

Theoretische Untersuchungen zur Quantendynamik der Kernspinisomere nicht-linearer Moleküle

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Thomas Grohmann

aus Sangerhausen

2012

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von

Frau Dr. Monika Leibscher

im Zeitraum

von Juli 2007 bis April 2012

am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität zu Berlin angefertigt.

1. Gutachter_in Dr. Monika Leibscher

2. Gutachter_in Prof. Dr. Jörn Manz

Tag der Disputation 31. Mai 2012

Keine Meisterwerke mehr

Keine Meisterwerke mehr
Die Zeit ist längst schon reif dafür
Was wir niemals zu Ende bringen
Kann kein Moloch je verschlingen
Kann kein Hummer in die Zange nehmen
Kein Wind in alle Welt vertreiben
Und in feinstem Unvernehmen
Werden wir ohne Reue weiter...

Und aus tausenden Gerüchten
Werden wir die Zweifelshefe züchten
Die uns alle nährt
Dann gibt es keine Meisterwerke mehr

Keine Meisterwerke mehr

Tocotronic

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit über das Thema »Theoretische Untersuchungen zur Quantendynamik der Kernspinisomere nicht-linearer Moleküle« selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder sinngemäß entnommen sind, sind unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht.

Jedes der Bilder in dieser Arbeit, das nicht als aus anderen Quellen entnommen gekennzeichnet ist, wurde selbständig unter Verwendung eines oder mehrerer der folgenden Programme erstellt: MATLAB, Mathematica, Xfig, InkScape und Gnu-Image-Manipulation-Program; der Satz wurde mit Hilfe von T_EX gesetzt. Die Programme Xfig, InkScape, Gnu-Image-Manipulation-Program, sowie das Satzsystem T_EX sind kostenfrei als Teil einer Linux-Distribution wie Ubuntu ¹⁾ erhältlich. Die Programme MATLAB und Mathematica sind für den Gebrauch lizenziert. ²⁾

Berlin, den 7. Mai 2012

Thomas Grohmann

1) Siehe zum Beispiel (<http://www.ubuntu.com/>) – Zugriff am 30. März 2012.

2) Siehe MathWorks (2011) und Wolfram (2009) für die verwendeten Versionen der genannten Programme.

Inhalt

Vorwort	15
Kurzzusammenfassung/ Abstract	17
I – Kernspinisomere von Molekülen	21
Kapitel 1: Kernspinselektive Quantendynamik?	23
1.1 Aus gutem Grund....	23
1.2 Ortho- und Parawasserstoff	26
1.3 Kernspinselektive Quantendynamik!	29
§1: Kernspinselektive Quantendynamik nach Photoanregung	29
§2: Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten von Molekülen	31
1.4 Ziele und Aufbau dieser Arbeit	33
Kapitel 2: Moleküle als Quantenobjekte	37
2.1 Keine Kernspinisomere ohne Quantentheorie	37
2.2 Einige Konzepte der molekularen Quantentheorie	38
§1: Grundlegendes	38
§2: Quantenmechanik als Optimierungsproblem – das Variationsverfahren nach Ritz	41
§3: Eigen- und Mittelwerte von Observablen	43
2.3 Der molekulare Hamilton-Operator	44
§1: Molekulare Bewegungsformen und ihre Zeitskalen	46
§2: Quantenmechanische Modelle zur Beschreibung molekularer Bewegungen	47
§3: Zur theoretischen Behandlung nicht-starrer Moleküle	52
§4: Moleküle bei endlicher Temperatur	57
2.4 Molekulare Drehimpulse	60
§1: Einige Eigenschaften quantenmechanischer Drehimpulse	60

