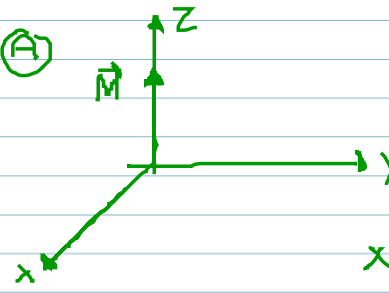


Wiederholung Spektroskopie

09.02.2017

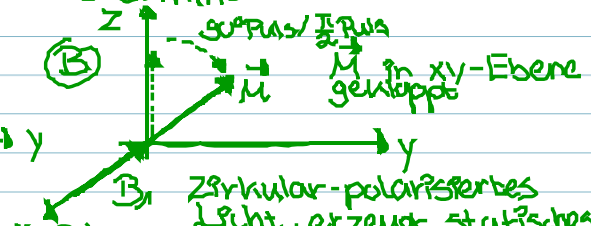
FT-NMR

(A)



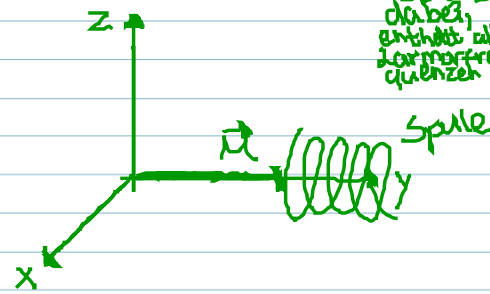
Richtung \vec{M} durch äußeres B-Feld bestimmt

(B)



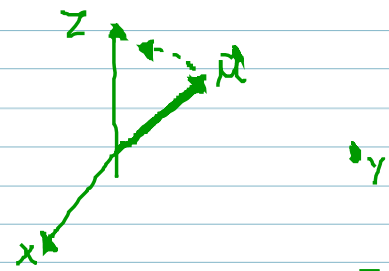
Zirkular-polarisiertes Licht, erzeugt statisches Feld für Spin, der erfährt eine Drehmoment und kippt in xy-Ebene
Drehmoment $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$

(C)



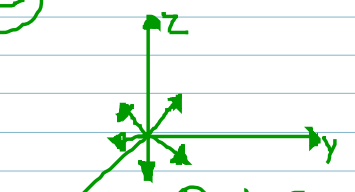
Instabil
Relaxationsprozesse, hier transversale Relaxation (Spin-Spin)

(D)

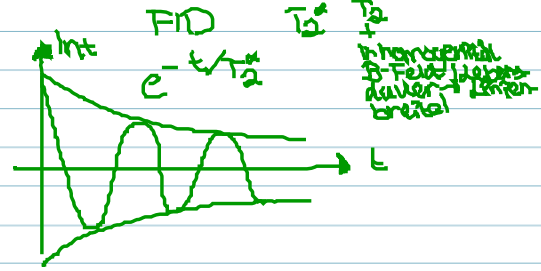


Verlust der Kohärenz zu statistischer Verteilung der Spins

(E)



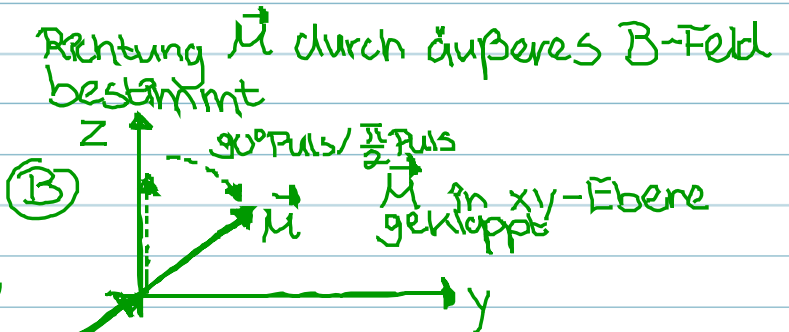
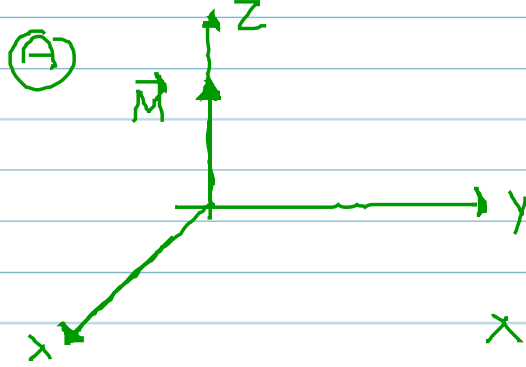
Dephasierung ist transversal in xy-Ebene
nur transversal ist detektierbar



