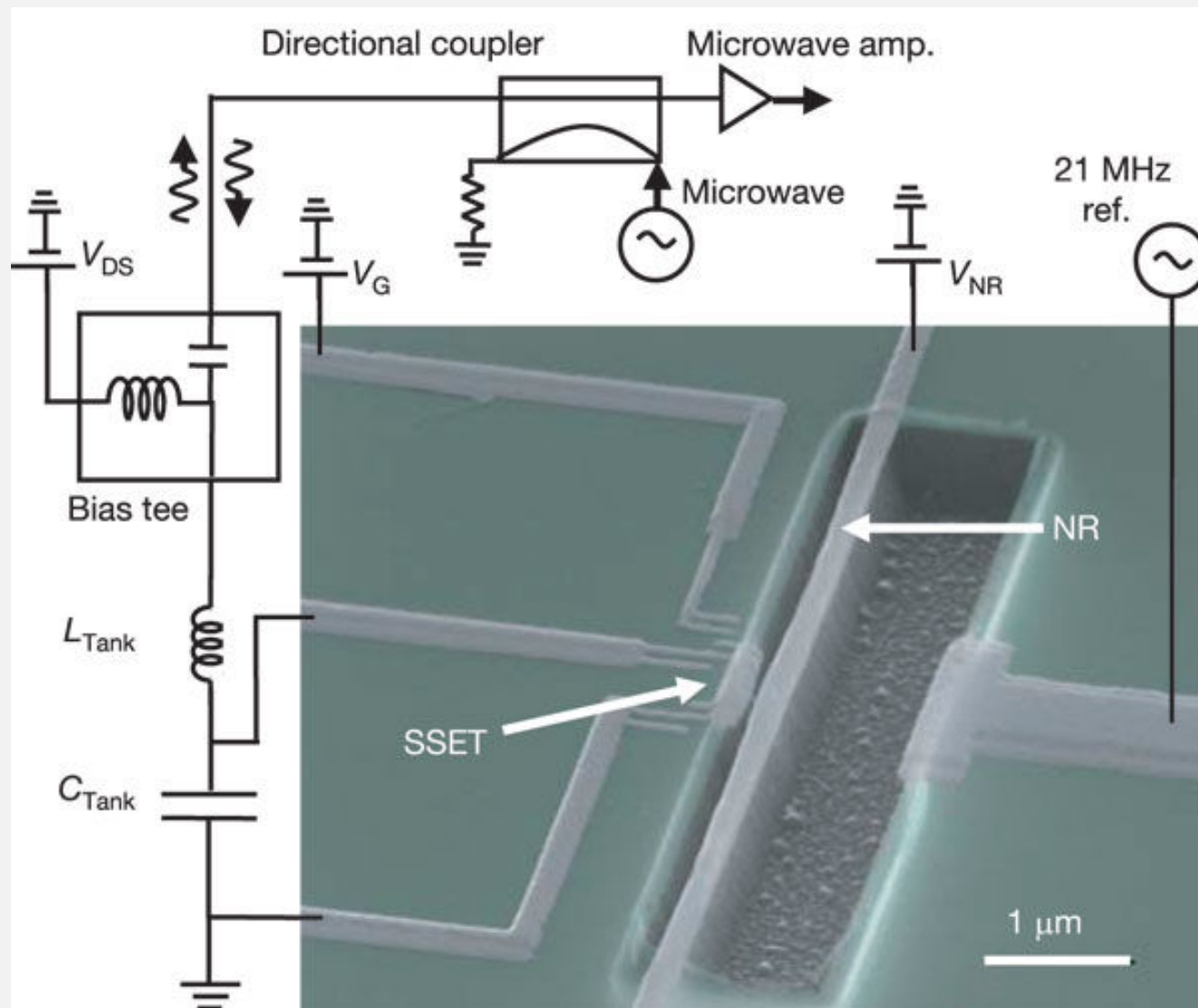


SEM image of several resonators

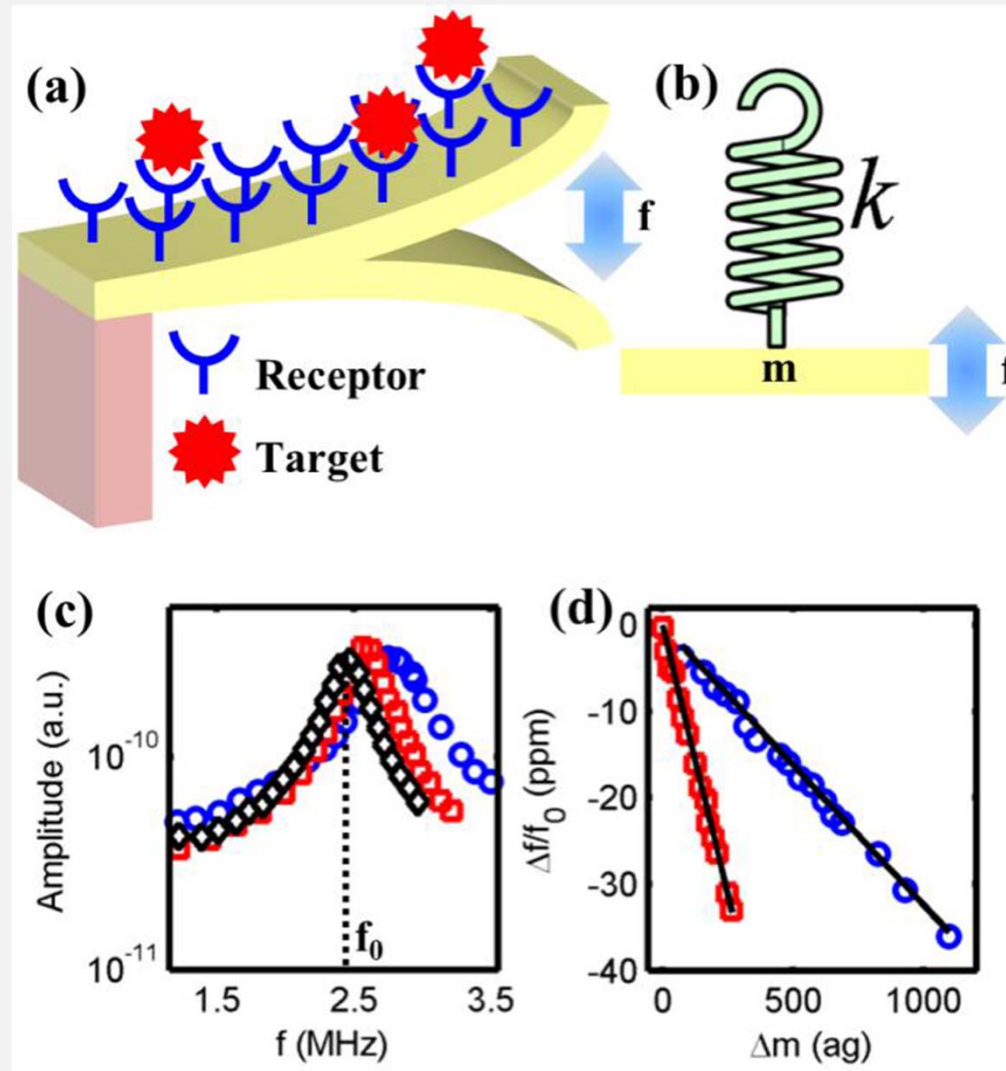


SEM image of suspended graphene nanoribbon

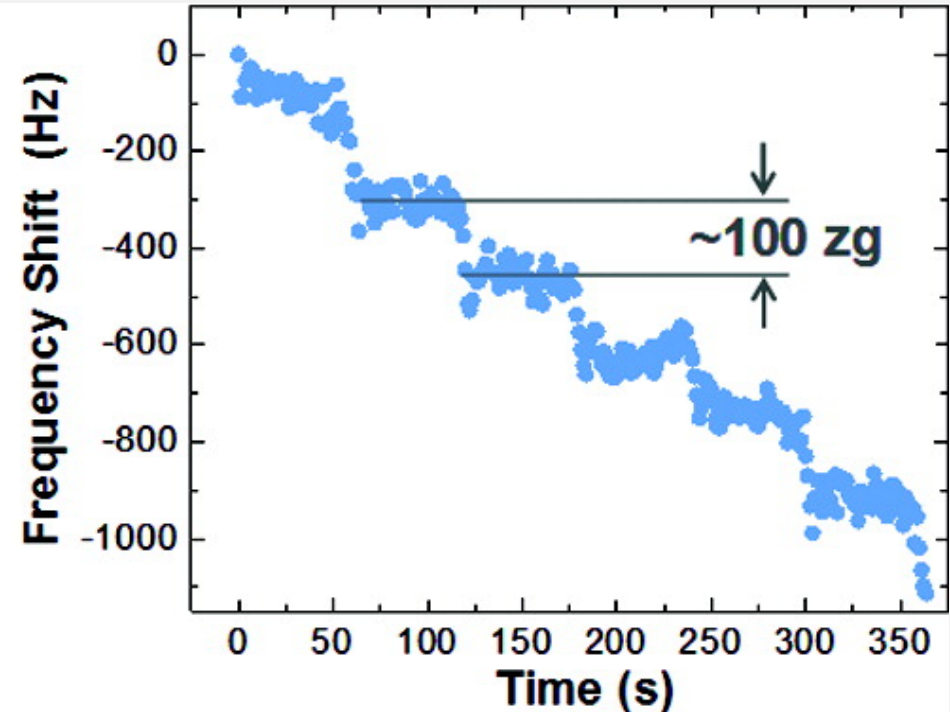
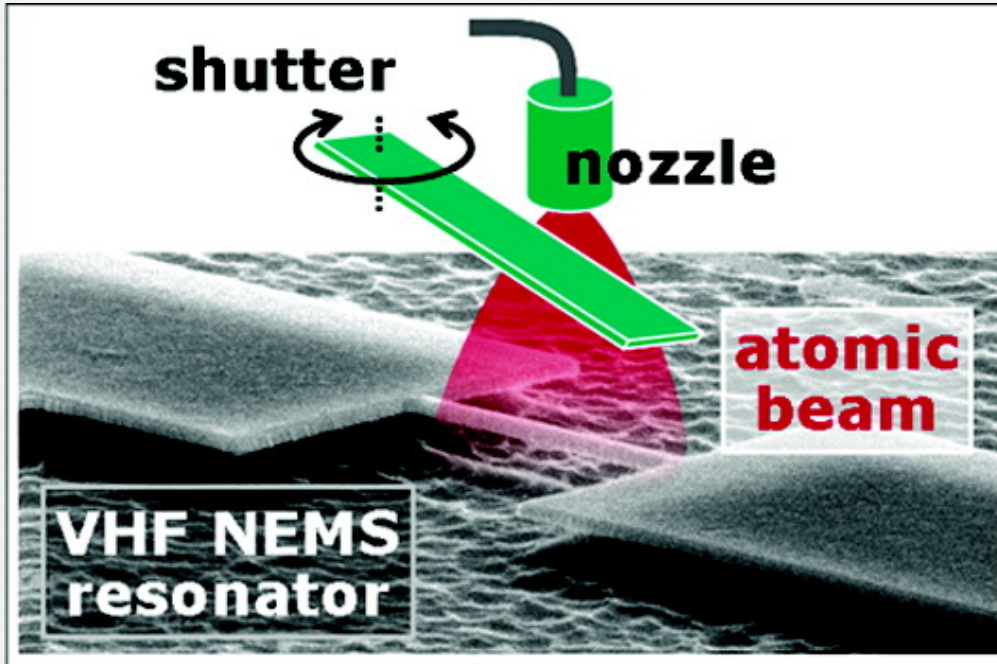
[http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605\(0605\)-w.pdf](http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605(0605)-w.pdf)



A. Naik et al., Nature, 443, 193 (2006)



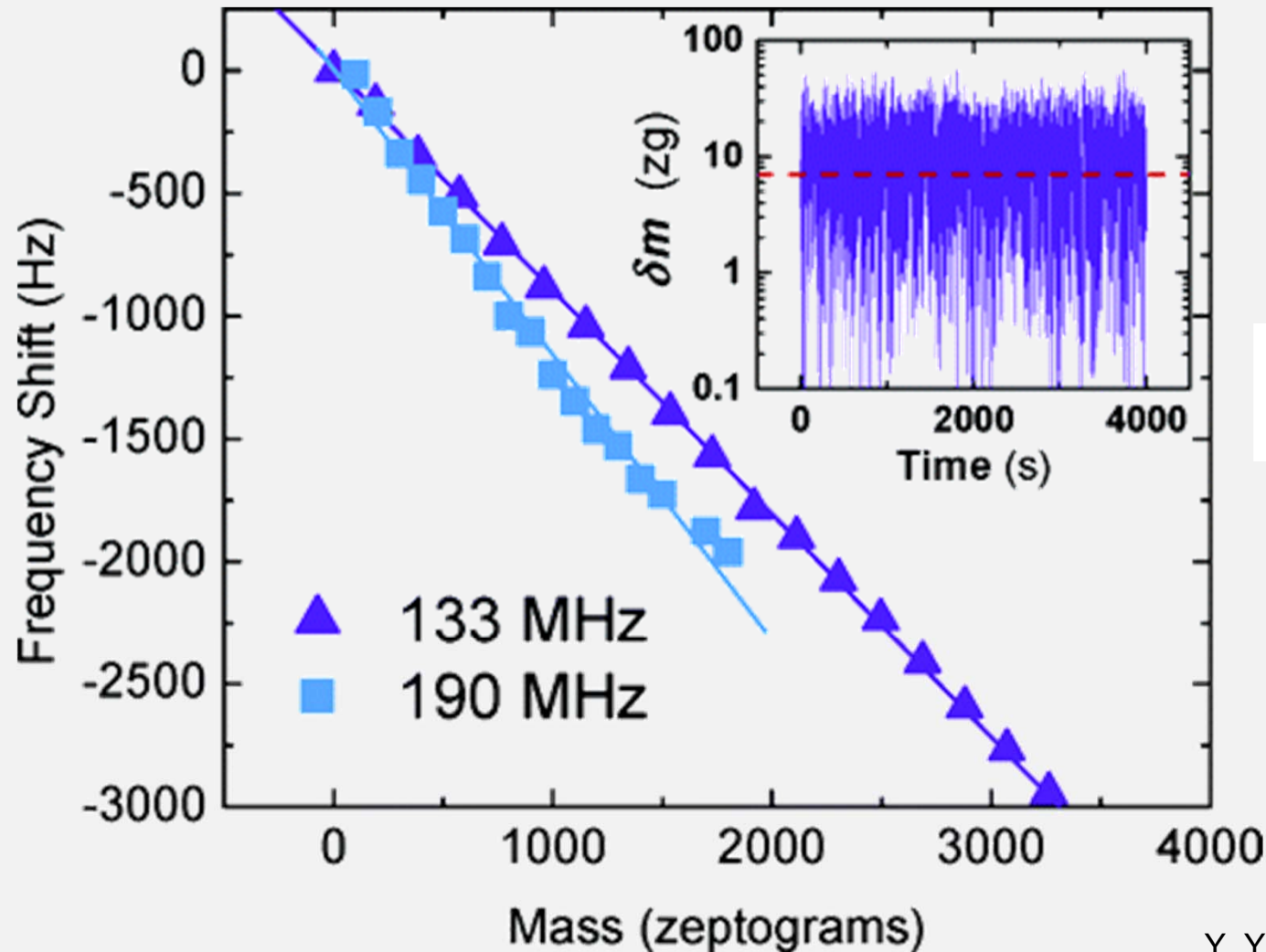
A. Jain, M. Alam, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1305/1305.5729.pdf>



$$\delta M = \delta f / |R| = \langle (f - f_0)^2 \rangle^{1/2} / |R|$$

100 zg → 2000 N₂-Moleküle

Y. Yang et al., Nano Lett., 6 (4), 583 (2006)



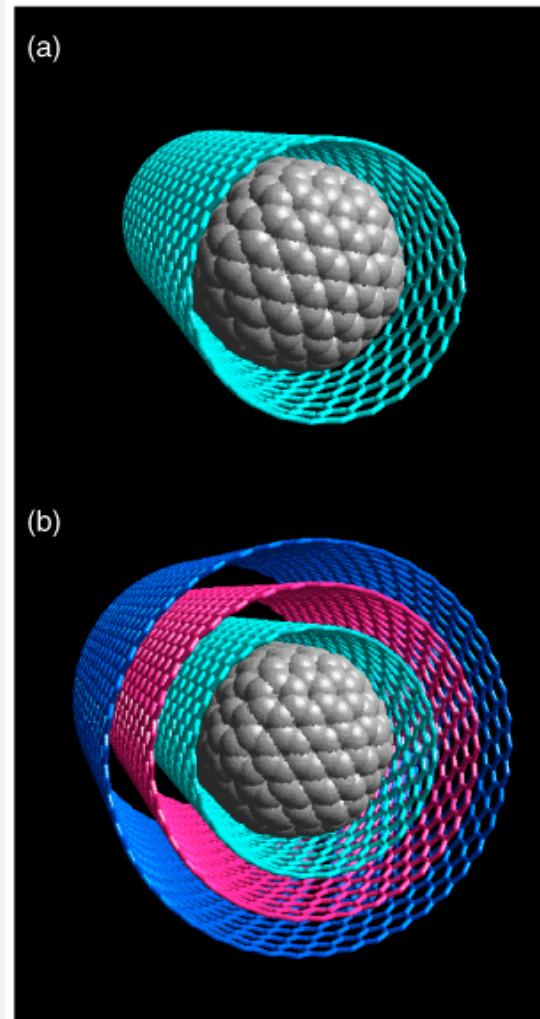
$$\delta M = \delta f / |R| = \langle (f - f_0)^2 \rangle^{1/2} / |R|$$

1 Hz/zg

Auflösung (rote Linie):
ca. 7 zg → 40 Xe-Atome

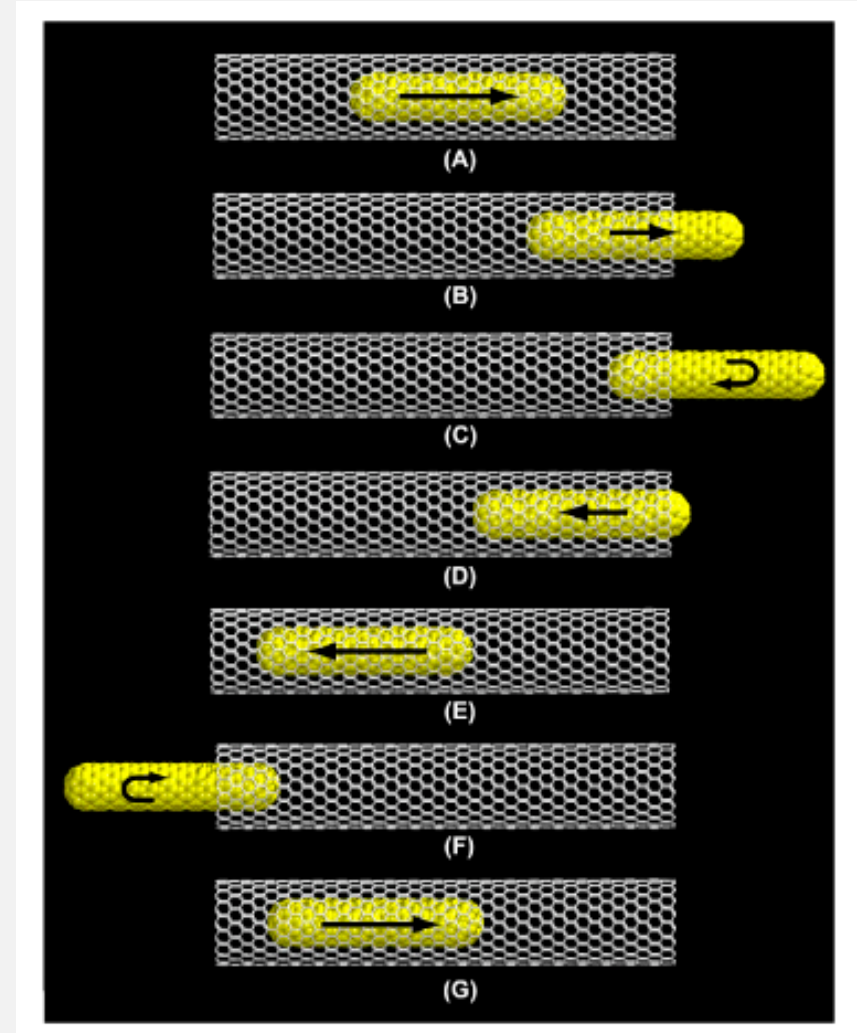
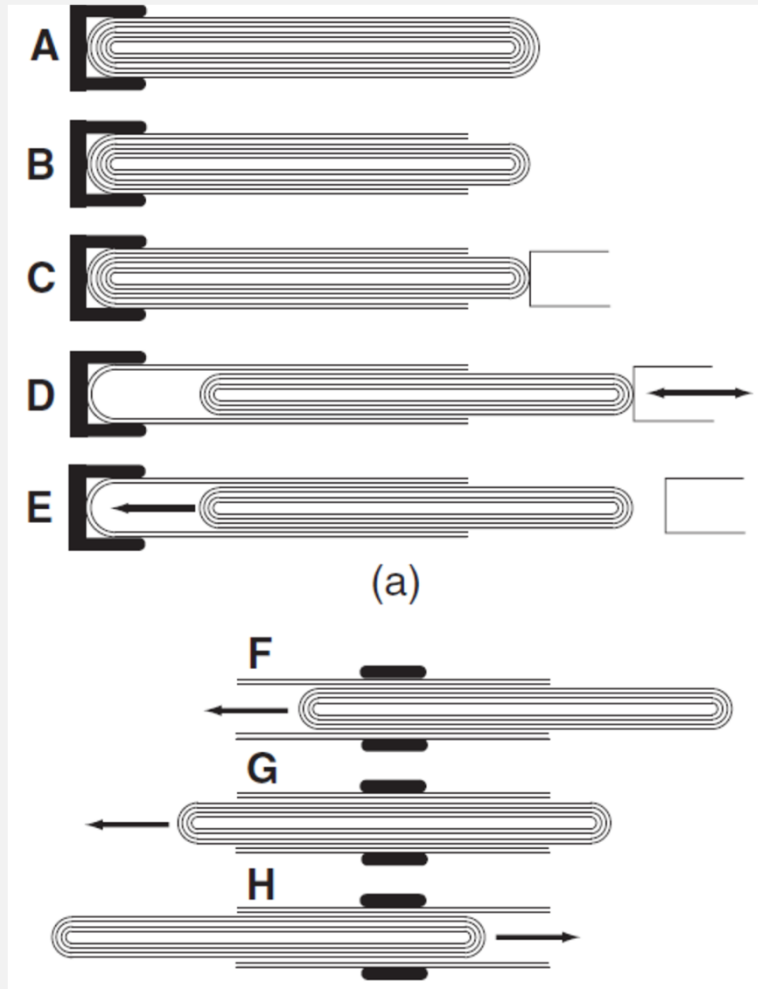
Y. Yang et al., Nano Lett., 6 (4), 583 (2006)