	§2: Der starre eindimensionale Rotator als Modell für Torsionen in Molekülen	62
	§3: Rotationen starrer Moleküle	64
	§4: Zu den Kernspinzuständen eines Moleküls	70
Kapitel 3:	Molekulare Symmetrien	75
3.1	Symmetrien des molekularen Hamilton-Operators	75
3.2	Grundbegriffe der abstrakten Gruppentheorie	78
§1:	Was Gruppen festlegt	79
§2:	Gruppen mit besonderen Eigenschaften	80
§3:	Strukturen in Gruppen	81
§4:	Abbildungen von Gruppen auf Gruppen	82
§5:	Gruppen als Produkte	83
§6:	Symmetriegruppen des molekularen Hamilton-Operator	84
3.3	Zur Darstellung von Gruppen	86
§1:	Was Darstellungen sind und wie sie sich charakterisieren lassen	86
§2:	Charaktertafeln, direkte Produkte von Darstellungen, Korrelationen	88
§3:	Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen	91
§4:	Darstellungen in der Quantenmechanik	92
3.4	Die Molekülsymmetriegruppe	95
§1:	»Ausführbare« und »nicht-ausführbare« Operationen – die Definition der MS-Gruppe	96
§2:	Einige Eigenschaften von MS-Gruppen	99
§3:	MS-Gruppen und molekulare Koordinaten	102
§4:	Über die Beziehung der MS-Gruppe zu anderen Symmetriekonzepten	105
Kapitel 4:	Eigenfunktionen von Kernspinisomeren	109
4.1	Zur Definition eines Kernspinisomers	109
4.2	Kernspisomere starrer Kreisel	113
§1:	Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe und symmetrieerlaubte Darstellung für Ethen und Propadien	114
§2:	Zur Symmetrie der Rotationseigenfunktionen starrer Kreisel	115
§3:	Zur Symmetrie von Kernspinfunktionen	119
§4:	Die Kernspisomere Propadiens und Ethens	122
4.3	Kernspisomere von Molekülen mit ausführbarer Torsion	125
§1:	Zum Hamilton-Operator von Rotation und Torsion für zwei koaxiale Rotoren	126
§2:	Die Kernspisomere des Nitromethans	128
§3:	Die Kernspisomere Dibortetrafluorids	133
§4:	Kernspisomere und EMS-Gruppen	138
4.4	Welche Probleme bei der Identifikation von Kernspinisomeren auftreten können	144
4.5	... und warum es sie gar nicht wirklich gibt	149
II –	Kernspinselktive Quantendynamik an ausgewählten Beispielen	153
Kapitel 5:	Moleküle in Feldern	155
5.1	Felder – Mittel der Kontrolle und Aufklärung	155
5.2	Einige Eigenschaften von Feldern	156
§1:	Der Hamilton-Operator für Molekül und Feld	156
§2:	Kenngrößen von (Laser-)Feldern	157

	§3: Kernspins in Magnetfeldern	159
5.3	Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung	163
	§1: Zeitabhängige Störungstheorie	164
	§2: Näherung des plötzlichen Übergangs	165
	§3: Zur Berücksichtigung der Temperatur	167
5.4	Ausrichtung und Orientierung von Molekülen mit Laserpulslen	168
	§1: Warum Ausrichtung und Orientierung für Moleküle wichtig sein kann	169
	§2: Strategien zur Ausrichtung und Orientierung von Molekülen	170
	§3: Theorie zur eindimensionalen Ausrichtung von Molekülen	173
	§4: Von Orbitaltomographie bis zu unidirektionalen Rotationen: Ausrichtung und Orientierung heute	179
5.5	Symmetrien in Feldern	180
	§1: Die Konzepte der Magnetischen-Feld-Gruppe und Elektrischen-Feld-Gruppe	180
	§2: Zur Unterscheidung von Kernspinisomeren in beziehungsweise nach der Wechselwirkung mit Feldern	183
	§3: Symmetrie und adiabatische Ausrichtung von Molekülen	184
Kapitel 6:	Dipolar-getriebene, kernspinsensitive, unidirektionale Rotationen	187
6.1	Kernspinkonversionen als Antrieb unidirektionaler Rotationen?	187
6.2	Ein einfaches Modell	188
	§1: Kernspinisomere einer starren Methylgruppe	188
	§2: Zwei Beispiele: Nitromethan und Methanol	193
	§3: Eigenfunktionen für Torsionen und dipolare Kopplung	197
6.3	Kernspinsensitive Quantendynamik in magnetischen Feldern	205
	§1: Zum Einfluss des statischen Magnetfeldes	205
	§2: Berechnung des Einflusses des zeitabhängigen Magnetfeldes	207
	§3: Analyse der Ergebnisse: unidirektionale, kernspinsensitive Torsionen	209
	§4: Diskussion und Einordnung der Ergebnisse	211
6.4	Zusammenfassung	212
Kapitel 7:	Kernspinsensitive Ausrichtung von Ethen und verwandten Verbindungen	215
7.1	Gelegentlich sollen auch asymmetrische Kreisel ausgerichtet werden	215
7.2	Die Kernspinisomere Ethens und verwandter Verbindungen und ihre Rotationsspektren	216
7.3	Kernspinsensitivität im Ausrichtungsverhalten symmetrischer und asymmetrischer Kreisel	220
	§1: Zur Methodik	220
	§2: Kernspinsensitivität im Ausrichtungssignal von Ethen	223
	§3: Symmetrische und asymmetrische Kreisel im direkten Vergleich	225
7.4	Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf das Ausrichtungsverhalten von Kernspinisomeren	230
	§1: Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf den maximalen Grad der Ausrichtung	230
	§2: Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf die maximalen Unterschiede im Ausrichtungsverhalten verschiedener Kernspinisomere	233
	§3: Einige Konsequenzen für experimentelle Untersuchungen	234