Wiederholung Spektroskopie

09.02.2017

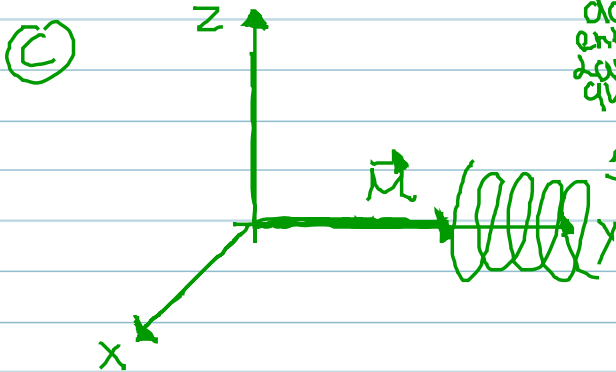
FT-NMR



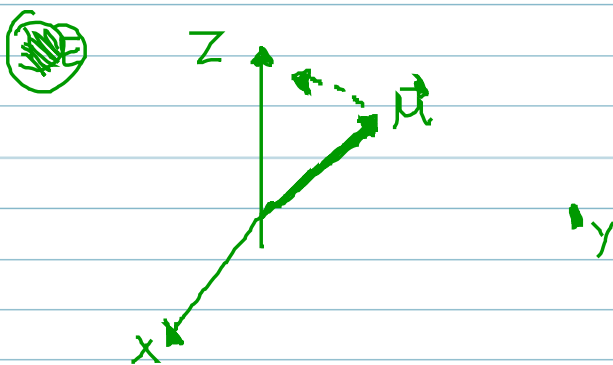
Richtung \vec{M} durch äußeres B-Feld bestimmt

\vec{M} in xy-Ebene gekloppt

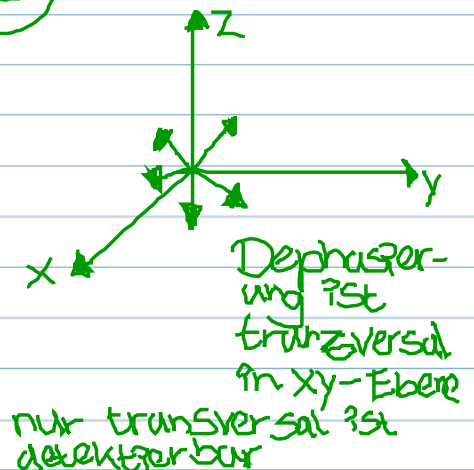
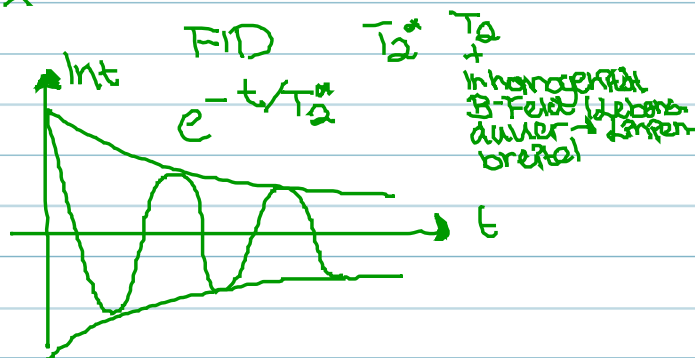
Zirkular-polarisiertes Licht, erzeugt statisches Feld für Spin, der erfährt ein Drehmoment und kloppt in xy-Ebene
 Drehmoment $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$

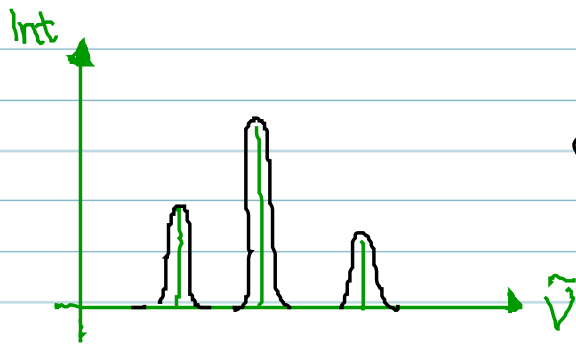


instabil
 Relaxationsprozesse, hier transversale Relaxation (Spin-Spin)