MWNT Nanooszillator



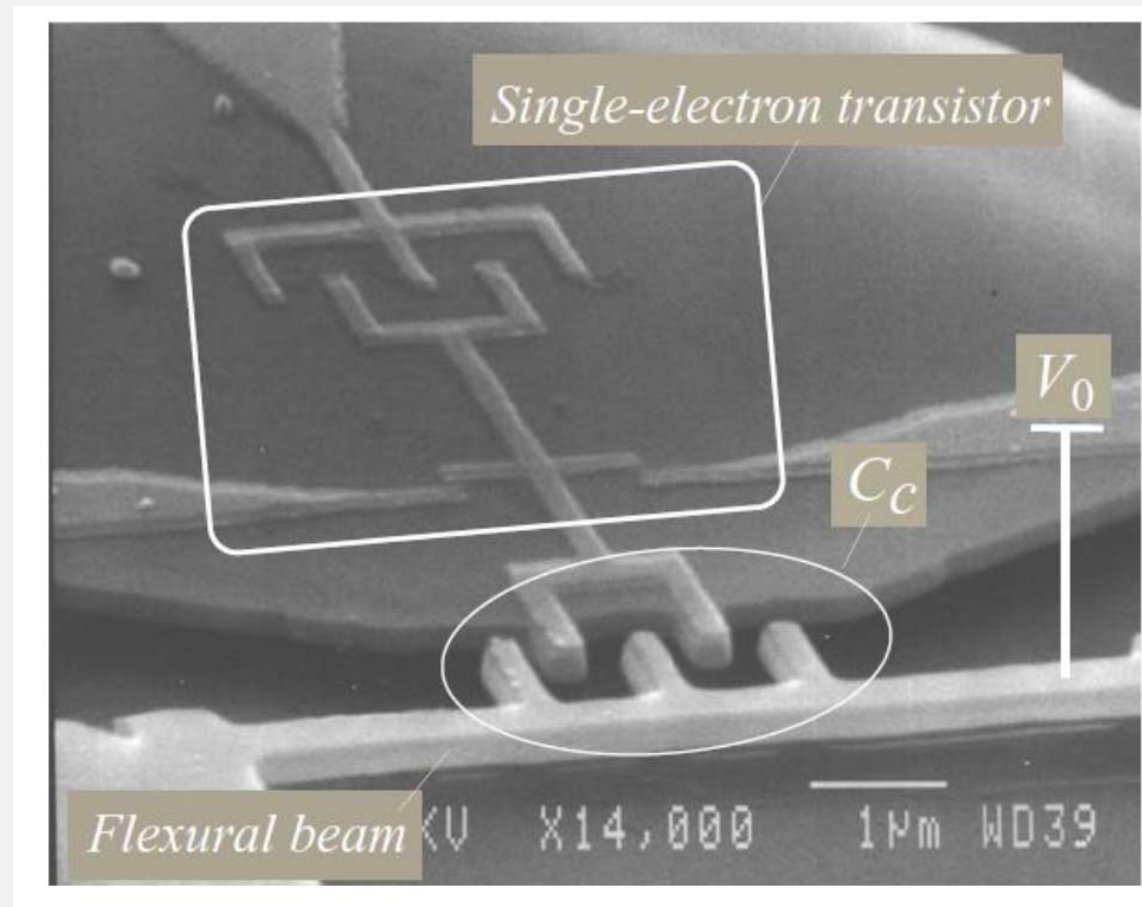
S B Legoas et al., Nanotechnology 15 S184 (2004)

MWNT Nanooszillator



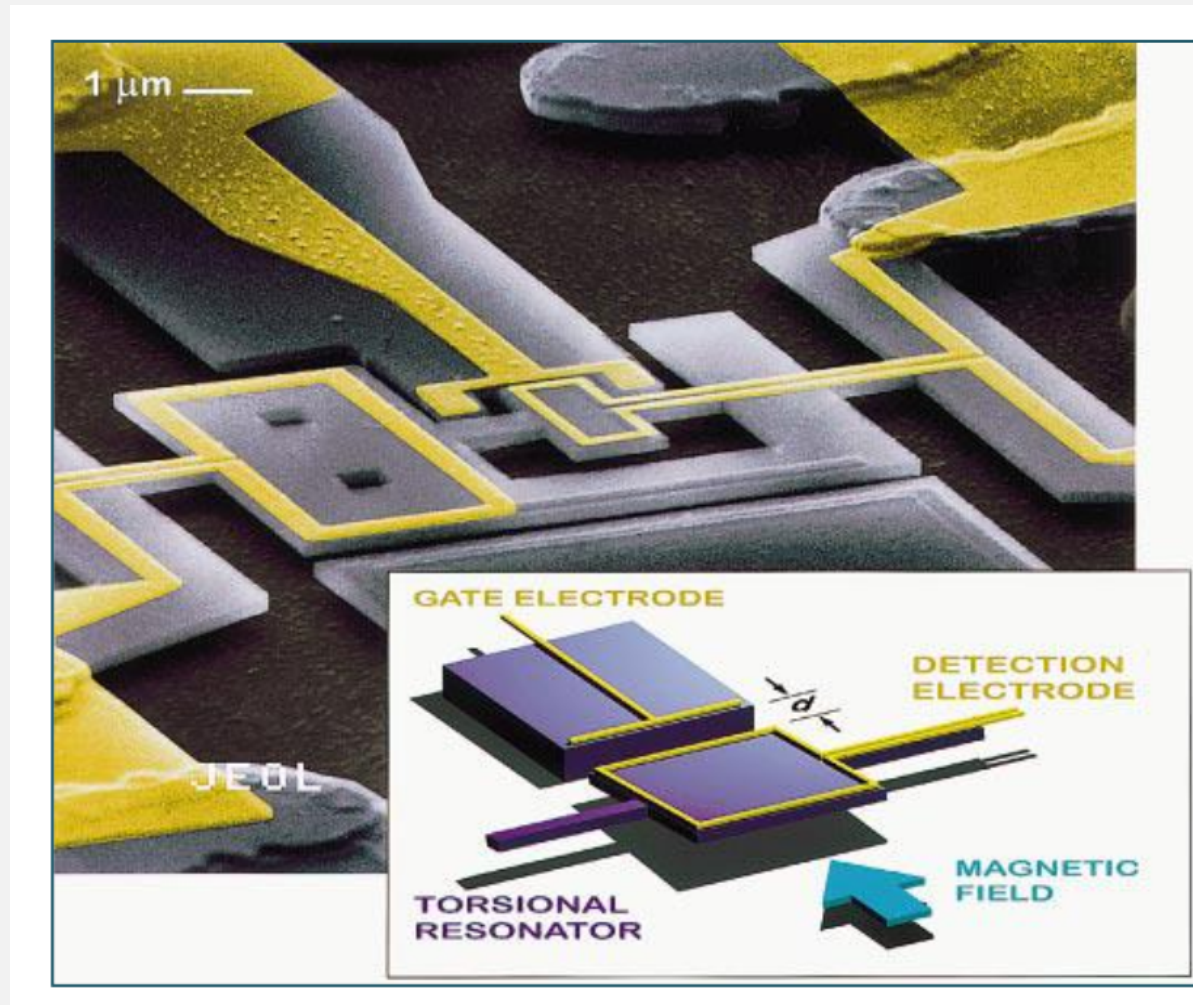
S B Legoas et al., Nanotechnology 15 S184 (2004)

Nanomechanische Resonatoren mit Einzelelektrontransistor (SET) Positionsveränderung wird mittels SET detektiert



[http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605\(0605\)-w.pdf](http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605(0605)-w.pdf)

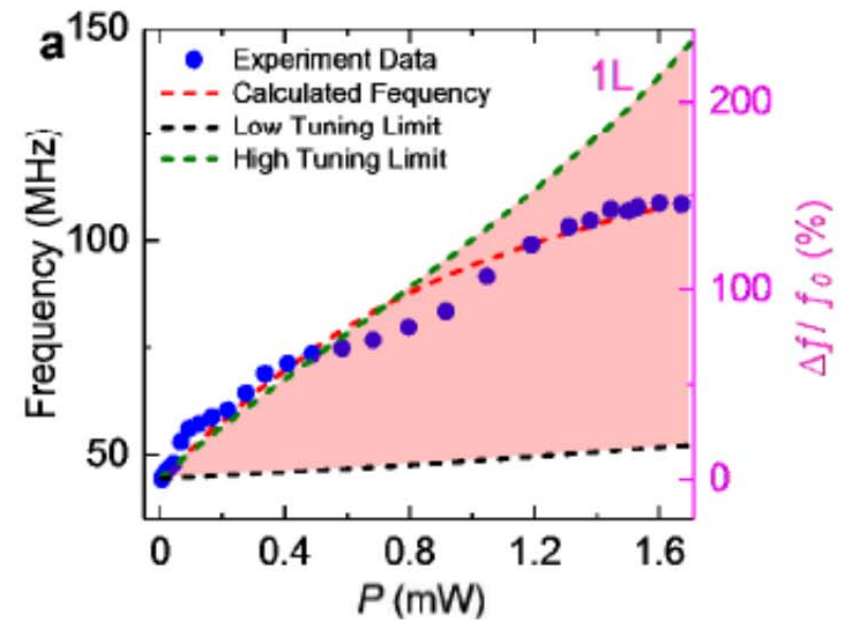
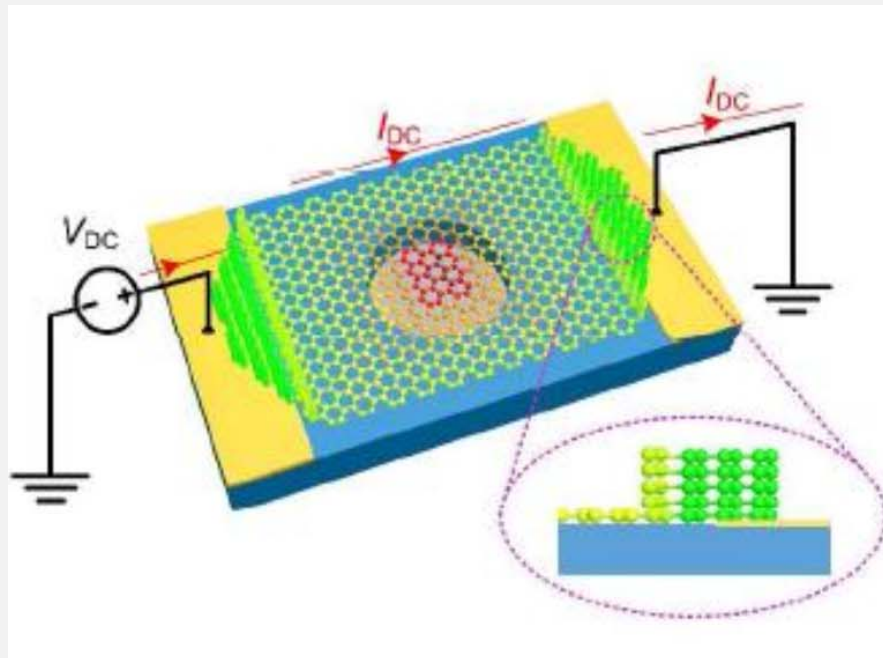
Mechanische Elektrometer auf Nanometerskala



[http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605\(0605\)-w.pdf](http://www.physinfo.fr/pdf/Lecture-12-IV-0605(0605)-w.pdf)

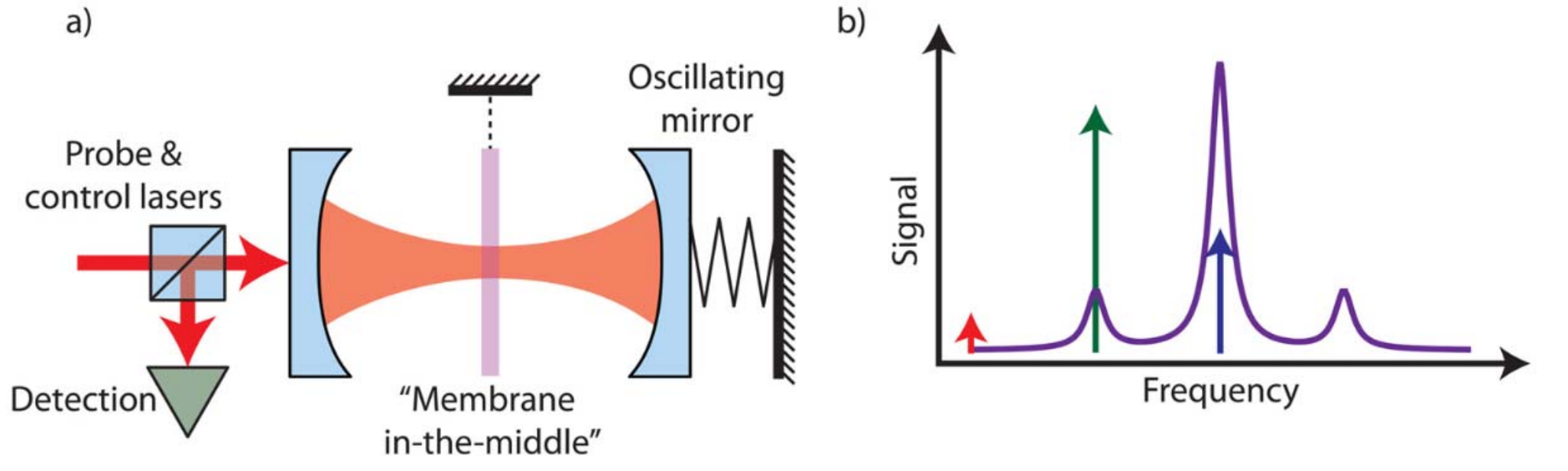
Nanomechanische Resonatoren aus Graphen

Elektrothermisch einstellbare Graphenresonatoren arbeiten/funktionieren bei sehr hohen Temperaturen bis zu 1200 K

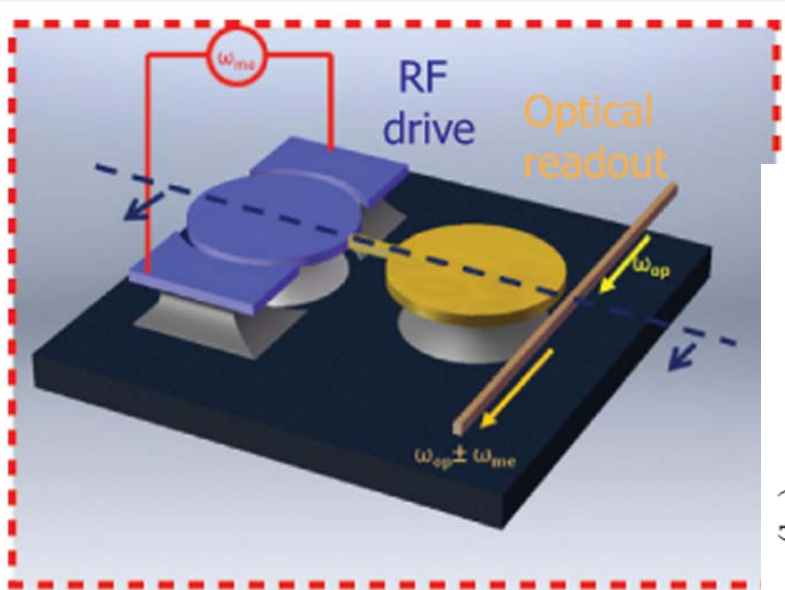


Fan Ye et al. Nano Lett., 18, 1678 (2018)