7.5	Kernspinelektive Ausrichtung und Trennung von Isotopomeren.	235
7.6	Zusammenfassung	238
Kapitel 8:	Kernspinelektive Ausrichtung von Molekülen mit beobachtbarer Torsion	241
8.1	Torsionen als Prototypen molekularer Reaktionen	241
8.2	Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids	243
	§1: MS-Gruppe und Permutationsuntergruppe eines ausgerichteten Dibortetrafluorids.	243
	§2: Spektrum der Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids	244
	§3: Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4	247
8.3	Kernspinelektivität in den Ausrichtungsfaktoren für Rotation und Torsion	248
	§1: Das Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung	248
	§2: Zur Berechnung der Ausrichtungsfaktoren	249
	§3: Analyse der Ausrichtungsfaktoren für Rotation und Torsion	252
8.4	Kernspinelektivität in den Erwartungswerten für Drehimpuls und Energie	257
	§1: Modell zur Wechselwirkung mit zwei zeitversetzten Laserpulsen	258
	§2: Kernspinisomere als Molekulare Rotoren.	259
	§3: Kernspinelektivität im Erwartungswert für die Energie.	261
	§4: Drehimpulse und Energien als Messergebnisse	264
8.5	Auf dem Weg zur kernspinelektiven Ausrichtung in vier Dimensionen	266
	§1: Zum Einfluss der Torsionsbarriere.	266
	§2: Über die Spektren der Kernspinisomere bei uneingeschränkter Rotation	268
	§3: Zur Konstruktion einer symmetriegerechten Wechselwirkung	271
8.6	Zusammenfassung	274
Kapitel 9:	Zusammenfassung, Grenzen der verwendeten Methoden und Ideen für die Zukunft	277
9.1	Zentrale Ergebnisse dieser Arbeit.	277
9.2	Zu den Grenzen der hier verwendeten Methoden	279
9.3	Einige Ideen für Folgeuntersuchungen	281
	Literaturverzeichnis	285
	Hinweise zur verwendeten Nomenklatur	299
	Abbildungsverzeichnis	305
	Tabellenverzeichnis.	309
	Beispielverzeichnis	311
	Verzeichnis der diskutierten Herleitungen	313
	Danke sehr!	315

Vorwort

Alles ist relativ. Das wusste Galileo Galilei schon lange vor Einstein. Heute gilt dieser Befund in Form des Relativitätsprinzips als einer der Grundsätze der modernen Physik. Nach seiner Aussage lassen sich die Bewegungen beliebiger Objekte immer nur relativ zu anderen Objekten feststellen, niemals jedoch absolut – es gibt kein »ausgezeichnetes« Bezugssystem. Auch die Kriterien, anhand derer sich die Qualität einer Dissertation vermeintlich messen lässt, sind relative Größen. Sie unterscheiden sich von Universität zu Universität, von Fachbereich zu Fachbereich und von Arbeitsgruppe zu Arbeitsgruppe. Im Falle meines Fachbereichs will man sich nicht so recht festlegen. Die hiesige Promotionsordnung gibt lediglich den Grundsatz aus, eine Dissertation habe »die Befähigung zu selbständiger vertiefter wissenschaftlicher Arbeit nachzuweisen«¹⁾. Entsprechend vielfältig ist das Ausmaß, in dem bereits erschienene Dissertationen sich den theoretischen Grundlagen ihrer jeweiligen Forschungsanliegen widmen. Selbst die Auffassung, dass eine »angemessene« ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen, die das Verstehen der Ergebnisse der jeweiligen Dissertation erst ermöglicht, sinnvoll und notwendig ist, scheint nicht mehr bei jedem Anklang zu finden. Sicher ist es auch kaum möglich, eine allgemeingültige Antwort auf diese Frage zu finden. Sie ist eben relativ.