Verlust der Kohärenz zu statistischer Verteilung der Spins





Linienbreite \rightarrow Lebensdauer
 $\rightarrow T_2^* = T_2 + \text{Inhomogenität}$
 B-Feld

Q-Zweig (diatomar)

$\text{NO} \rightarrow$ elektronischer Drehimpuls im $\Delta \neq 0$ System

\downarrow
 Π -Zustand im System
 Δ -Zustand

bei NO ist es ein Π -Zustand
 vorhanden \rightarrow elektronisches
 Spektrum

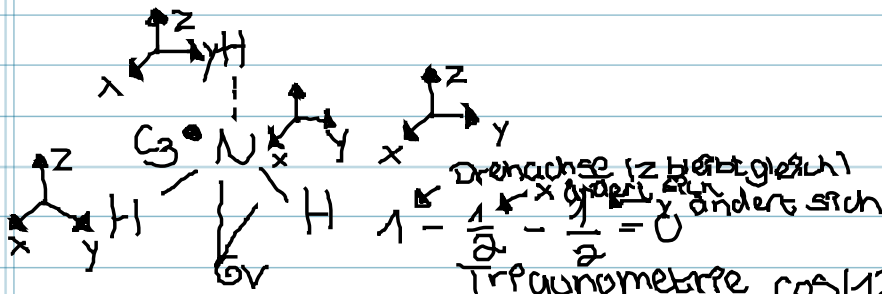
dreiatomig \rightarrow anderes Spiel
 rotationsähnliche Bewegung
 führt dazu

Symmetrie von Schwingungen

Bsp. NH_3

Punktgruppe C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$	$\chi = G$
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	x, y R_x, R_y



$1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$
 Trigonometrie $\cos(120) = \frac{1}{2}$
 $4 - 2 = 2$ N-H 4 bleiben da (in Gy), 2 ändern Vorzeichen

C_{3V}	E	$2C_3$	$3C_2$	$h=6$
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	x, y R_x, R_y
Γ_{3N}	12	0	2	

aufsummierte Spalte
 die werden auf sich selbst abgebildet
 mit entsprechenden Vorzeichen

$$\Gamma_{A1} = \frac{1}{6} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 3$$

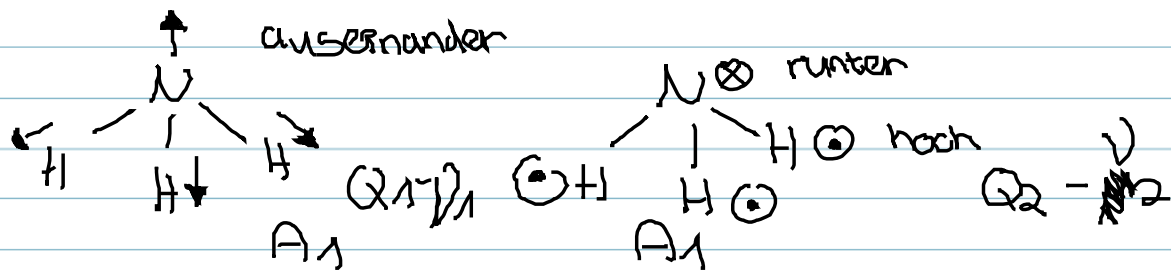
$$\Gamma_{A2} = \frac{1}{6} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 1$$