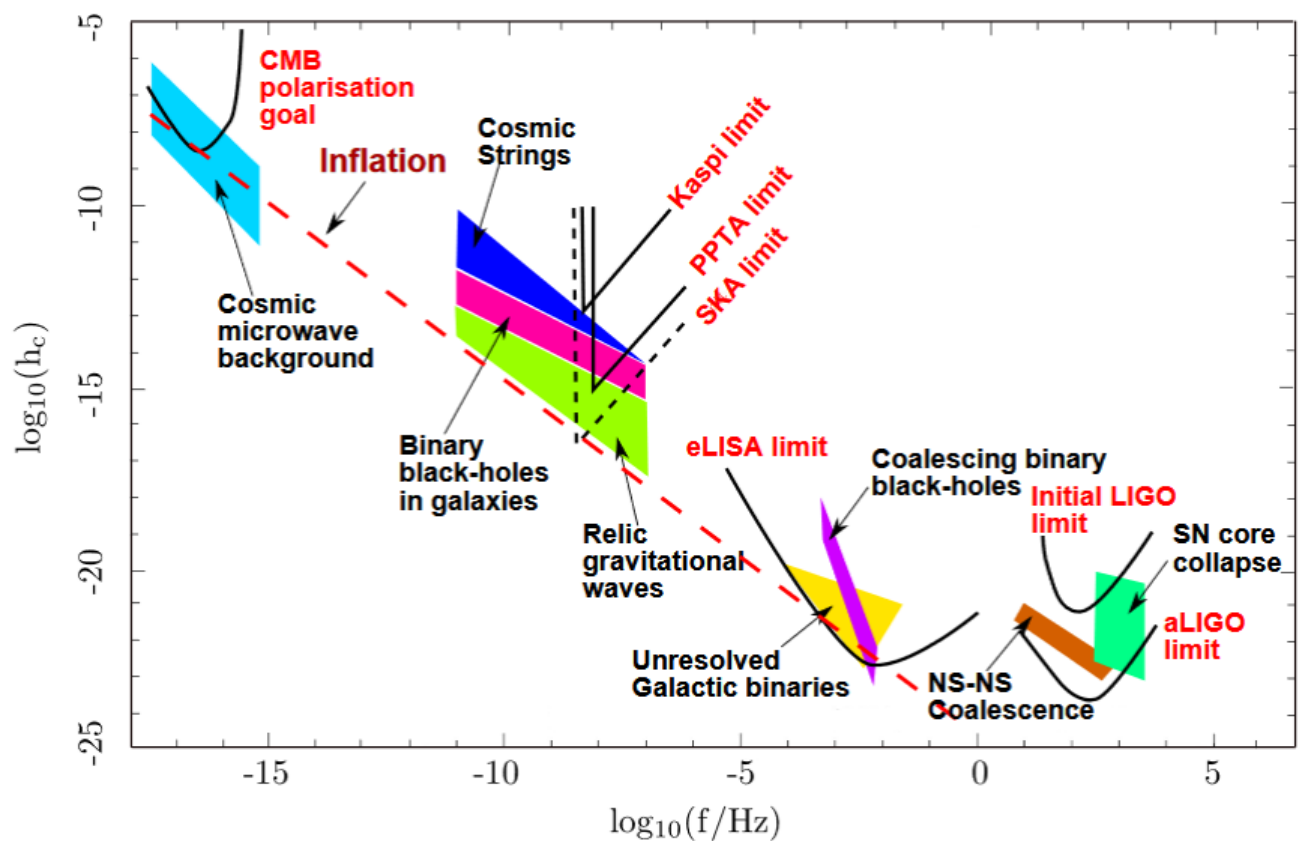
Gravitationswellendetektor



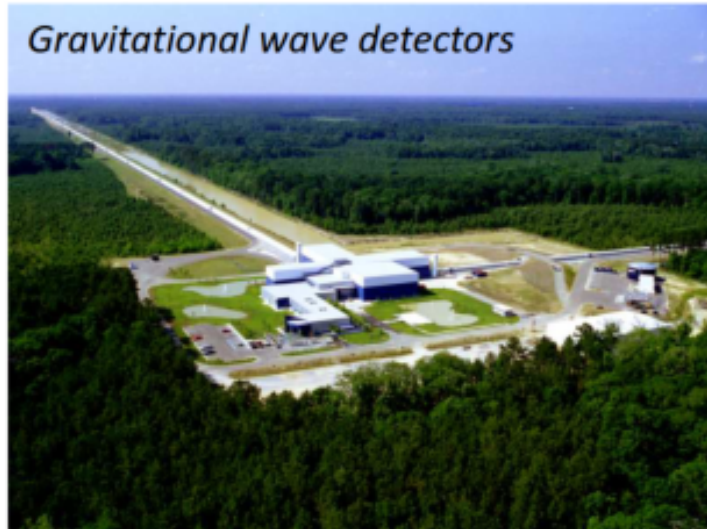
M. Metcalfe_Appl. Phys. Rev.1, 031105 (2014)



Gravitationswellenspektrum

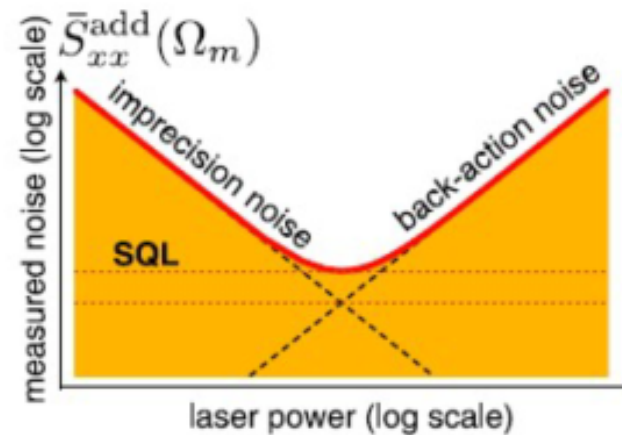


M. Metcalfe_Appl. Phys. Rev.1, 031105 (2014)



Position Sensitivity: Standard Quantum Limit

Braginsky, Manukin: *Measurement of Weak Forces in Physics Experiments* (1977)



Phys. Rev. Lett. 45, 75 (1980)

Quantum-Mechanical Radiation-Pressure Fluctuations in an Interferometer

Carlton M. Caves

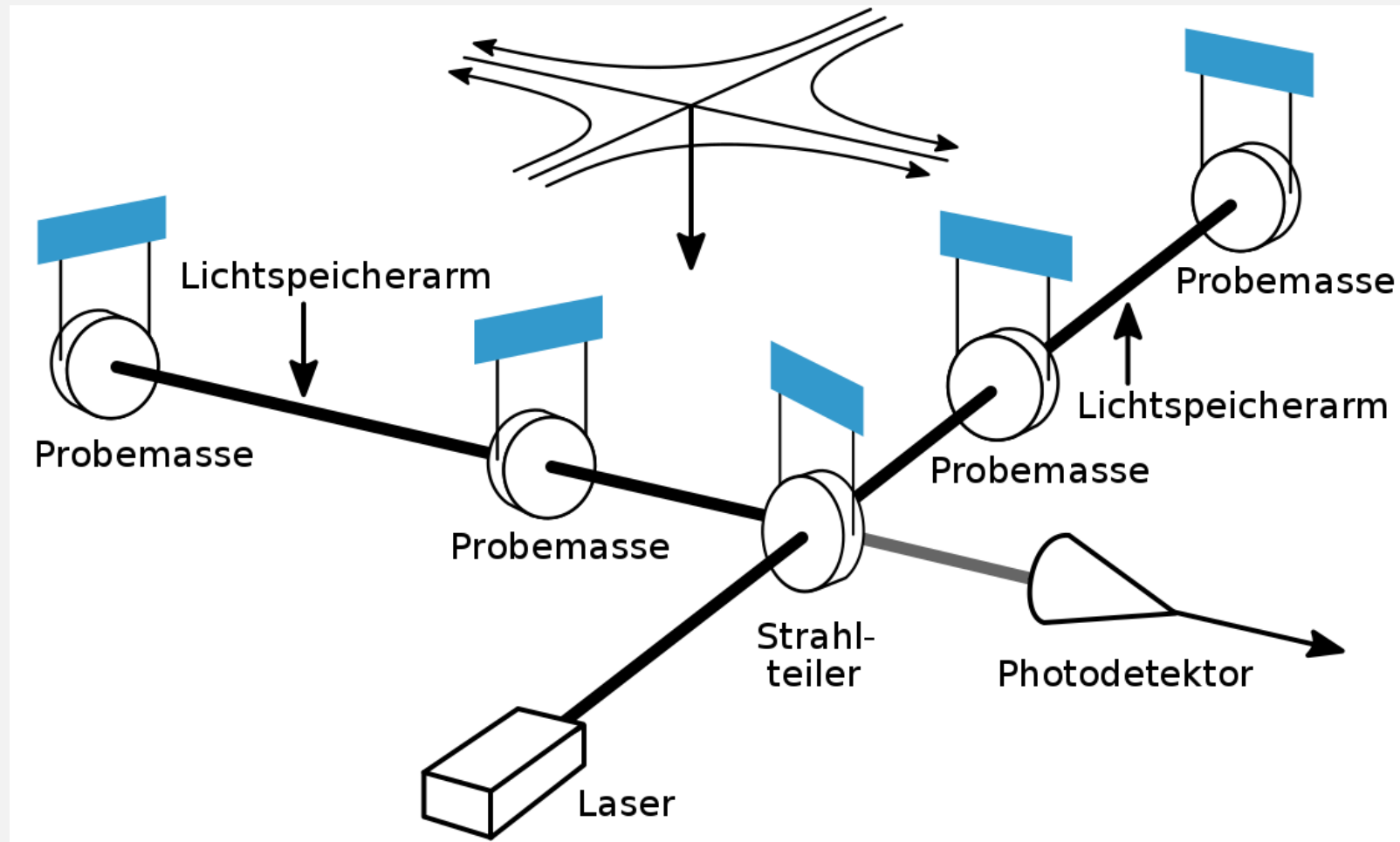
W. K. Kellogg Radiation Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125

(Received 29 January 1980)

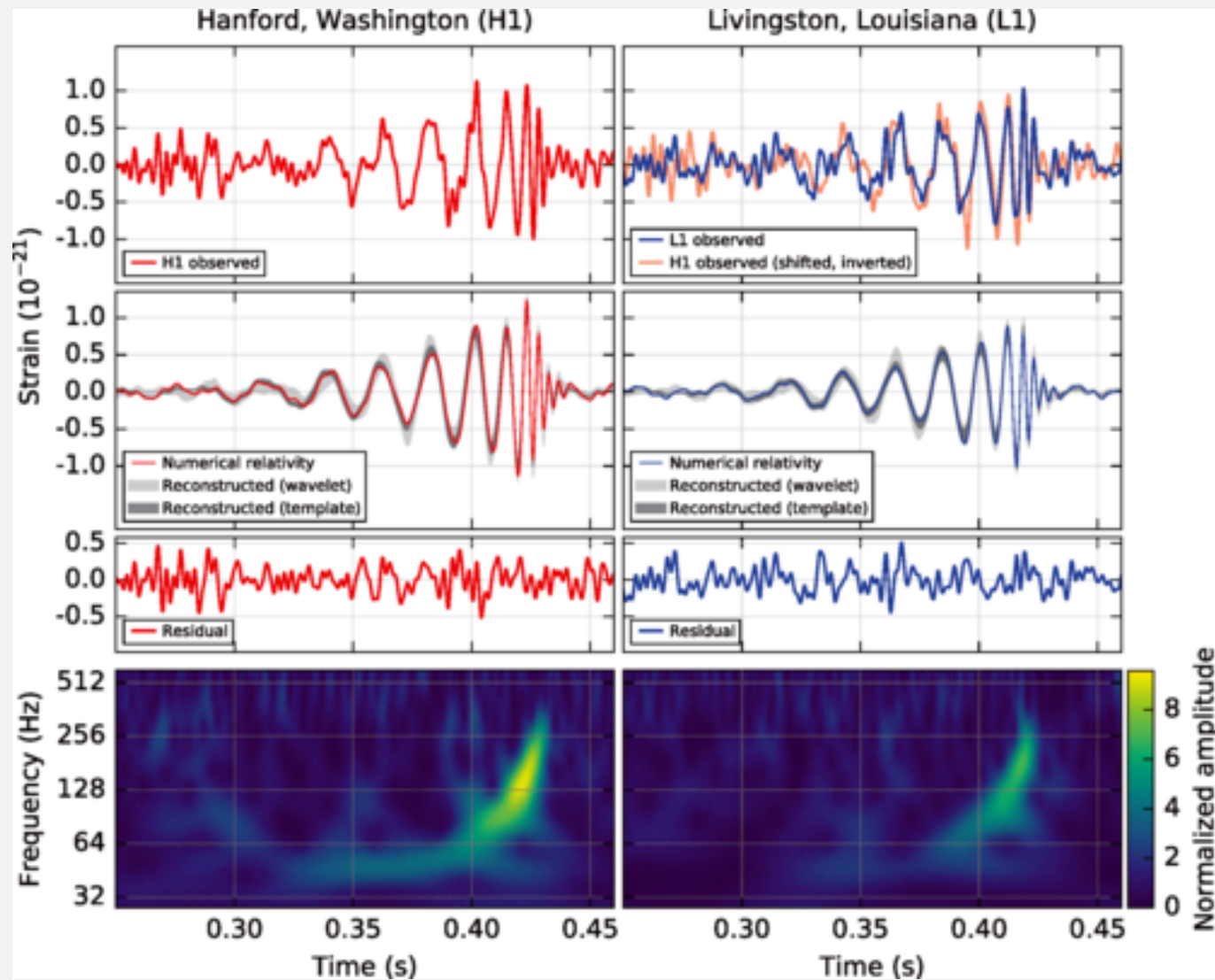
The interferometers now being developed to detect gravitational waves work by measuring small changes in the positions of free masses. There has been a controversy whether quantum-mechanical radiation-pressure fluctuations disturb this measurement. This Letter resolves the controversy: They do.

<https://www.icts.res.in/sites/default/files/fpqp2016-2016-11-28-Nikolai-Kiesel.pdf>

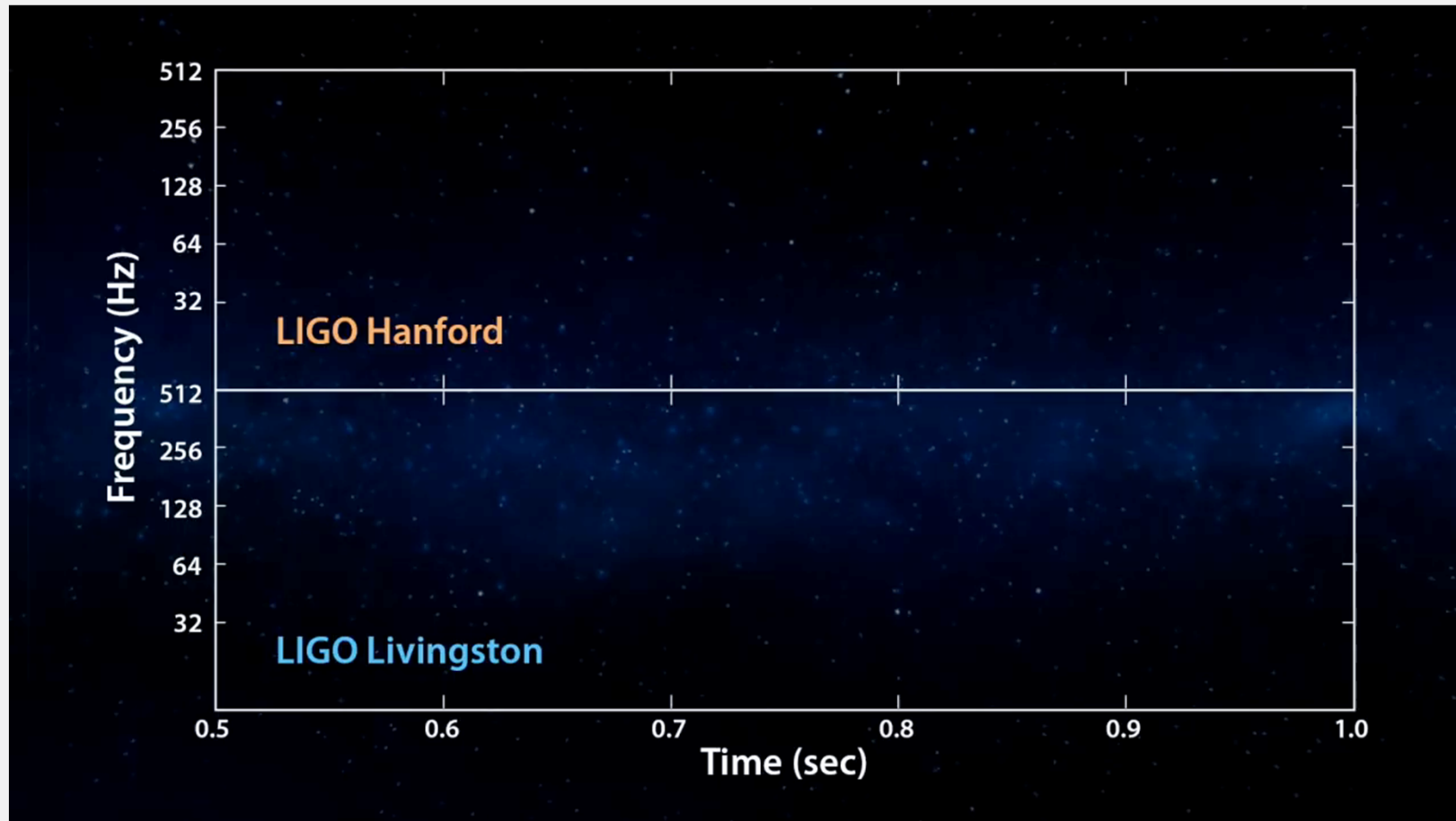
Gravitationswellendetektor

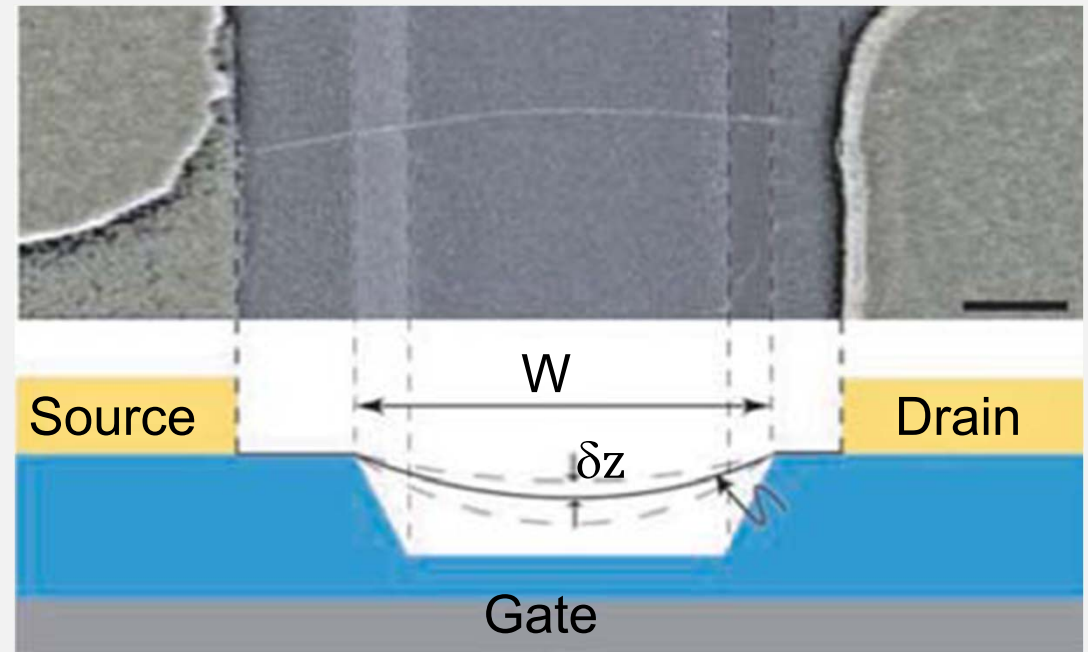
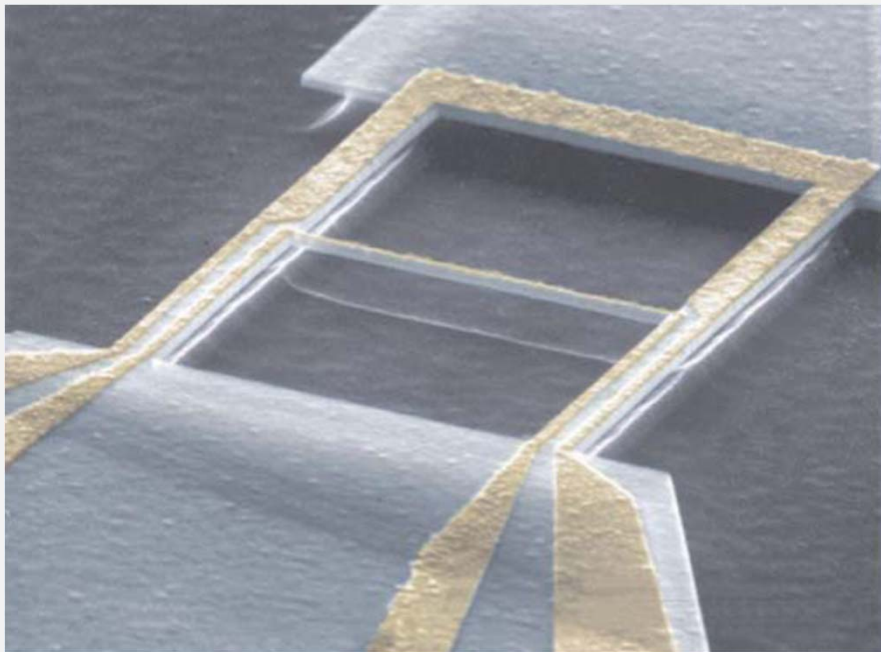


<https://de.wikipedia.org/wiki/Gravitationswellendetektor>



B Abbott et al., PRL 116, 061102 (2016)