Dass ich diesen Aspekt vorab anspreche, hat natürlich seinen Grund: Diese Arbeit ist in mehrerlei Hinsicht unkonventionell, zumindest gemessen an den Maßstäben unseres Instituts. Ihre ungewöhnliche Struktur ist zunächst durch die Themen der Dissertation bedingt: Wie der Titel verrät, werden in dieser Arbeit sowohl Konzepte als auch die meinerseits erhaltenen Ergebnisse zur kernspinselektiven Quantendynamik nicht-linearer Moleküle präsentiert und diskutiert. Dies erfordert die Kenntnis zweier Themenfelder: Um ihre Eigenschaften überhaupt beschreiben zu können, müssen die Kernspinisomere eines Moleküls zuerst identifiziert werden. Die Methoden hierfür hält die Theoretische Spektroskopie bereit. Zur Beschreibung der Quantendynamik von Kernspinisomeren ist hingegen die Anwendung der Formalismen der zeitabhängigen Quantentheorie notwendig. Wenngleich beide Themen in das große Feld der Quantentheorie fallen, so sind sie doch in ihrer Arbeitsweise grundverschiedenen; die Zahl ihrer Berührungspunkte ist bislang gering. Etwas, das beide Themenfelder indes ge-

1) Vgl. §7, Absatz 1 der Promotionsordnung des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin. Siehe dazu (<http://www.bcp.fu-berlin.de/service/ordnungen-gesetze/promotionsordnung.html>) – Zugriff am 30. März 2012.

mein haben, ist ihre Exklusivität: ihre *scientific communities* sind relativ klein. Man kann kaum damit rechnen, dass eine Vielzahl der Akteur_innen der molekularen Wissenschaften rasch durchschaut, wovon hier die Rede ist. Ihnen den Zugang zu den Ergebnissen dieser Arbeit zu erleichtern, war eines meiner Anliegen bei der großzügigen Aufarbeitung und Einbettung der zugrunde liegenden theoretischen Konzepte.

Leider ist es gar so nicht einfach, möglichst vielen ein komplexes Thema nachvollziehbar zu machen. Denn dass alles relativ ist, weiß man auch in der Sozialpsychologie: *shifting baselines* – die Maßstäbe, anhand derer man Dinge als *normal* beurteilt, verschieben sich unbemerkt – gilt dort als wichtiges Prinzip. Man vergisst eben recht schnell, wie es eigentlich war, sich Konzepte und Methoden anzueignen und zu verstehen, die man später regelmäßig ver- und anwendet. Der Zeitpunkt und die Bedingungen, unter denen man etwas wirklich begriffen hat, sind einem nur selten bewusst und die Mühsamkeit der Aneignung schnell vergessen. Selbst ein_e Betreuer_in kann hier nur schwer helfen: Durch die regelmäßigen Diskussionen mit ihren_seinen Mitarbeiter_innen ist auch sie_er den Umgang mit den für die Arbeit ihrer_seiner Doktorand_innen relevanten Konzepte gewohnt. Als Ausweg aus diesem Dilemma erschien mir eine ausführliche Darstellung aller Methoden, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommen, als notwendig, auch wenn dies vielleicht erfahrene Wissenschaftler_innen rätselnd zurück lässt, warum etwas »allgemein Bekanntes« hier derart umfassend beschrieben wird. Gewiss, auch die ausführlichste Darstellung kann nicht allen eventuell auftretenden Schwierigkeiten beim Verstehen wissenschaftlicher Zusammenhänge vorbeugen. Zu unterschiedlich sind die individuellen Ausgangspunkte jedes Einzelnen, zu divers die Mechanismen, die sein Lernen bestimmen. Voraussetzungslos ist deshalb das Verständnis auch dieser Arbeit nicht: Die Grundlinie, die hier gezogen wird, sind Kenntnisse der Theoretischen Chemie auf dem Niveau eines Bachelorstudiums. So werden grundlegende Prinzipien der Quantentheorie nicht mehr begründet, sondern lediglich referiert; Inhalte der höheren Mathematik – das heißt Grundzüge der linearen Algebra, der Theorie von Differentialgleichungen und der Analysis einer und mehrerer Veränderlicher – werden als bekannt vorausgesetzt. Die Zusammenfassung der darüber hinaus gehenden Grundlagen ist sicher nicht vollständig und erhebt auch nicht den Anspruch, Lehrbücher ersetzen zu können. Sie soll das bieten, was sie ist: eine Möglichkeit, die Ergebnisse dieser Arbeit zu verstehen.