$$\Gamma_E = \frac{1}{6} [1 \cdot 2 \cdot 12 + 0 + 0] = 4$$

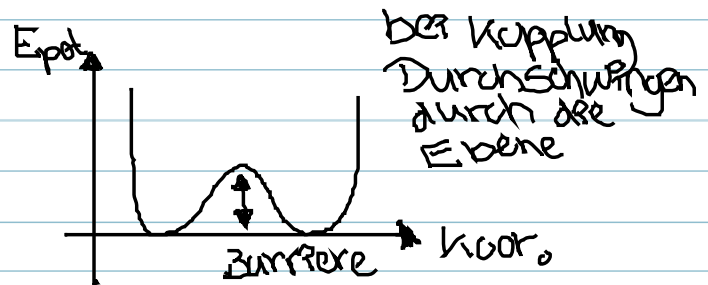
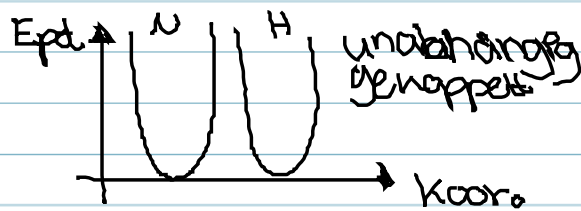
$$\begin{aligned}
 \Gamma_{3N} &= 3\Gamma_{A1} \oplus \Gamma_{A2} \oplus 4\Gamma_E \\
 - \Gamma_{\text{trans}} &= \Gamma_{A1} \oplus \Gamma_E \leftarrow E \text{ berücksichtigt dass } x, y, z \text{ da stehen} \\
 - \Gamma_{\text{rot}} &= \Gamma_{A2} \oplus \Gamma_E \leftarrow \text{Jedes } x, y, z \text{ berücksichtigen} \\
 &= \Gamma_{A2} \oplus \Gamma_E \leftarrow = \text{Zahlen abziehen}
 \end{aligned}$$

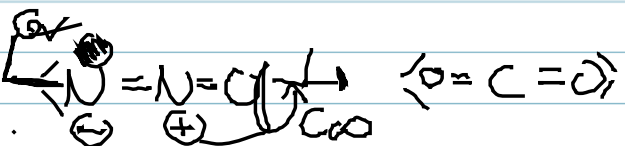
Nichtlinear $3N - 6 = 6$

$$\begin{aligned}
 &- 2 \times A_1 \\
 &- 2 \times E = 4 \\
 &\quad \quad \quad \downarrow \\
 &\quad \quad \quad \text{zweifach entartet}
 \end{aligned}$$



$V_1 - V_2$ nicht
 entartet
 nur gleiche
 Symmetrie



• Symmetrie bei N_2O ? 

Punktgruppe $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	$h = \infty$
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
$E_{2\phi}$	2	$2\cos\phi$	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	

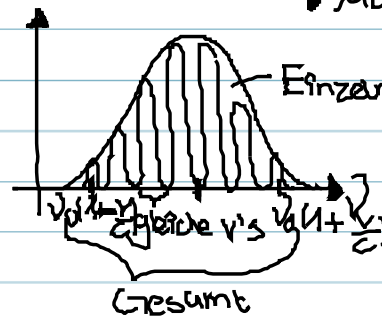
\rightarrow keine Reduktionsformelanwendung möglich

Sättigungsspektroskopie
 = dopplterfrei, Lämpchen usw

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right)$$

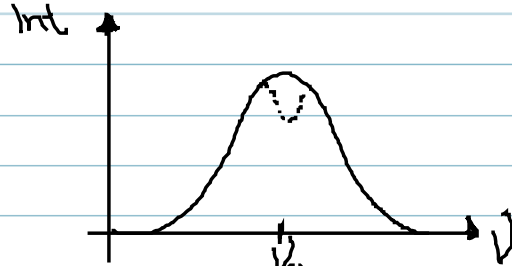
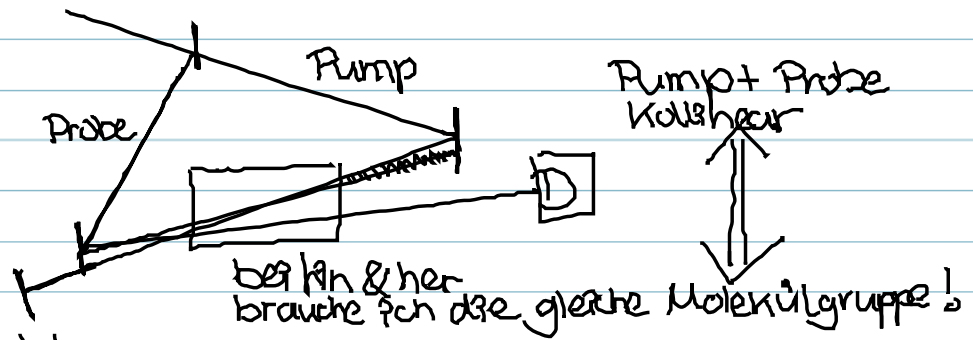