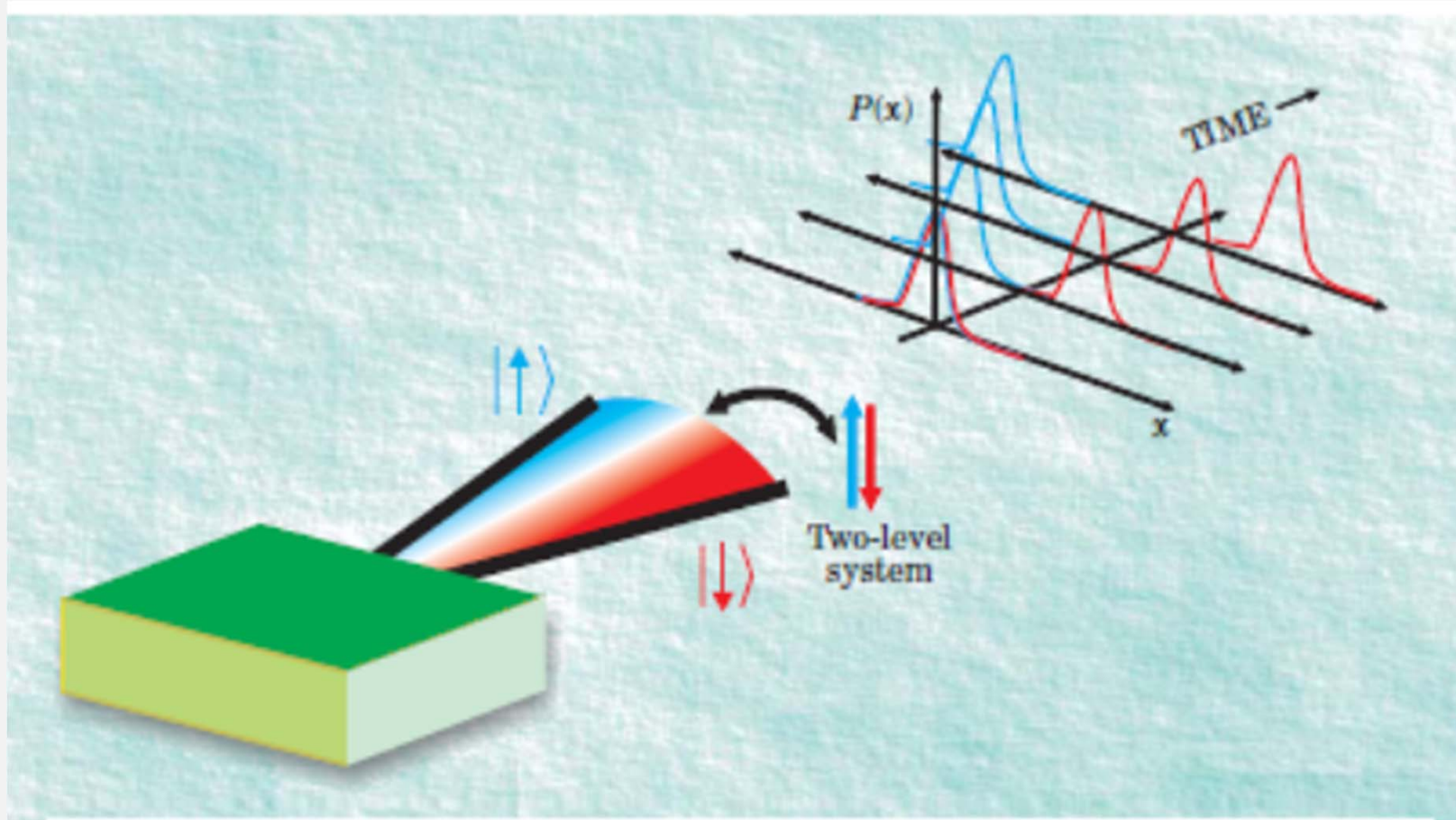




<http://nano.caltech.edu/gallery/index.html>

V. Sazonova et al., Nature 431, 284 (2004)

K. C. Schwab, M. L. Roukes, Phys. Today, 58, 36 (2005)



K. C. Schwab, M. L. Roukes, Phys. Today, 58, 36 (2005)



4.3 Anharmonischer Oszillator



Nichtrotierendes zweiatomiges Molekül mit harmonischem Oszillatorpotenzial

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

$$E_{\text{vib}}(\nu) = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Morsepotential für bindende Orbitale

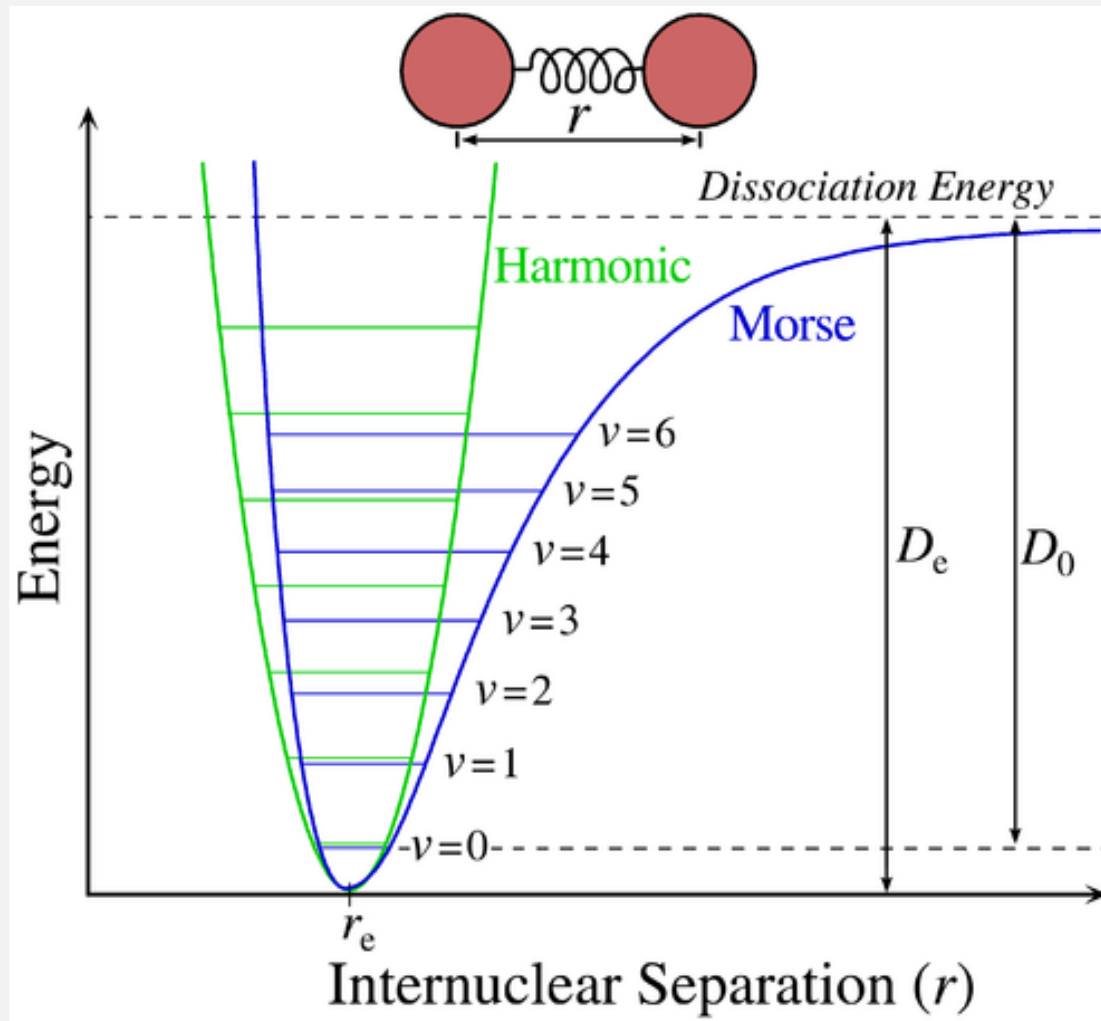
$$E_{\text{pot}}(R) = E_{\text{diss}} \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2$$

$$E_{\nu} = \hbar\omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - b \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Taylorreihenentwicklung mit Wahl der Ordnung in Abhängigkeit der Messgenauigkeit und Kenntnis über den Molekültyp

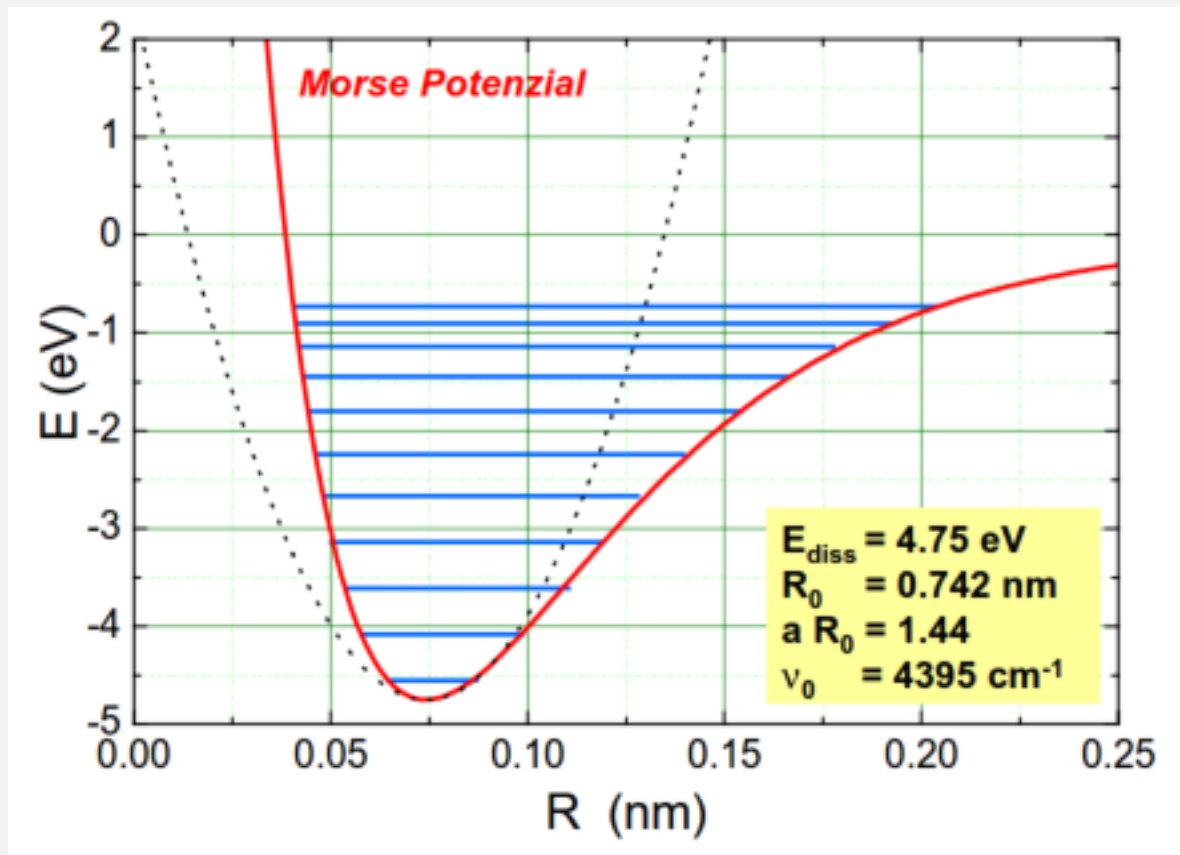
$$b = \frac{\hbar\omega_0}{4E_{\text{diss}}} \quad \text{Anharmonizitätskonstante}$$

Anharmonische Oszillator



<https://de.wikipedia.org/wiki/Morse-Potential>

Anharmonische Oszillator



Morse Potential für H_2 -Molekül, allerdings zu ungenau für exp. Spektren, dort Morse/Long-range potential

<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>

Anharmonischer Oszillator

Empirisch: Morsepotential

$$V = D_0 \left[1 - e^{-a(R-R^0)} \right]^2$$

Eigenenergien

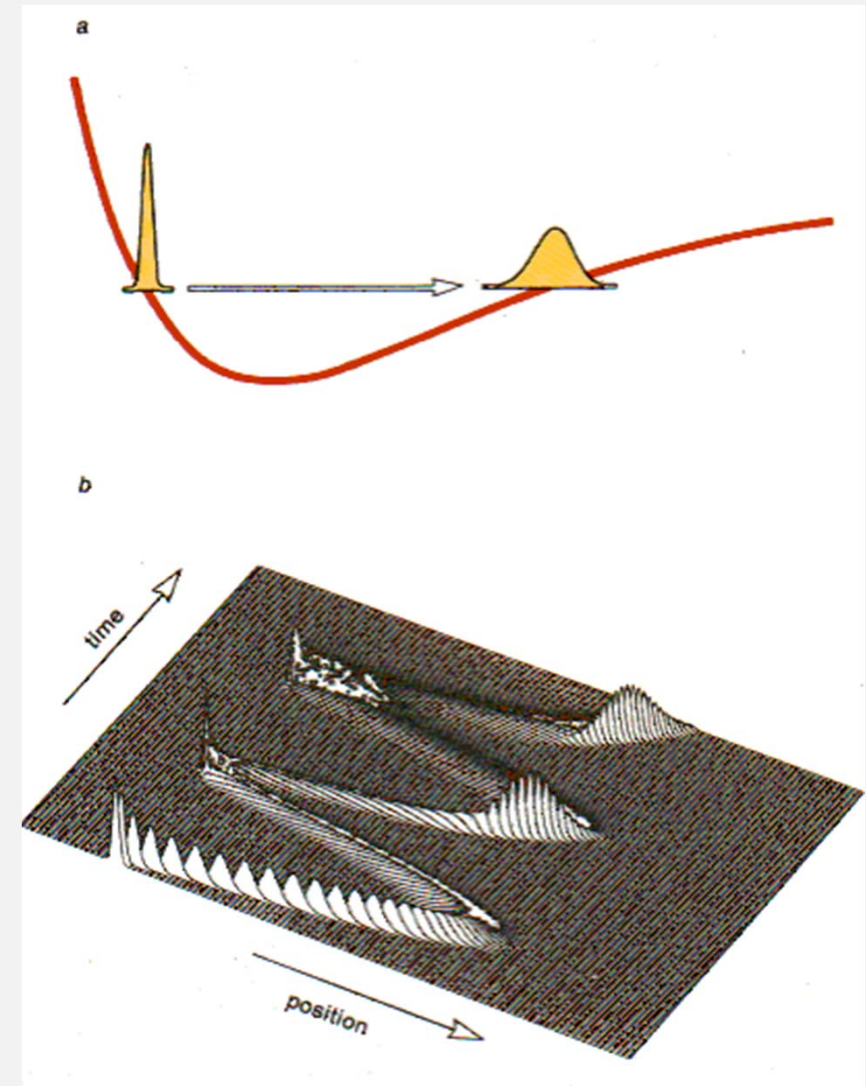
$$E_{\text{vib}} \approx \omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Anharmonizitätskonstante

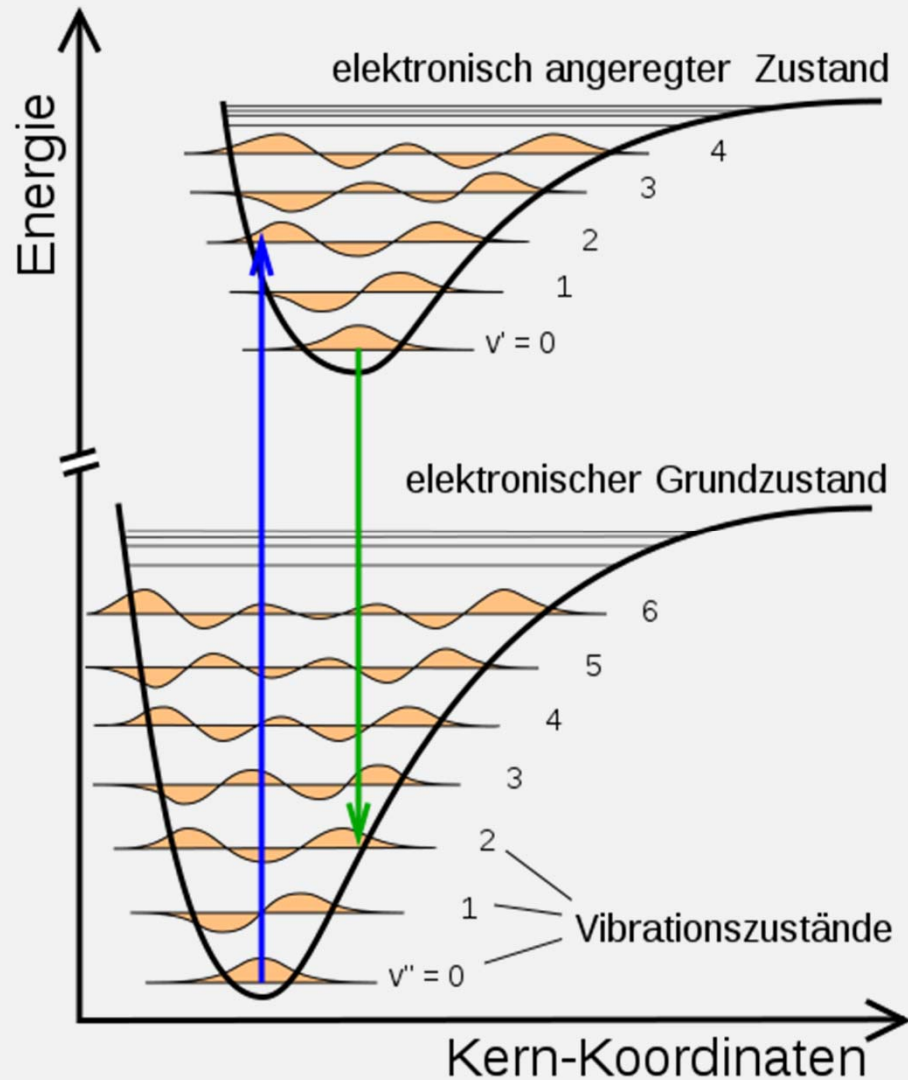
$$x_0 = \omega / (4D_0) \sim 0.01$$

Mittlerer Abstand des Oszillators nimmt mit n zu ... Wärmeausdehnung fester Körper

$\omega_0, D_0 \dots n_{\text{max}} \sim 22$ für HCl

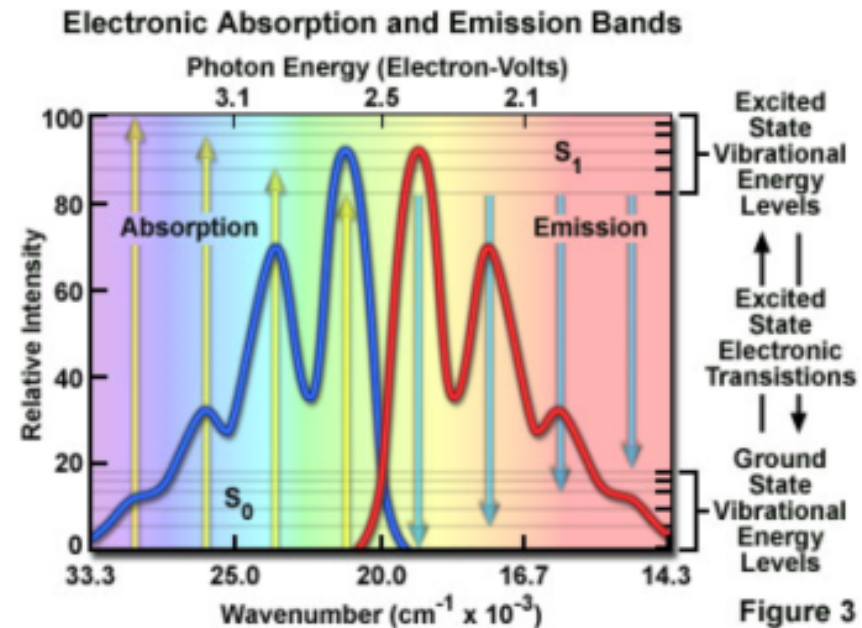
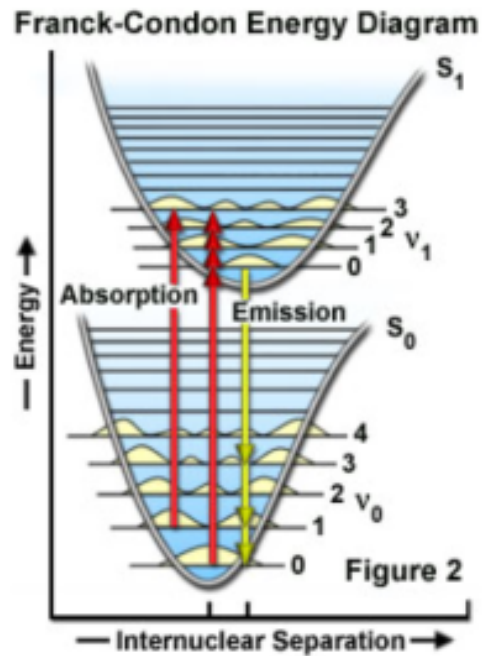