Mit der Struktur der Arbeit sind jedoch auch einige Probleme verbunden. An einigen Stellen ist es schwierig, Bekanntes von meinen neuen Forschungsergebnissen genau zu unterscheiden. Um dies zu erleichtern, werden zu Beginn einzelner Abschnitte kurz deren wichtigsten Inhalte zusammengefasst, mit dem Vermerk, welche davon neu und welche bereits an anderer Stelle dokumentiert sind. Sie sind durch grüne Balken hervorgehoben. Am Ende eines Abschnittes oder Kapitels werden die wesentlichen Inhalte beziehungsweise Ergebnisse des jeweiligen Abschnittes oder Kapitels zusammengefasst. Diese Zusammenfassungen sind durch orange-farbene Balken hervorgehoben. Sofern es möglich war, wurde der Nennung von Büchern als Literaturnachweis Vorrang vor Fachzeitschriften gewährt, da Bücher in der Regel leichter zugänglich sind. Auf Herleitungen von bekannten Grundgleichungen wird konsequent verzichtet – wer daran interessiert ist, wird in den zitierten Büchern und Artikeln fündig. Grundlegende Konzepte werden an einfachen Beispielen in Fenstern des Titels »Beispiel« erläutert; Formeln, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurden oder für die speziell untersuchten Systeme wesentlich sind, werden in den Fenstern »Details« hergeleitet.

Auch wenn die hier skizzierte Ausführlichkeit nicht jedem gefallen wird: Die Arbeit soll für möglichst viele nachvollziehbar sein, trotz des zweifellos sehr abstrakten Themas. Ich hoffe, das ist gelungen.

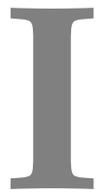
Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Simulation und Kontrolle der Wellenpaketdynamik von Kernspinoisomeren mehratomiger Moleküle nach der Wechselwirkung mit statischen und zeitabhängigen Magnetfeldern beziehungsweise mit nicht-resonanten Laserpulsen moderater Feldstärke. Dabei wird im Speziellen die Anregung interner Rotationen und die Ausrichtung von Molekülen durch Manipulation ihrer Rotations- beziehungsweise Rotations-Torsions-Freiheitsgrade untersucht. In einer ausführlichen Einführung werden dazu im ersten Teil dieser Arbeit die theoretischen Methoden zur Identifikation von Kernspinoisomeren und die Beschreibung ihrer Quantendynamik diskutiert. Insbesondere wird die Molekülsymmetriegruppe und das Symmetrisierungspostulat im Detail besprochen, anhand einiger Beispiele illustriert und um den Aspekt der Identifikation von Kernspinoisomeren in externen Feldern erweitert. Im zweiten Teil der Dissertation wird zum einen am Beispiel des Nitromethans demonstriert, dass es mit Hilfe magnetischer Felder bei Berücksichtigung der dipolaren Kopplung möglich ist, unterschiedliche Kernspinoisomere einer methyllhaltigen chemischen Verbindung zu Rotationen mit entgegengesetztem Drehsinn anzuregen. Andererseits wird herausgearbeitet, dass auch hinsichtlich ihrer Ausrichtung verschiedene Kernspinoisomere ein unterschiedliches Verhalten zeigen, wie hier anhand der Kernspinoisomere des starren symmetrischen Kreisels Propadien und des starren asymmetrischen Kreisels Ethen und strukturverwandter Verbindungen illustriert wird. Für bestimmte Paare von Kernspinoisomeren wird klar: Zeigt das eine Isomer Ausrichtung, zeigt das entsprechende Partner-Isomer Anti-Ausrichtung. Ein weiteres Ergebnis ist, dass sich je nach gewählter Pulsstärke nicht alle Isomere einer Verbindung mit gleicher Effizienz ausrichten lassen. Die Untersuchungen der Kernspineselektivität im Ausrichtungsverhalten von Molekülen sind nicht nur auf starre Moleküle beschränkt: Für Dibortetrafluorid, ein nicht-starres Molekül mit beobachtbarer Torsion im elektronischen Grundzustand, wird illustriert, dass sich Kernspinoisomere einer Verbindung neben ihrer Rotationsdynamik auch in ihrer Torsionsdynamik unterscheiden – verschiedene Kernspinoisomere haben nach der Wechselwirkung mit einem nicht-resonanten Laserpuls zu bestimmten Zeitpunkten eine unterschiedliche Molekülstruktur. Als eine mögliche Anwendung zur Nutzung der Kernspineselektivität der Quantendynamik von Molekülen nach Wechselwirkung mit nicht-resonanten Laserpulsen wird gezeigt, dass es mit Hilfe zweier zeitlich versetzter Laserpulse gelingt, die Kernspinoisomere des Dibortetrafluorids in unterschiedlicher Weise zu gerichte-

ten Bewegungen anzuregen. Als zweite Anwendung wird die Trennung von Isotopomeren besprochen. Die Arbeit schließt mit einer Diskussion der verwendeten Modelle und einem knappen Ausblick, wie sich die hier erhaltenen Erkenntnisse nutzen lassen, um verschiedene Kernspinisomere voneinander zu trennen.