mehrere Frequenzen
 → Maxwell-Boltzmann v-Verteilung



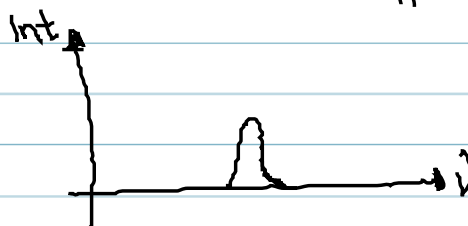
Einzelne Beiträge
 möchte ich auflösen

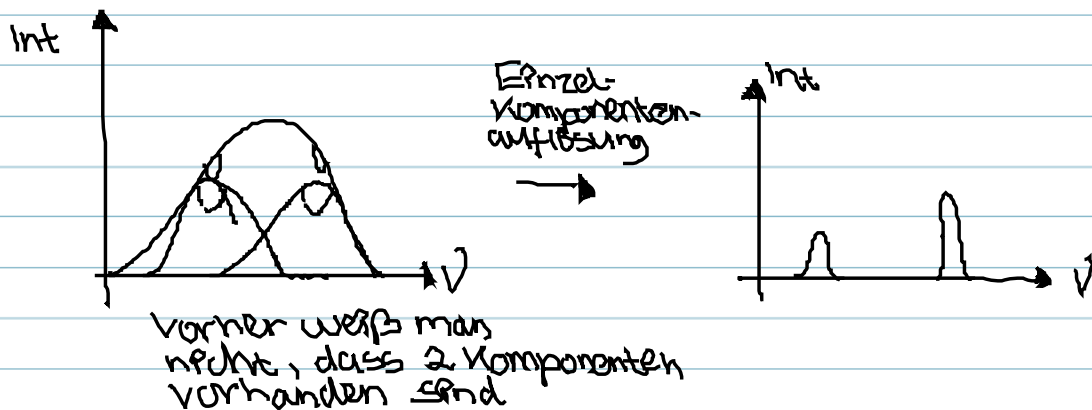
Experiment



das ist die Probe
 mit Pump
 geschaltet führt zur
 verminderten Intensität

↓ Differenzspektrum

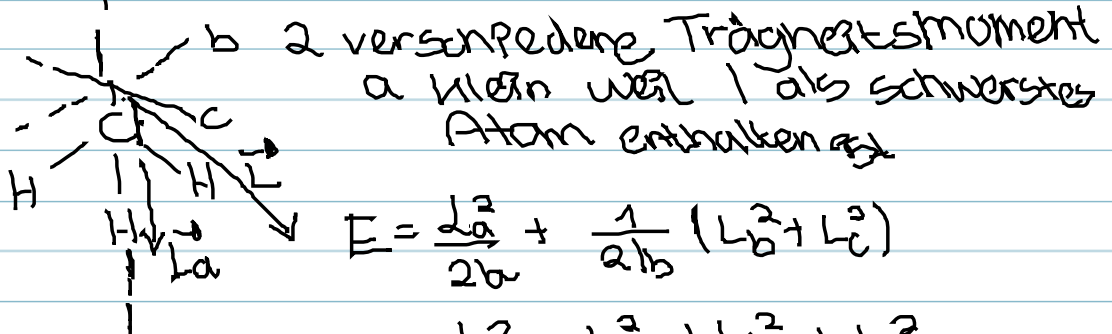




Laser schmalbandig & durchstimmbär

- Anharmonischer Oszillator
 $1 \propto x e$ & $3 x e^2$ Grundton, oberton

- Symmetrischer Kreisel



$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (L_b^2 + L_c^2)$$

$$L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$$

$$= \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (L^2 - L_a^2)$$

$$= \frac{L^2}{2I_b} + L_a^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right)$$

Projektion von Hauptdrehachse

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1)$$

$$L_a^2 = \hbar^2 K^2$$

Projektionsbeschreibung

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{Drehimpulse}$$

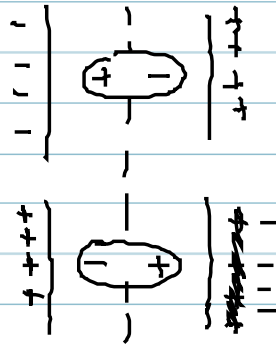
$$K = -J, \dots, 0, \dots, +J \quad \} \quad 2J+1$$

↓
Rotationskonstanten A, B (vgl. $E_{rot} = hcB J(J+1)$)

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \quad + hc(A-B)K$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}$$

Auswahlregeln



⊥ zur Molekülachse
↓
Dipolmomentänderung
 $\Delta J = \pm 1$

um Molekülachse
↓
keine Dipolmomentänderung
 $\Delta K = 0$