<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>



Franck-Condon-Prinzip

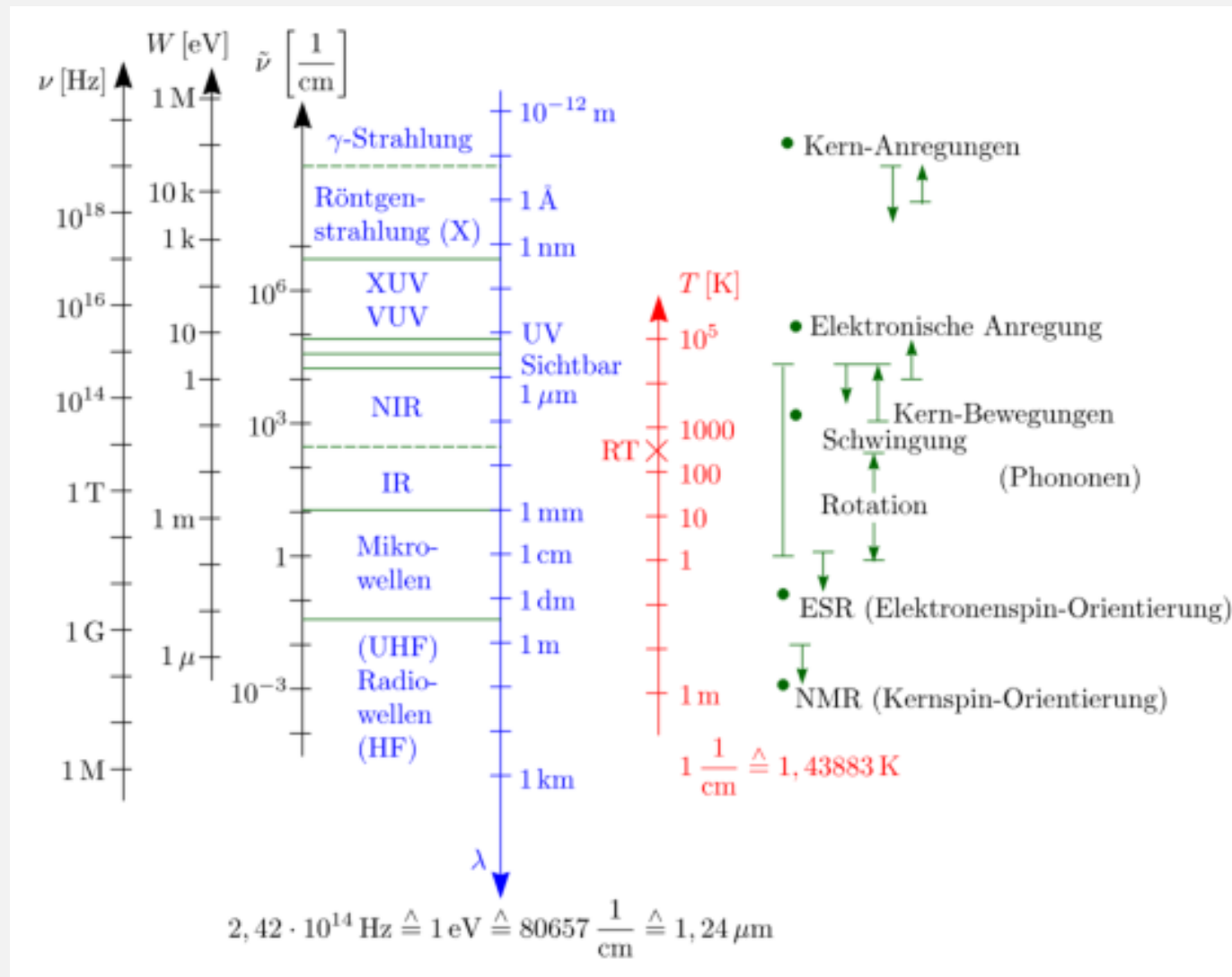
Schematische Darstellung von zwei elektronischen Zuständen am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls. Die beiden Pfeile stellen zwei vibronische Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen dar.



1. *Optische Molekulanregung (Absorption)*
2. *Starke Molekülschwingung*
3. *Molekül relaxiert durch Stöße mit anderen Molekülen in vibronischen Grundzustand*
4. *Photonemission aus vibronischem Grundzustand*

Absorption erfolgt bei höherer Photonenergie als Photonemission

<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>

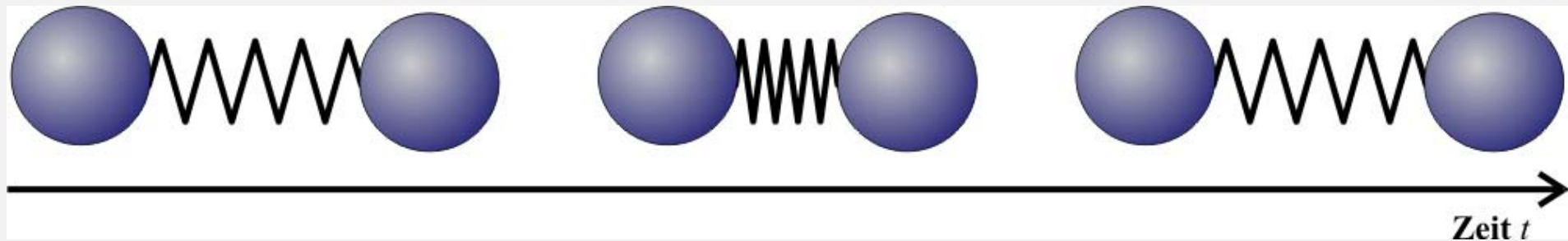


http://kkrk.chem.elte.hu/molim/lectures/Electronic_vibrational_line_shape_Part2.pdf

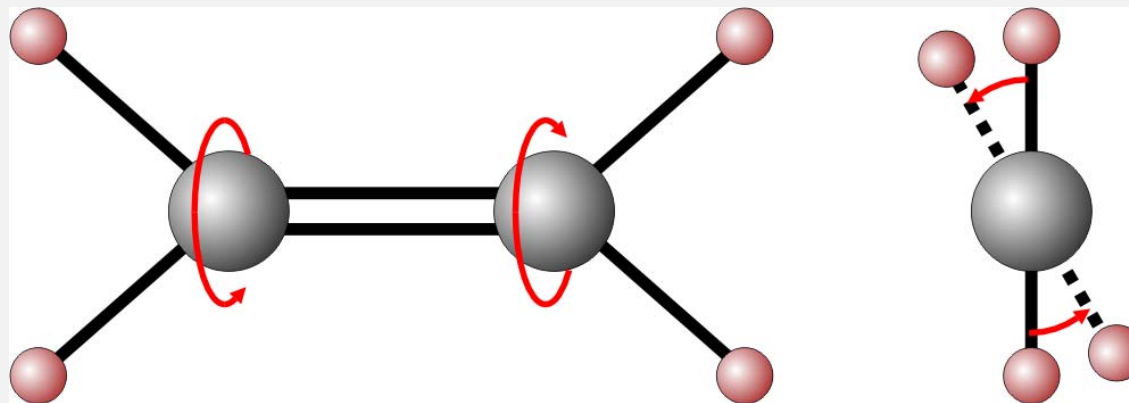


Vibrationsspektren von Molekülen, Spektroskopie

Schwingungsspektren

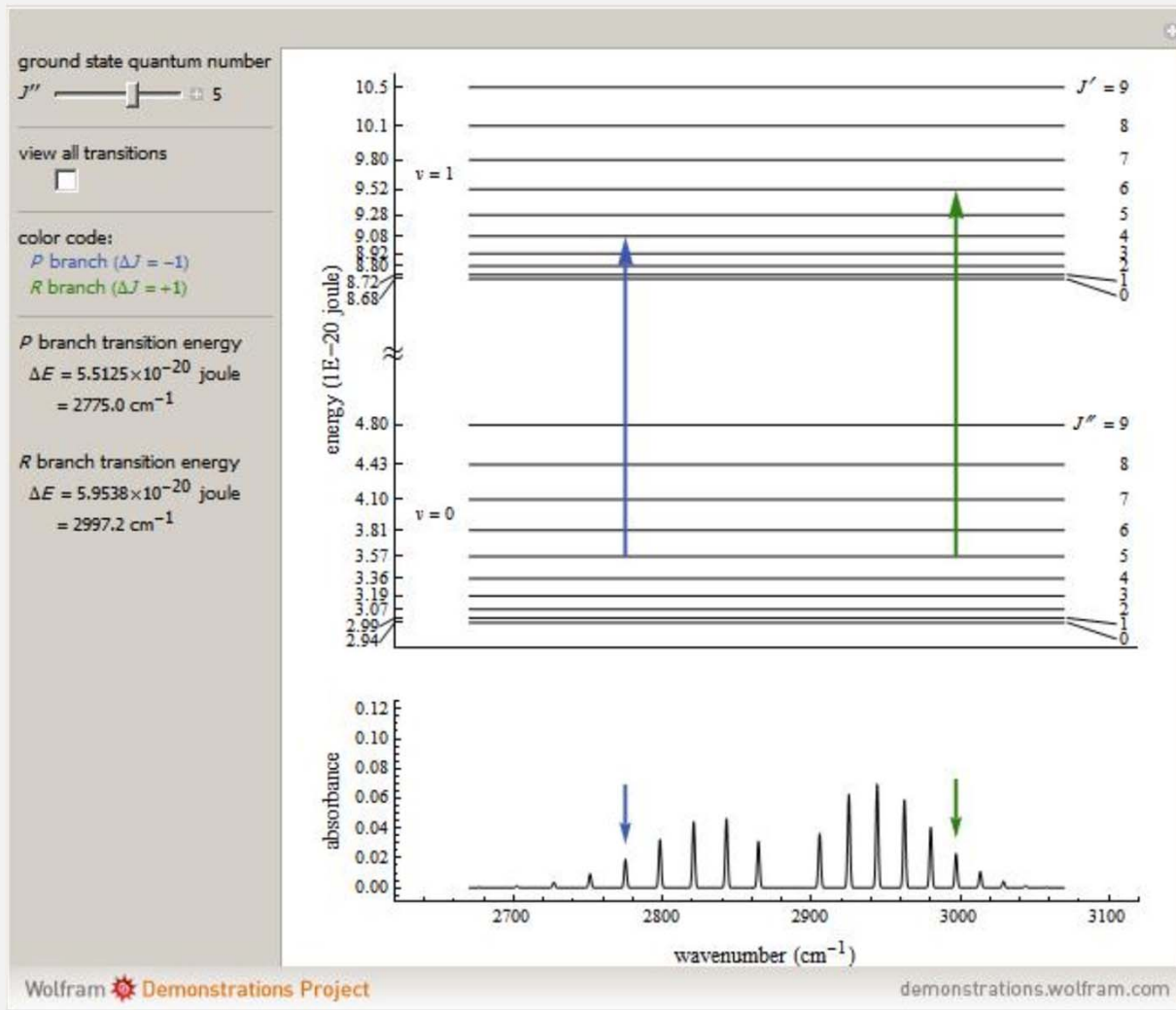


Torsionsschwingung des Ethenmoleküls



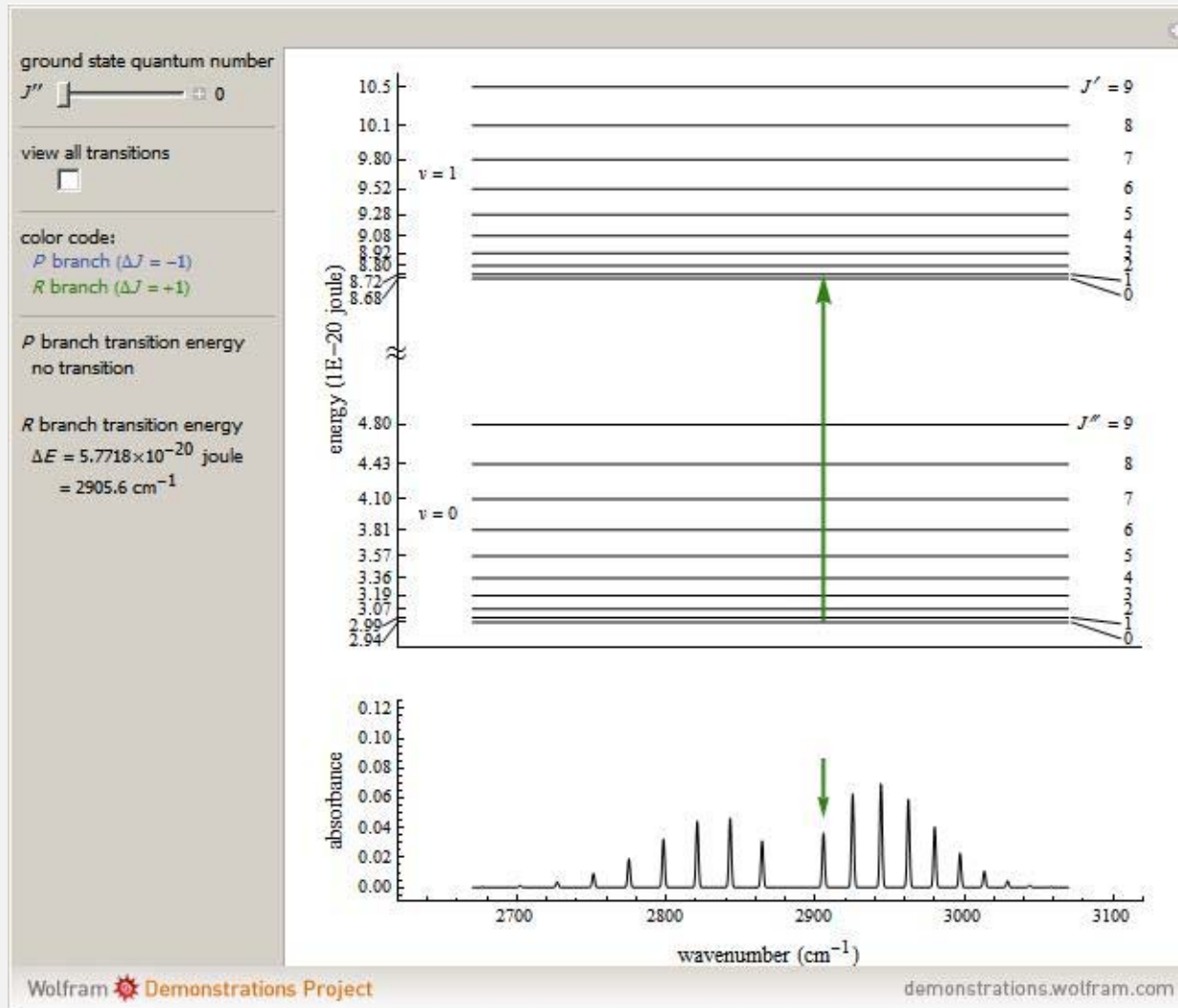
[https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_\(Quantenmechanik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_(Quantenmechanik))

Rotations-Schwinungsbanden



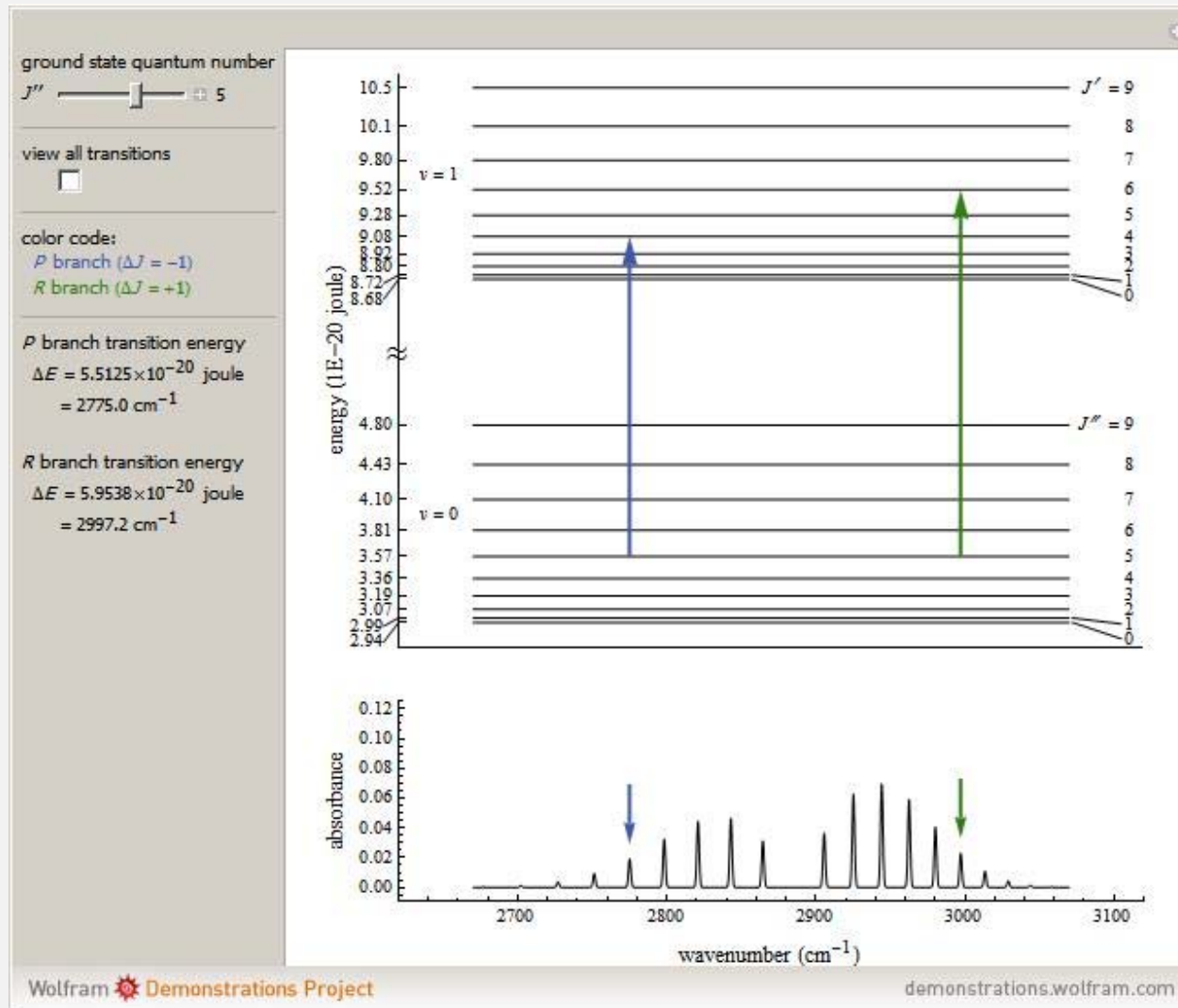
<http://demonstrations.wolfram.com/RotationVibrationEnergyLevelTransitionsOfADiatomicRotor/>