Abstract

In this thesis the wave packet dynamics of nuclear spin isomers of polyatomic molecules after interaction with static and time-dependent magnetic fields and moderate intense non-resonant laser pulses is investigated. In particular, the process of inducing (internal) molecular rotation as well as alignment of molecules by manipulating their rotational or rotational-torsional degrees of freedom is studied. In the first part of the thesis all theoretical concepts for identifying nuclear spin isomers and for describing their quantum dynamics will be discussed. Especially the symmetrization postulate and the molecular symmetry group will be introduced and illustrated for some examples of molecules. These concepts will be extended to the case of identifying nuclear spin isomers in the presence of an external field. In the second part it is shown for nitromethane that magnetic fields are able to induce unidirectional rotations in opposite directions for different nuclear spin isomers of molecules containing methyl groups if the dipolar interaction is included. Additionally, it is demonstrated that different nuclear spin isomers of a chemical compound may show different alignment after the interaction with a moderate intense laser pulse. As shown for the rigid symmetric top propadiene and the rigid asymmetric tops ethene and analogues, distinct pairs of nuclear spin isomers show at certain points in time a complementary behavior: while one isomer is showing alignment the partner isomer is showing anti-alignment. Moreover, it is illustrated that not every nuclear spin isomer can be aligned equally efficient. The alignment of non-rigid molecules is considered as well. As an example for a molecule with feasible torsion in the electronic ground state, the alignment of diboron tetrafluoride is investigated. It becomes apparent that not only rotational but also the torsional dynamics of the molecules is nuclear spin selective; different nuclear spin isomers have at distinct points in time a complementary molecular structure. As an application of nuclear spin selective quantum dynamics, the possibility is explored how two laser pulses can be used for exciting directed motions differently for different nuclear spin isomers. Likewise, the separation of isotopomers is discussed. The thesis closes with a discussion of the models used here and an outlook on how the obtained results may be used to separate nuclear spin isomers.



Kernspinisomere von Molekülen

»Wir haben uns Versuche in den Kopf gesetzt, die experimentell zeigen sollen, dass der gewöhnliche Wasserstoff ... ein Gemisch ist, was einige Theoretiker behaupten. Ist das nicht sehr interessant? Wenn es geht, sind wir fein heraus, denn es wird sicher ein paar Leute geben, die das interessant finden. Aber fürs erste geht es überhaupt nicht, und mir sind bei der vielen vergeblichen Plackerei schon die Hälfte der Haare ausgefallen.«

Karl Friedrich Bonhoeffer

1

Kernspinselektive Quantendynamik?

1.1 Aus gutem Grund... Keine zwei Elektronen in einem Atom oder Molekül dürfen sich im gleichen Zustand befinden, so eine Formulierung des berühmten Pauli-Prinzips, das ein jeder Chemiker seit seinem ersten Semester kennt. Es ist jenes Prinzip, mit dessen Hilfe sich nicht nur die Systematik des Periodensystems verstehen lässt. Ebenso unverzichtbar ist es, möchte man einen Einblick in die elektronische Struktur von Molekülen erlangen, oder die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern erklären.¹⁾ Doch so prominent es auch sein mag, das Pauli-Prinzip ist nur ein Spezialfall eines noch allgemeineren physikalischen Grundsatzes. Dieses Theorem, das unter vielen Bezeichnungen geführt wird und in dieser Arbeit den Namen Symmetrisierungspostulat²⁾ tragen soll, besagt: Vertauscht man ein Paar identischer Fermionen in einem System, so muss dessen Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln; vertauscht man ein Paar identischer Bosonen, bleibt das Vorzeichen der Wellenfunktion des Systems erhalten.³⁾ Atome, Moleküle, Wellenfunktionen, Fermionen, Bosonen – sie alle sind Gegenstand der Quantentheorie. Dort sind Wellenfunktionen mathematische Funktionen, mit Hilfe derer sich der Zustand des betrachteten Quantensystems oder seiner Bestandteile eindeutig charakterisieren lässt; sind Atome und Moleküle Beispiele für eben jene Quantensysteme; und sind Fermionen beziehungsweise Bosonen Bezeichnungen für Quantenteilchen, die durch eine halb- beziehungsweise ganzzahlige Spinquantenzahl charakterisiert werden. Quantenobjekte sind genau dann identisch, wenn sie in all ihren intrinsischen Eigenschaften, wie Masse, Ladung oder Spin, übereinstimmen. Ein Beispiel für identische Fermionen sind Elektronen; Wellenfunktionen für mindestens zwei von ihnen müssen unter paarweiser Vertauschung laut Symmetrisierungspostulat ihr Vorzeichen wechseln. Als Kon-