Rotations-Schwinungsbanden



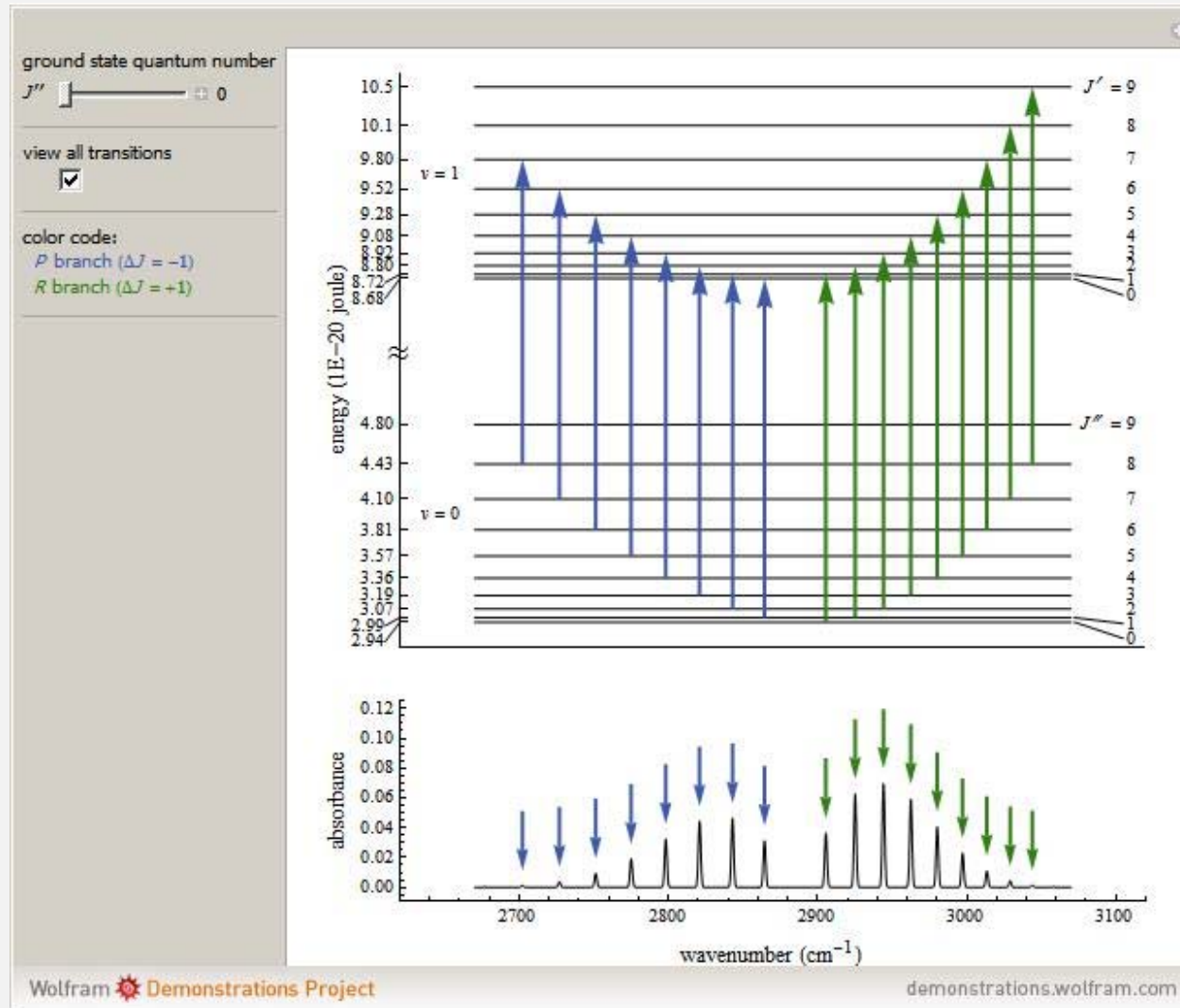
<http://demonstrations.wolfram.com/RotationVibrationEnergyLevelTransitionsOfADiatomicRotor/>

Rotations-Schwinungsbanden

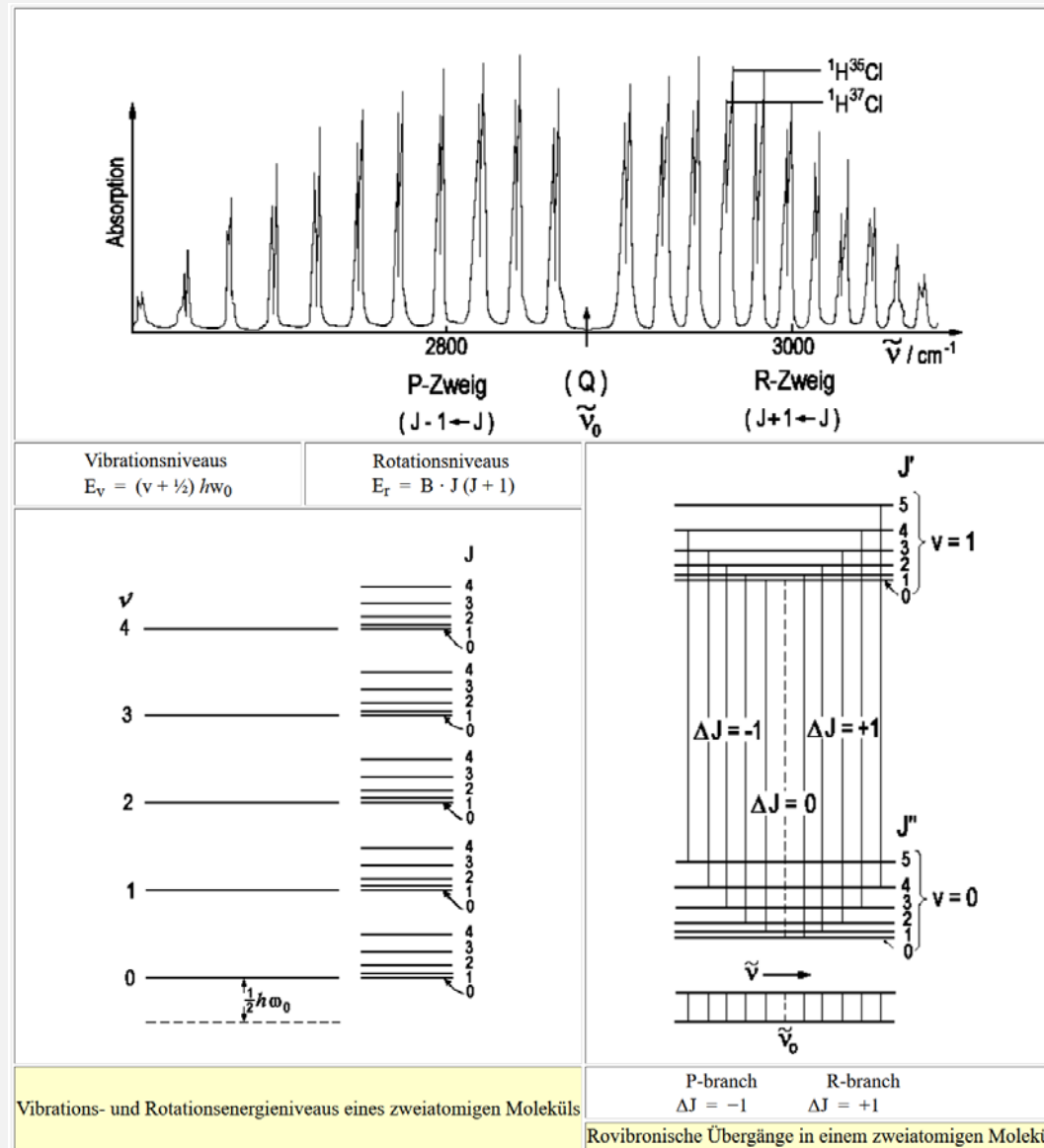


<http://demonstrations.wolfram.com/RotationVibrationEnergyLevelTransitionsOfADiatomicRotor/>

Rotations-Schwinungsbanden

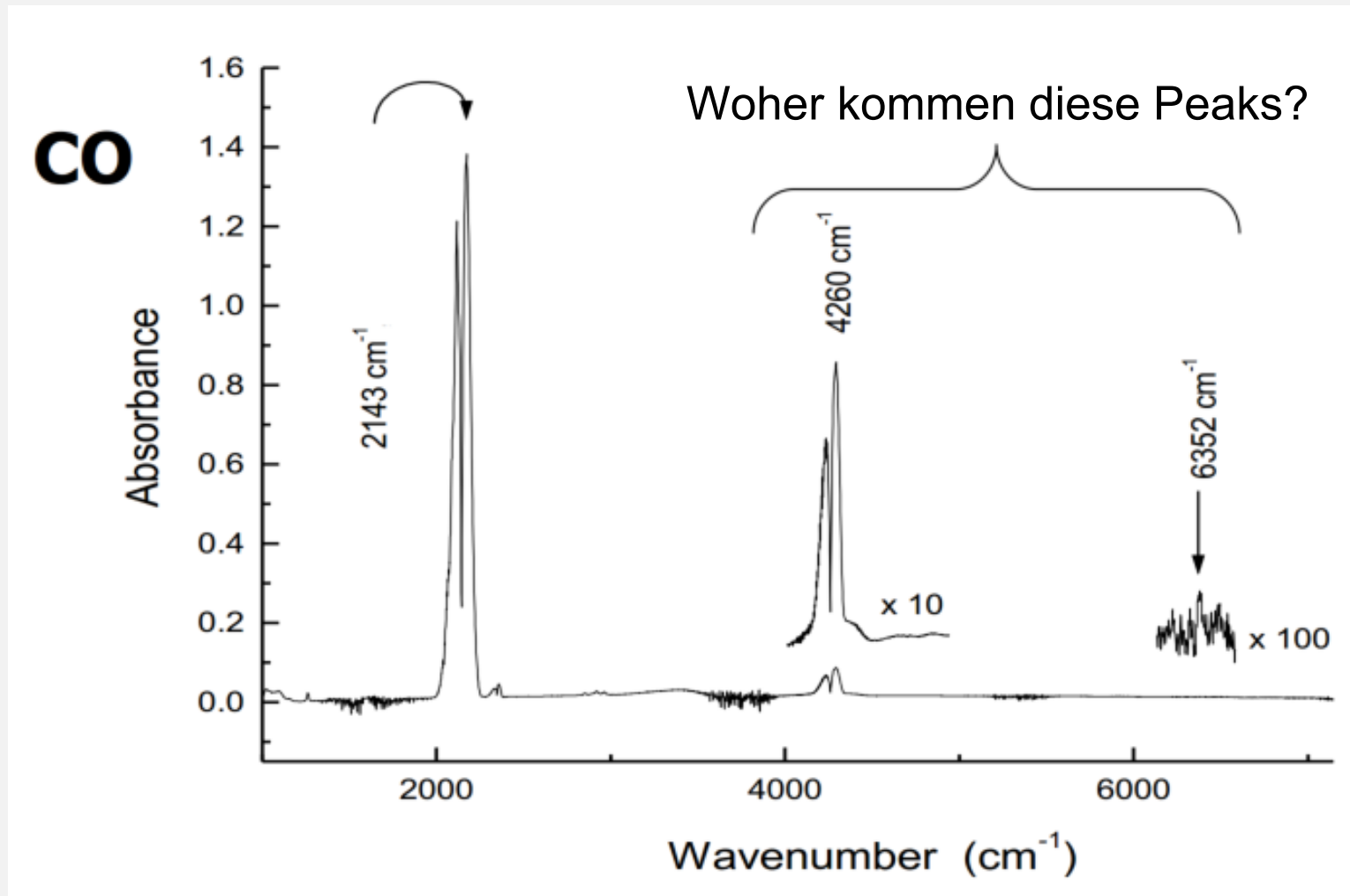


<http://demonstrations.wolfram.com/RotationVibrationEnergyLevelTransitionsOfADiatomicRotor/>



http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_III/Rot-Vib-Spektren.htm

Probleme mit harmonischen Model



https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/chem2401/Lecture%206_3.pdf

Probleme mit harmonischen Model

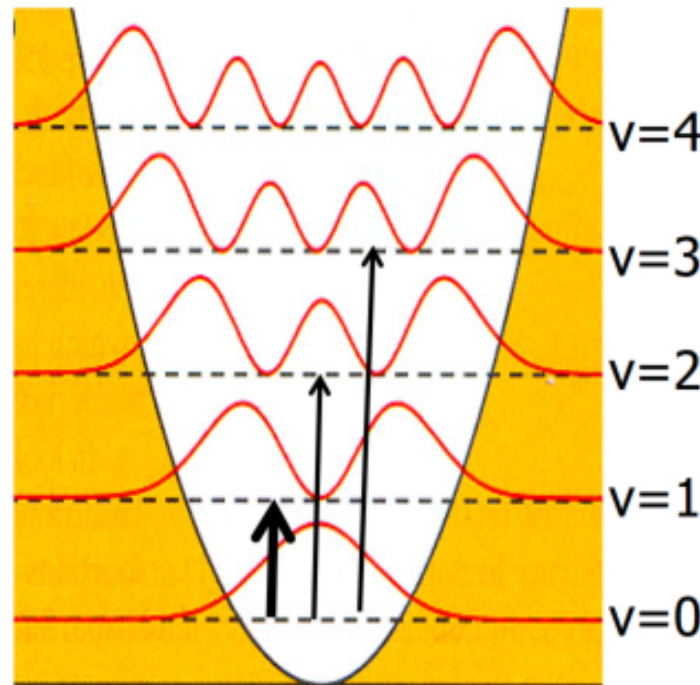
DREI Peaks!

- i. **2143 cm⁻¹**
- ii. **4260 cm⁻¹**
- iii. **6352 cm⁻¹**

Verhältnis nahezu 1:2:3

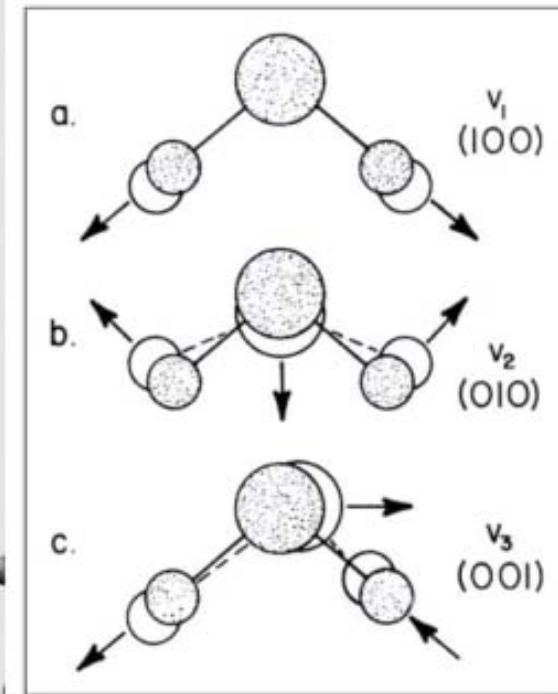
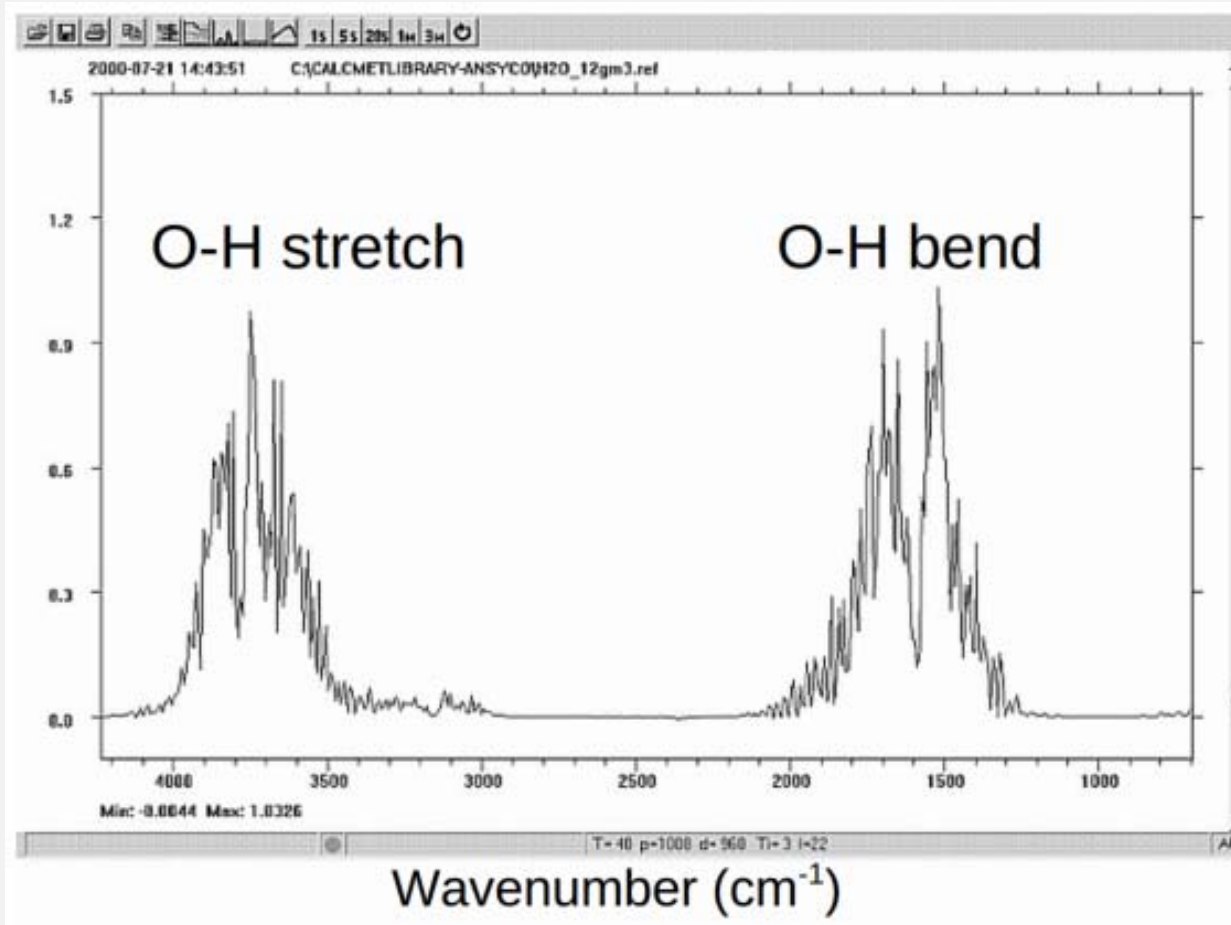
was folgende Übergänge
andeutet:

- 0 → 1
- 0 → 2
- 0 → 3



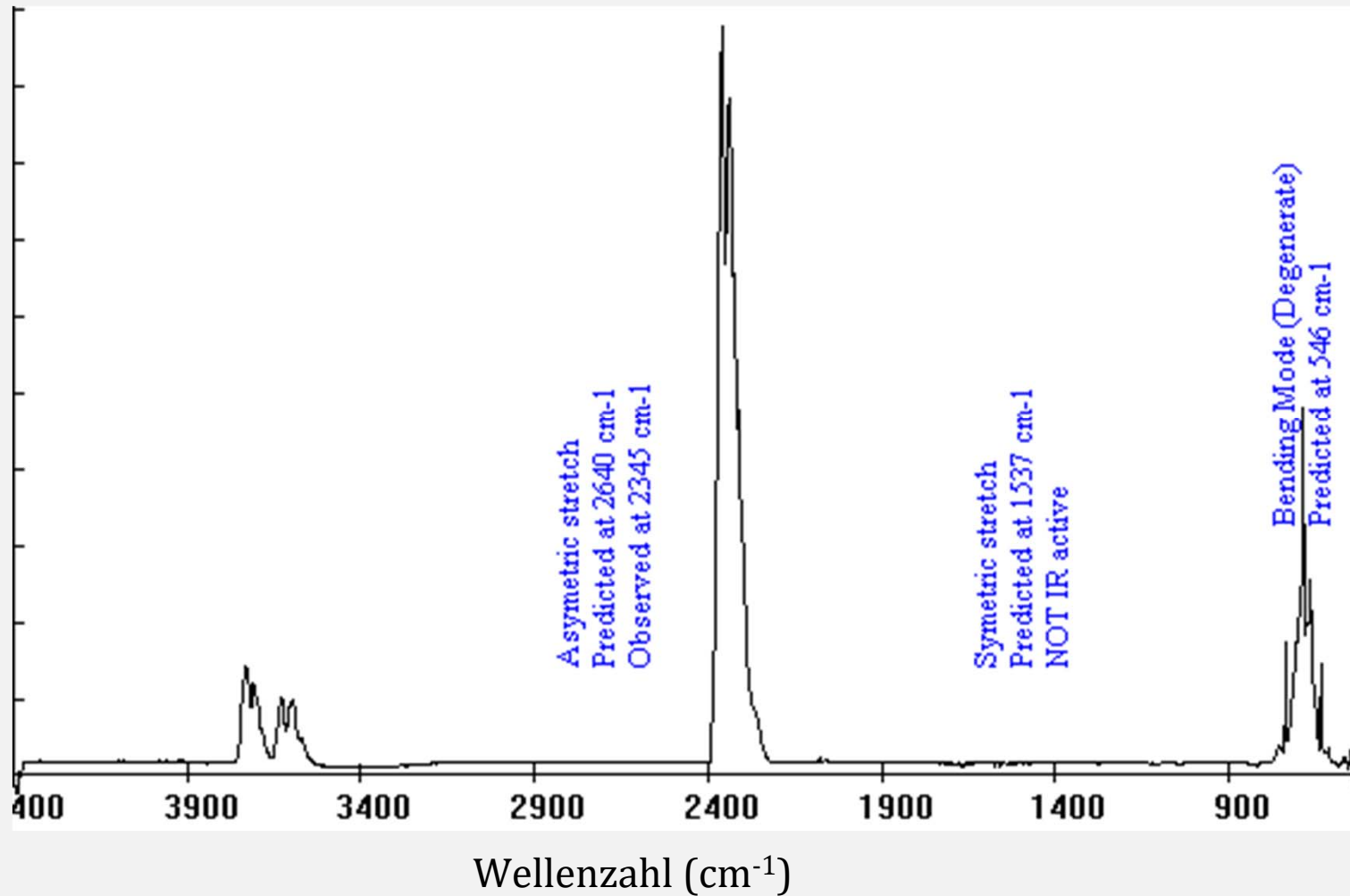
https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/chem2401/Lecture%206_3.pdf