1) Eine detaillierte Erläuterung des allen genannten Phänomenen zugrunde liegenden Aufbauprinzips, das sich als Konsequenz des Pauli-Prinzips verstehen lässt, ist zum Beispiel in Levine (2000: Kapitel 11) zu finden. Die Anwendung des Aufbauprinzips zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern wird zum Beispiel in Kittel (2006: Kapitel 11) diskutiert.

2) So nennt es auch Bunker/Jensen (2009) oder Messiah (1990: Kapitel 14). Andere geläufige Bezeichnungen sind: Antisymmetrie-Prinzip, Theorem von Spin und Statistik und verallgemeinertes Pauli-Prinzip.

3) Siehe dazu zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 1). Eine detaillierte Diskussion wird in Kapitel 4, Abschnitt 1 gegeben.

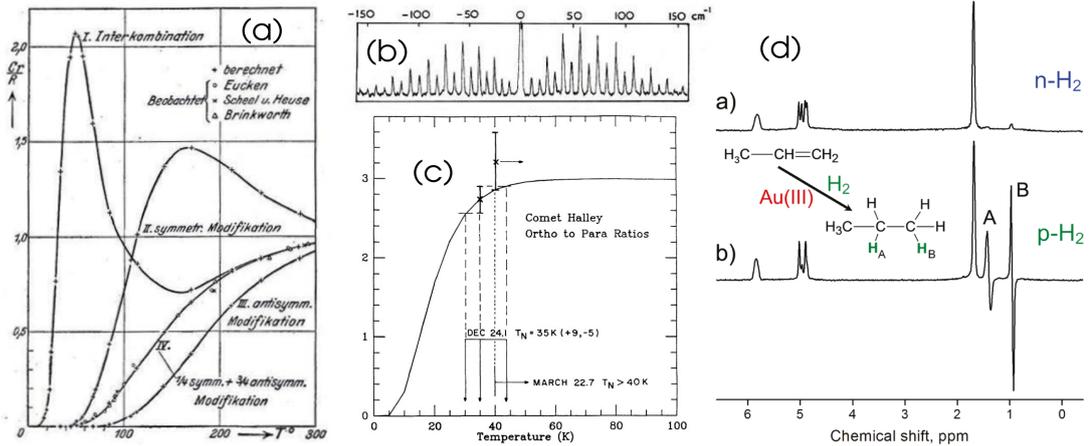


Abbildung 1.1

Einige ausgewählte Eigenschaften und Anwendungen der Kernspinisomere von Molekülen: (a) die unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten am Beispiel der Kernspinisomere molekularen Wasserstoffs; (b) die Linienalternationen im Rotations-Raman-Spektrum von molekularem Stickstoff; (c) das Verhältnis von Ortho- und Parawasser im Halley'schen Kometen als Funktion der Temperatur; (d) das Kernresonanzsignal bei Verwendung von normalem Wasserstoff ($n-H_2$) und Parawasserstoff ($p-H_2$) zur Aufklärung der Hydrierung von Propen mit Hilfe eines Gold(III)-Komplexes.⁷⁾

sequenz dieser Antisymmetrie können keine zwei Elektronen eines Atoms- beziehungsweise Moleküls durch dieselbe Wellenfunktion beschrieben werden und müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Wenn also diese Tatsache für Elektronen in Atomen und Molekülen solch weitreichende Folgen hat – die Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems, das die Grundlage der gesamten Chemie bildet, darf man ohne Übertreibung dazu zählen –, warum dann nicht auch für solche Moleküle, die mindestens zwei identische Kerne aufweisen? Und weil es so viele unterschiedliche Sorten von Atomkernen gibt – fermionische *und* bosonische –, sollten sich nicht noch weitaus mehr Konsequenzen aus diesem Prinzip ergeben?