Schwingungs-/Rotationspektrum von H₂O



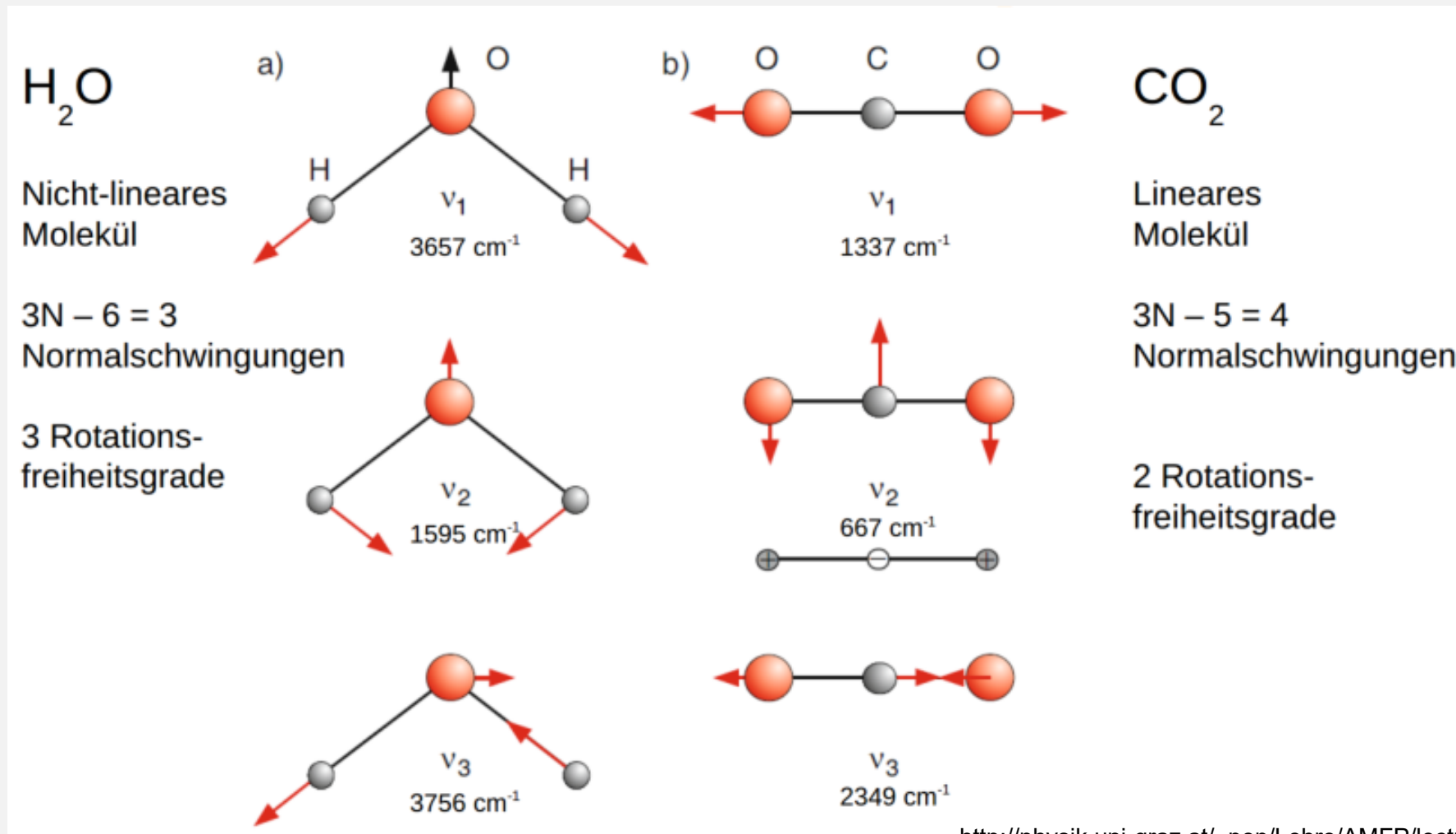
<http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>

Schwingungs / Rotationsspektrum von CO₂

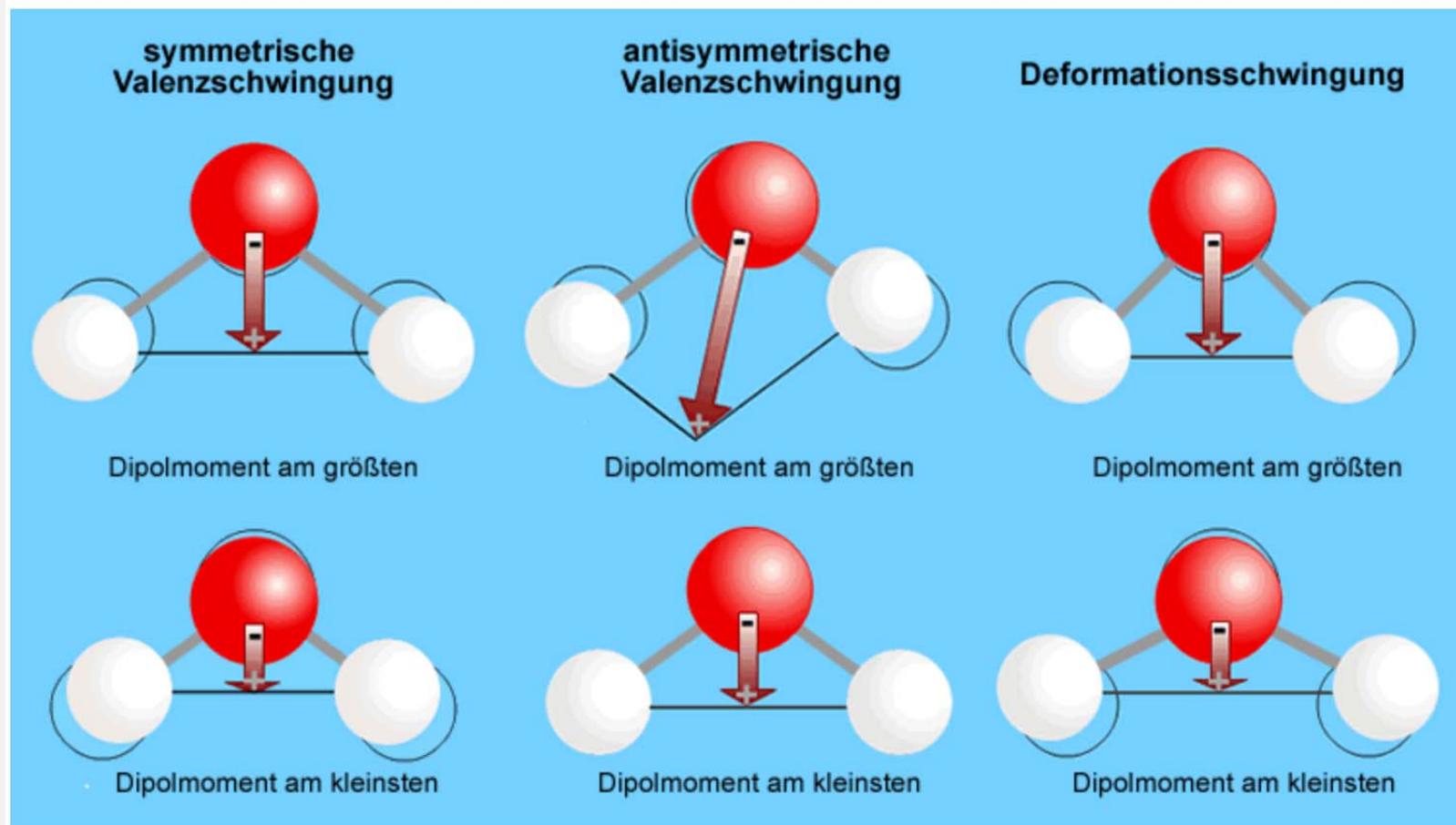


http://science.widener.edu/svb/ftir/ir_co2.html

Normalschwingungen eines nichtlinearen (a) und eines linearen (b) Moleküls

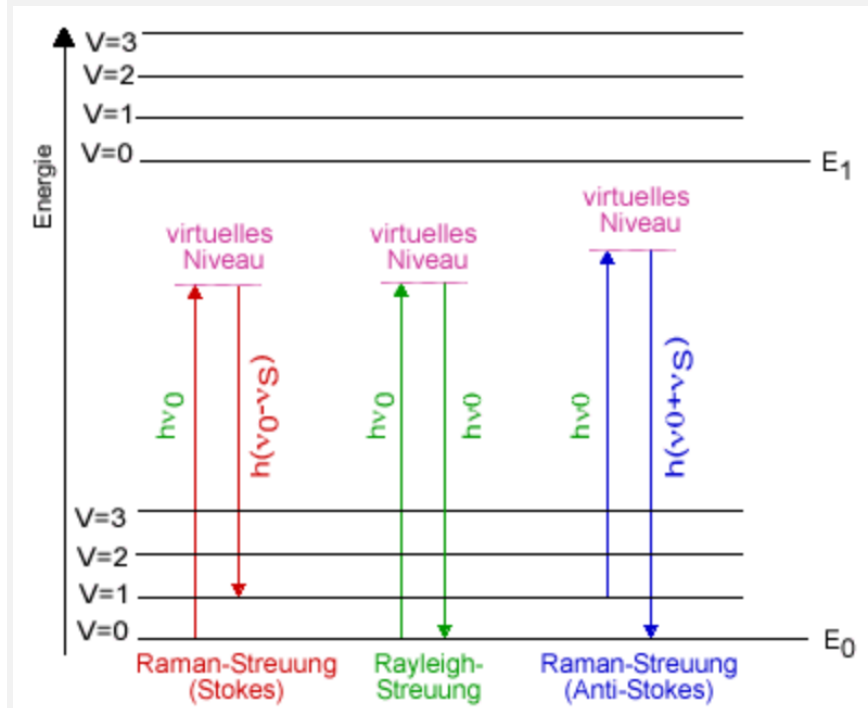
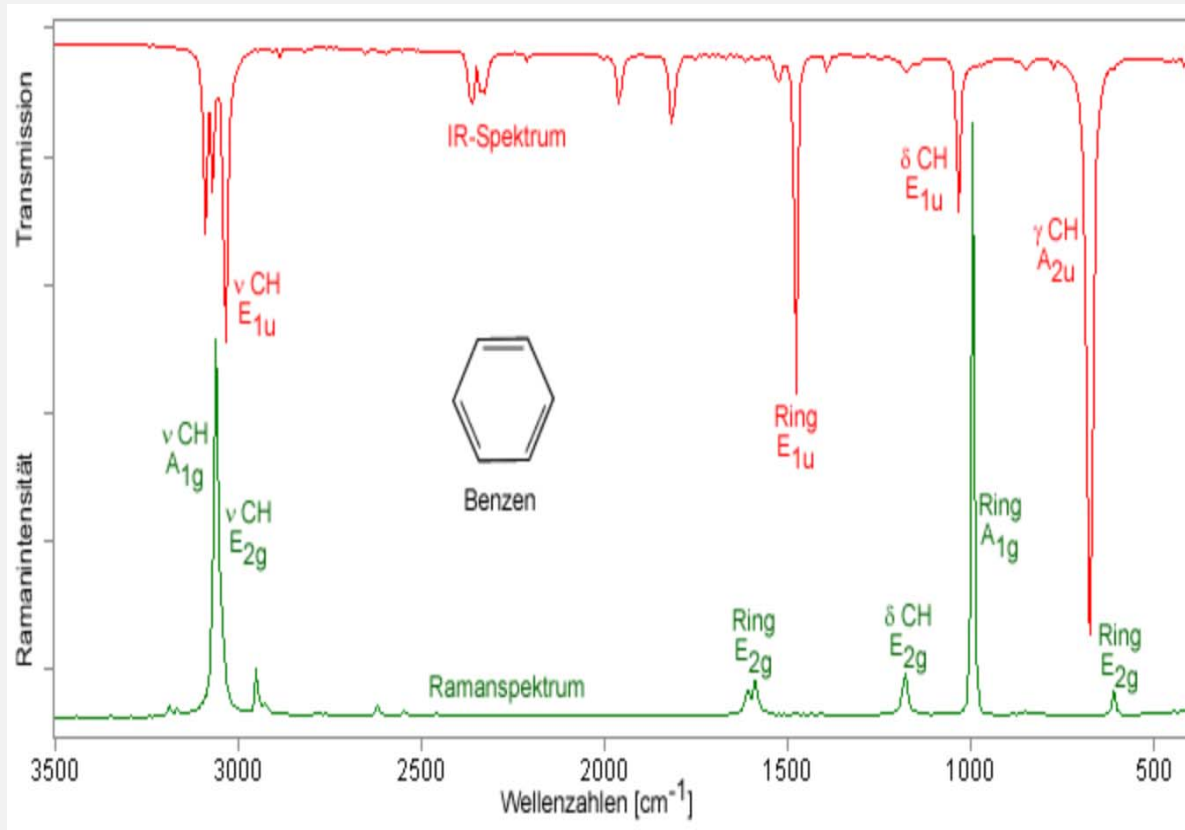


<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>



Bei Molekülen ohne Symmetriezentrum (z.B. beim dreiatomigen gewinkelten Molekül) gilt das Alternativverbot nicht. Demzufolge können Schwingungen sowohl Raman- als auch infrarot-aktiv sein.

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/methoden.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/schwspek/methoden/ir_spek/ir4_1_3/dipolgew_m21ht0500.vscml.html



Infrarot- und Raman-Spektroskopie zur Messung des Vibrationsspektrums:
 Aufgrund verschiedener Auswahlregeln unterscheiden sich Raman- und IR-Spektrum einer Substanz sowohl bezüglich der Bandenaktivität als auch bezüglich der Intensitäten und liefern komplementäre Informationen

<http://web.uni-plovdiv.bg/plamenpenchev/mag/books/spectroscopy/IR%20and%20Raman%20spectroscopy%202003%20-%20Wartewig.pdf>



Bereich von 3700 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} :

- OH- und NH-Gruppen 3600 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1}
- CH-Gruppen von Aromaten und ungesättigten Verbindungen 3100 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1}
- CH-Gruppen von gesättigten Verbindungen 3000 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1}

Bereich von 2500 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} :

- Dreifachbindungen 2300 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}
- kumulierte Doppelbindungen 2300 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1}

Bereich von 1900 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} :

- Carbonylverbindungen (C=O) 1740 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}
- Aromaten (C=C) 1600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1}
- C=C-Doppelbindung 1750 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1}
- C=N-Doppelbindung 1690 cm^{-1} bis 1630 cm^{-1}

Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} :

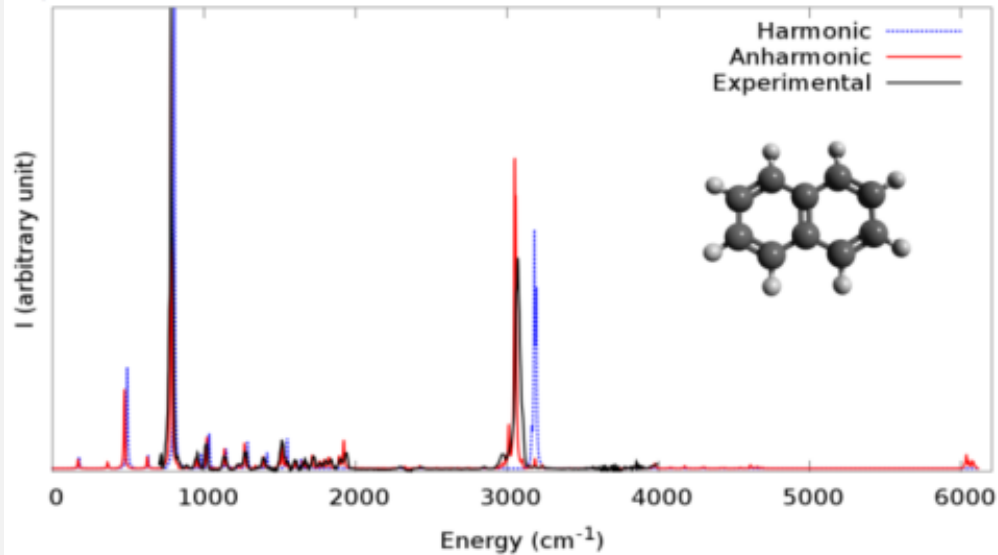
Unterhalb 1500 cm^{-1} sind viele Banden zu beobachten. Sie charakterisieren das Molekül als ganzes. Deshalb wird dieser Abschnitt als Fingerprint-Bereich bezeichnet. Folgende Schwingungen sind in diesem Abschnitt zu finden:

- Deformationsschwingungen
- Valenzschwingungen von Gruppen mit schweren Atomen
- Gerüstschwingungen

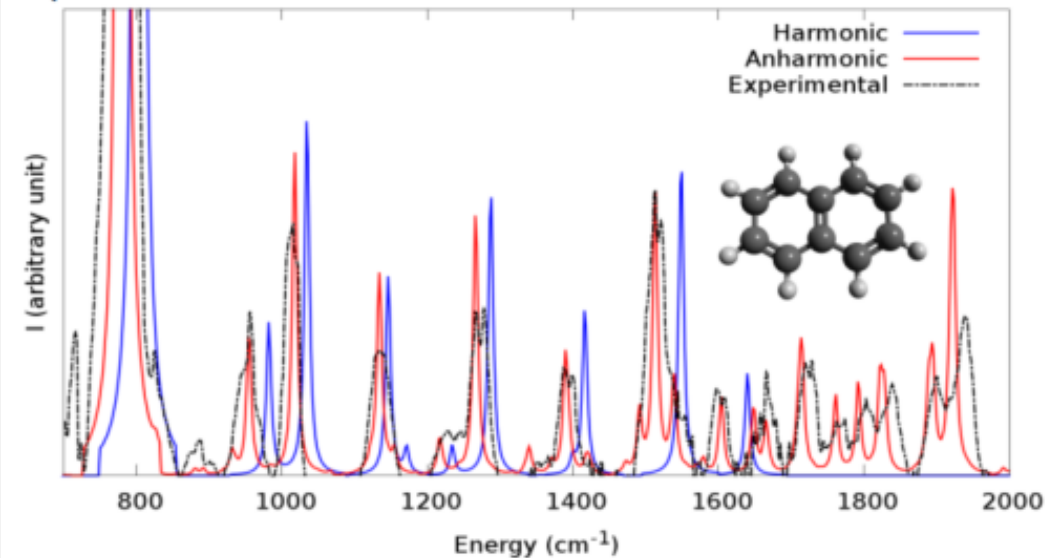
<http://web.uni-plovdiv.bg/plamenpenchev/mag/books/spectroscopy/IR%20and%20Raman%20spectroscopy%202003%20-%20Wartewig.pdf>

Güte der Approximation und Interpretation der Spektren für nicht diatomische Moleküle sehr schwer -> Vergleich mit Computermodellen

Computational details: B3LYP/aug-N07D
Experimental data: source: NIST Database

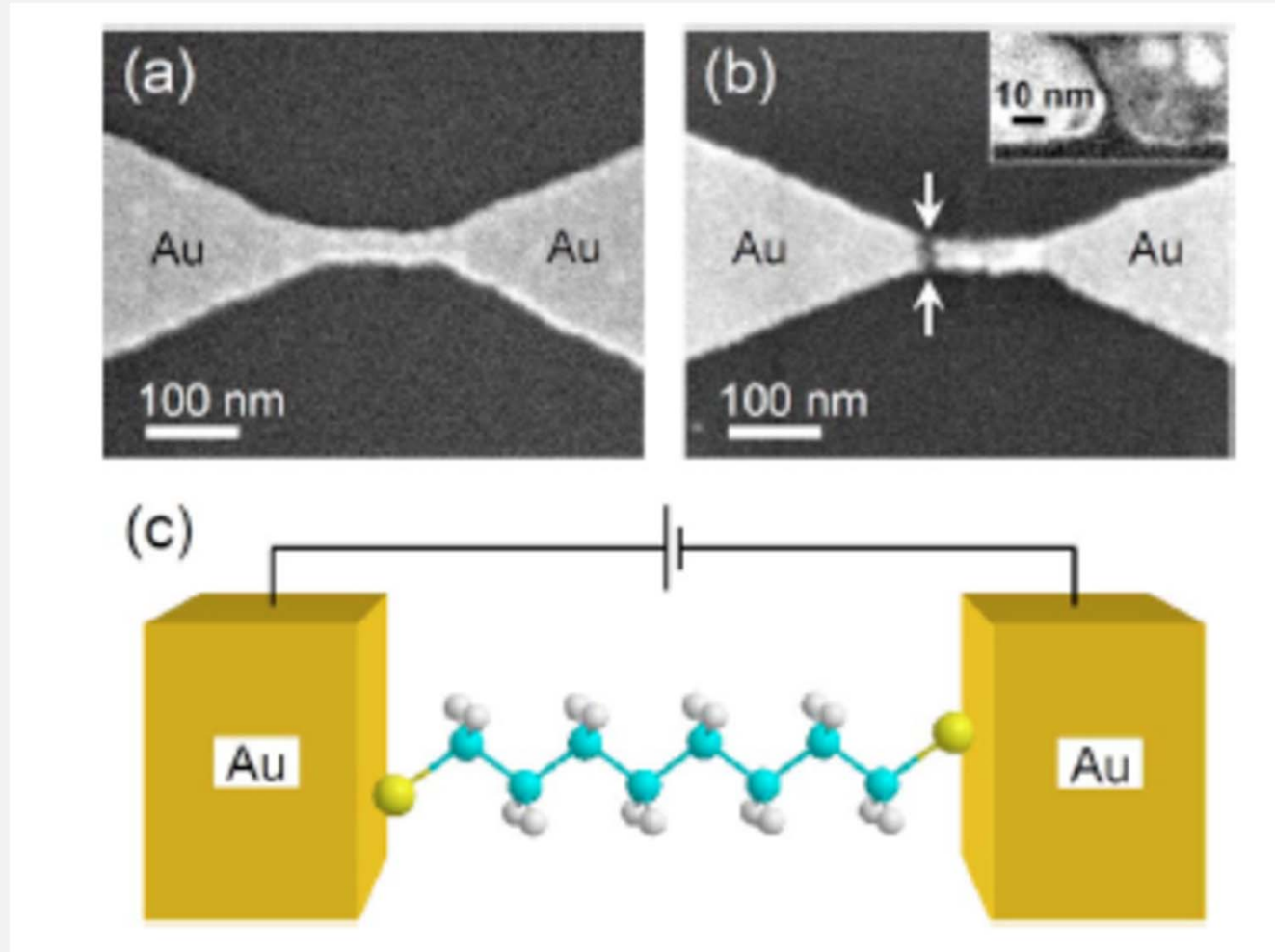


Computational details: B3LYP/aug-N07D
Experimental data: source: NIST Database



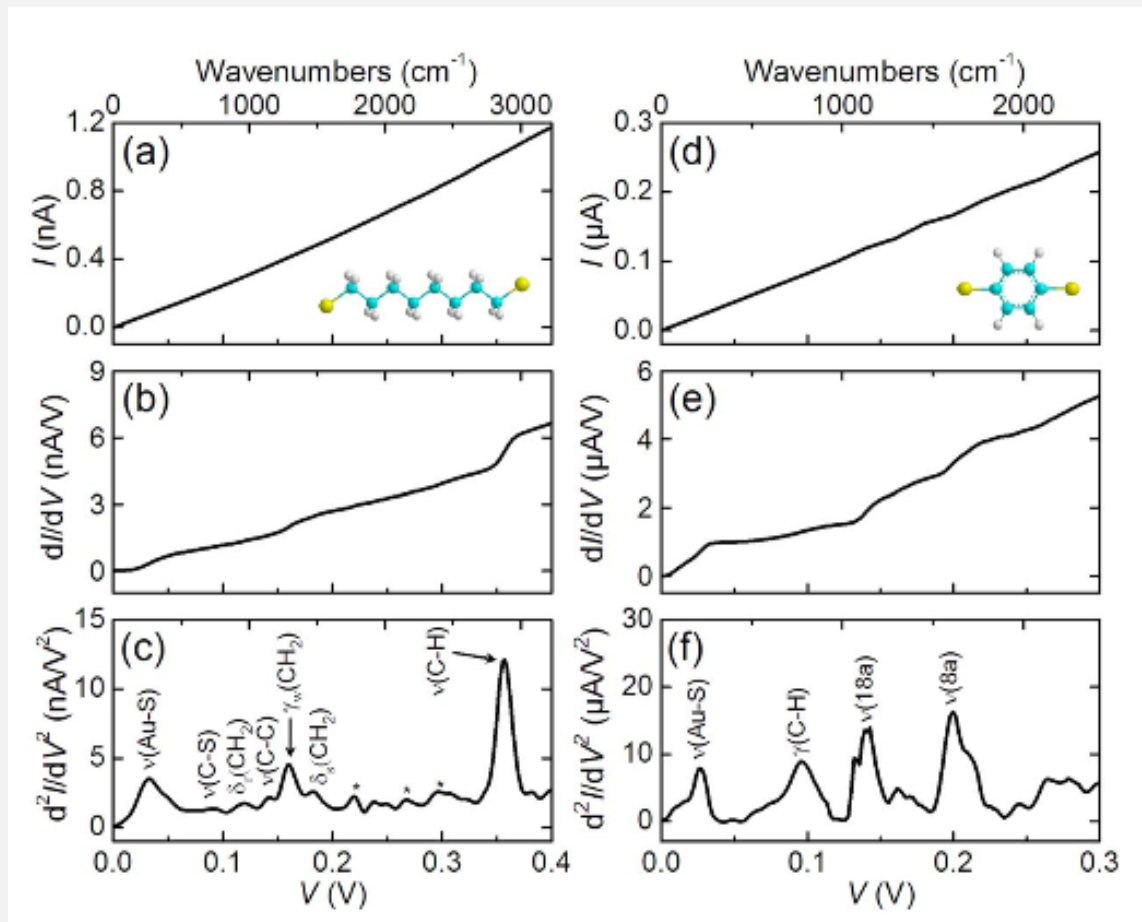
http://kkrk.chem.elte.hu/molim/lectures/Electronic_vibrational_line_shape_Part2.pdf

Vibrationsspektrum von Molekülen



H. Song, et al., Appl. Phys. Lett. 94, 103110 (2009)

Vibrationspektrum von Molekülen



Octandithiol:

- Au-S-Streckschwingung (31 mV)
- C-S-Streckschwingung (92 mV)
- CH₂-Schaukelschwingung (119 mV)
- C-C-Streckschwingung (143 mV)
- CH₂-Wippschwingung (161 mV)
- CH₂- Scherschwingung (181 mV)
- C-H-Streckschwingung (355 mV)

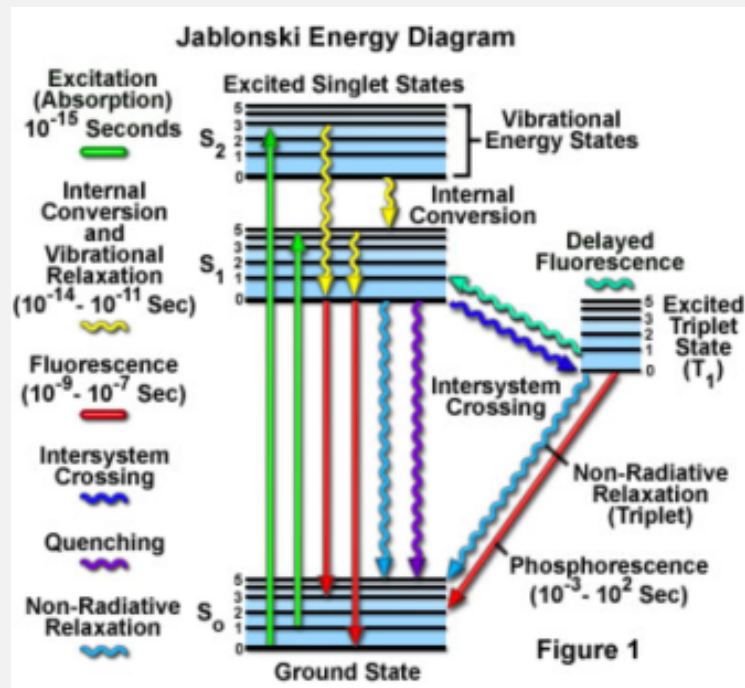
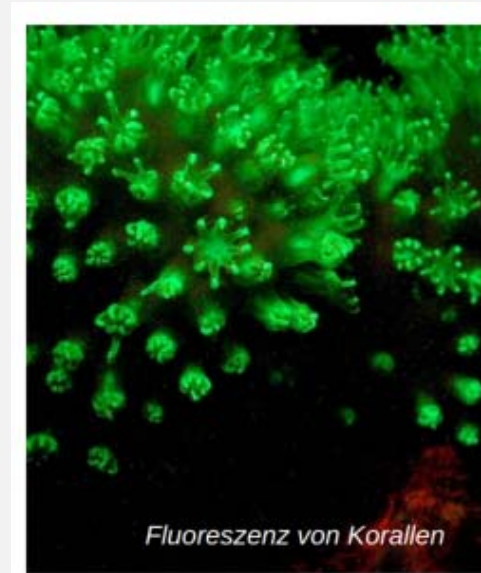
Benzoldithiol:

- Au-S-Streckschwingung (31 mV)
- C-H Schwingung aus der Ebene (97 mV)
- 18 a Streckschwingung (141 mV)
- 8 a Streckschwingung (199 mV)

H. Song, et al., Appl. Phys. Lett. 94, 103110 (2009)

Fluoreszenz

Fluoreszenz ist die spontane Emission von Licht kurz nach der Anregung eines Materials. Das Wort „Fluoreszenz“ leitet sich von dem fluoreszierenden Mineral Fluorit (Flussspat, Calciumfluorid, CaF_2) ab. Die Übergänge der Fluoreszenz sind spinerlaubt. Das heißt, sie erfolgen zwischen Zuständen mit gleichem Spin.

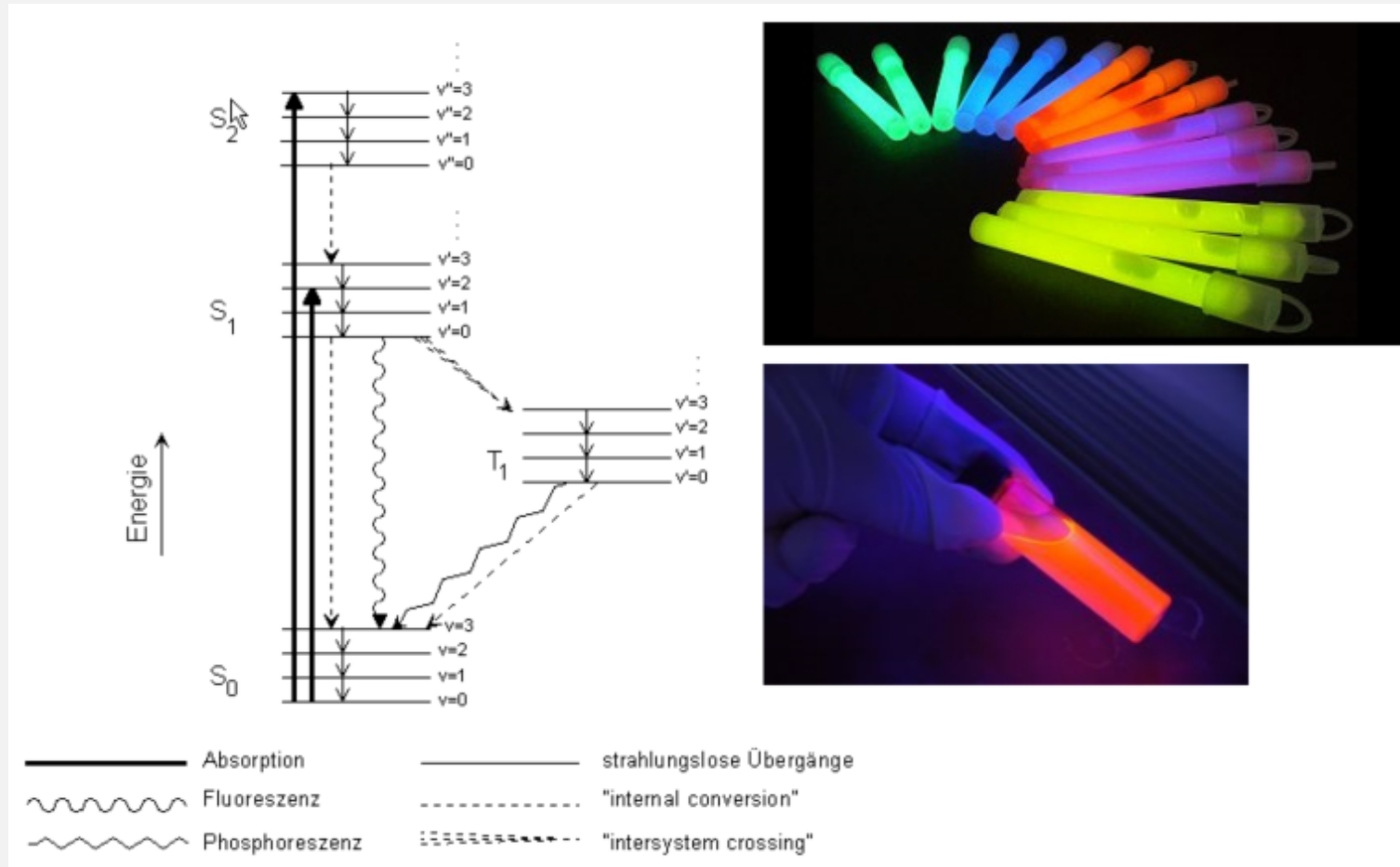


Transition	Process	Rate Constant	Timescale (Seconds)
$S(0) \Rightarrow S(1) \text{ or } S(n)$	Absorption (Excitation)	Instantaneous	10^{-15}
$S(n) \Rightarrow S(1)$	Internal Conversion	$k_{(ic)}$	$10^{-14} \text{ to } 10^{-10}$
$S(1) \Rightarrow S(1)$	Vibrational Relaxation	$k_{(vr)}$	$10^{-12} \text{ to } 10^{-10}$
$S(1) \Rightarrow S(0)$	Fluorescence	$k_{(f)}$ or Γ	$10^{-9} \text{ to } 10^{-7}$
$S(1) \Rightarrow T(1)$	Intersystem Crossing	$k_{(pT)}$	$10^{-10} \text{ to } 10^{-8}$
$S(1) \Rightarrow S(0)$	Non-Radiative Relaxation Quenching	$k_{(nr)}, k_{(q)}$	$10^{-7} \text{ to } 10^{-5}$
$T(1) \Rightarrow S(0)$	Phosphorescence	$k_{(p)}$	$10^{-3} \text{ to } 100$
$T(1) \Rightarrow S(0)$	Non-Radiative Relaxation Quenching	$k_{(nr)}, k_{(qT)}$	$10^{-3} \text{ to } 100$

Energie kann strahlend oder über molekulare Zerfallskanäle abgegeben werden

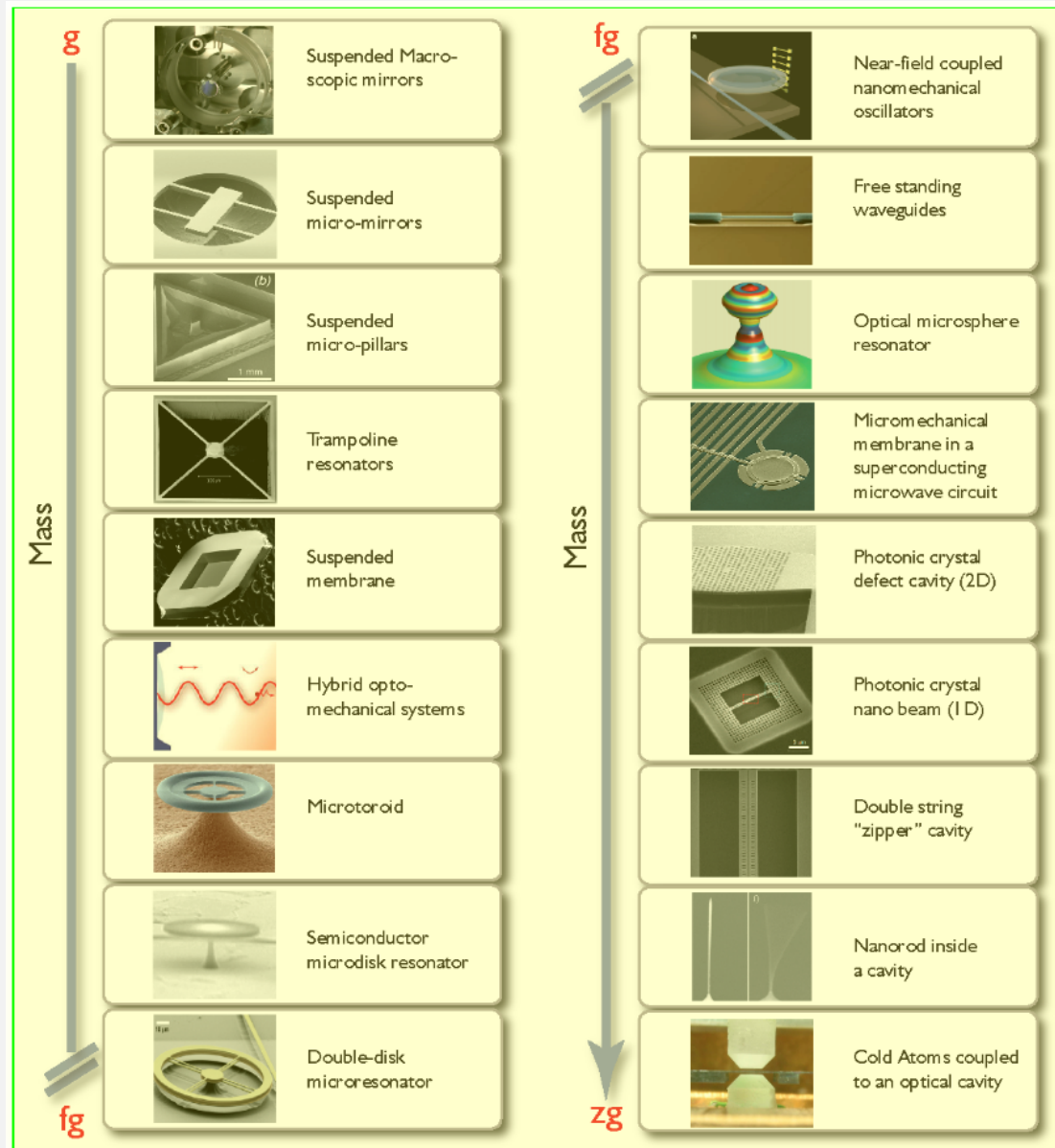
<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>

Phosphoreszenz

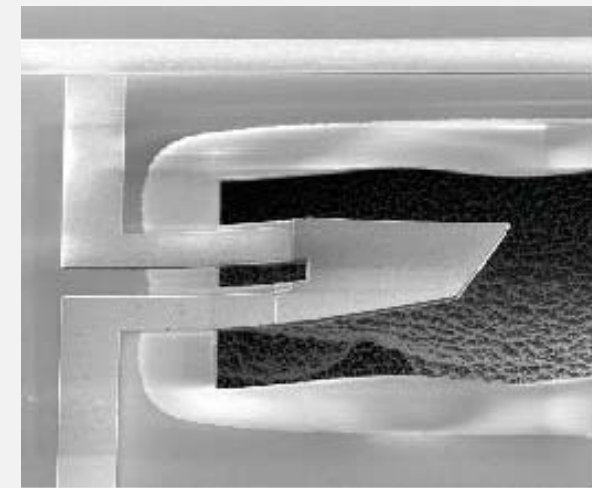


Relaxation über sehr langlebige Zwischenzustände

<http://physik.uni-graz.at/~pep/Lehre/AMFP/lecture06.pdf>



Überlagerung von Vibration (1 Mode) und Grundzustand $< 1K$,
Messung und Anregung mit gekoppelten supra-leitenden
Mikrowellenresonator



A. O'Connell et al., Nature 464, 697 (2010)

M., Aspelmeyer, et al., Rev. Mod. Phys., 86(4), 1391 (2014)



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.