Die Antwort auf die erste Frage kennt man längst; sie steht in fast jedem Buch zur Statistischen Mechanik von Molekülen⁴⁾: Als direkte Folge des Symmetrisierungspostulats existieren Moleküle mit identischen Kernen in Form von Kernspinisomeren⁵⁾. Es sind ihre unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften, wie verschiedene Siede- und Schmelzpunkte oder Verdampfungswärmen⁶⁾, die es durchaus legitimieren, sie als verschiedene Modifikationen derselben chemischen Verbindung zu bezeichnen. Hat man sie nicht durch spezielle Methoden voneinander getrennt, liegen Kernspinisomere stets in Form eines Gemisches vor, in dem die Häufigkeit eines bestimmten Kernspinisomers durch statistische Faktoren, wie die Temperatur, bestimmt wird. Einige ihrer Eigenschaften und Anwendungen – ausgenommen die weiter unten erläuterten Unterschiede hinsichtlich ihrer Quantendynamik – sind in Abbildung (1.1) illustriert:

4) So zum Beispiel in Göpel/Wiemhöfer (2000: Kapitel 4, Abschnitt 4) oder Hill (1986: Kapitel 22, Abschnitt 8).

5) Eine einheitliche Sprachregelung konnte ich bisher nicht ausmachen. In dieser Arbeit werden neben »Kernspinisomer« die Begriffe »Kernspinmodifikation« oder »Kernspinspezies« verwendet. Eine mathematische Definition auf Grundlage der Darstellungstheorie von Gruppen ist möglich und wird in Kapitel 4 gegeben.

6) Siehe dazu Bunker/Jensen (2009) und die dort zitierte Literatur.

7) Alle Abbildungen sind Originalarbeiten entnommen: (a) aus Bonhoeffer/Harteck (1929); (b) aus Kroto (2003: S. 111); (c) aus Mumma/Weaver/Larson (1987); (d) aus Kovtunov/Zhivonitko/Corma/Koptyug (2010).

- ▶ In Bild (a) ist die molare Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für die beiden Kernspinisomere des molekularen Wasserstoffs, Parawasserstoff (»symmetrische Modifikation«) und Orthowasserstoff (»antisymmetrische Modifikation«), gezeigt. Man kann sehen, dass beide Kernspinisomere deutlich voneinander verschiedene Temperaturabhängigkeiten in ihrer molekularen Wärmekapazität zeigen, die sich beide wiederum von der Temperaturabhängigkeit des statistischen Gemisches (»Interkombination«) unterscheiden. Das ebenfalls temperaturabhängige Verhältnis von Ortho- zu Parawasserstoff in einem Gemisch, kann durch Kühlung bei gleichzeitigem Einsatz von Katalysatoren zugunsten des Parawasserstoffs verschoben werden. Dies spielt bei der technischen Herstellung von Wasserstoff eine große Rolle.⁸⁾
- ▶ Bild (b) illustriert die unterschiedlichen Linienintensitäten des Ortho- und Parastickstoffs in einem Rotations-Raman-Spektrum. Solche Linienalternationen können grundsätzlich bei jedem Molekül mit mindestens zwei Kernspisomeren auftreten und sind Ergebnis der unterschiedlichen statistischen Gewichte der Rotationszustände verschiedener Kernspispezies.⁹⁾ Wie schon die molare Wärmekapazität sind auch diese Intensitätsunterschiede temperaturabhängig.
- ▶ Dass das Verhältnis verschiedener Kernspinisomere in einem statistischen Gemisch von der Temperatur abhängt, hat man sich auch schon zur Temperaturbestimmung von Kometenkernen zunutze gemacht. So geschehen für den Halleyschen Kometen, dessen Temperatur aus dem Verhältnis von Ortho- zu Parawasser als Funktion der Temperatur, gezeigt in Abbildung (c), abgeleitet wurde.¹⁰⁾
- ▶ Auch in der Chemie finden Kernspinisomere Anwendung: Es ist bekannt, dass die Verwendung von reinem Parawasserstoff zu einer Verstärkung von Kernresonanzsignalen um das 10^4 bis 10^5 -fache führt, so wie in Abbildung (d) angedeutet.¹¹⁾ Die Entdeckung dieses Effektes zog die Entwicklung der Methode der Parawasserstoff-induzierten Polarisation nach sich, die unter anderem zur Aufklärung der Regio- und Enantioselektivität von Katalysatoren, zur Charakterisierung von organometallischen Dihydriden oder als Test auf die Reversibilität von Hydrierungen verwendet wird.¹²⁾ Diese bemerkenswerte Eigenschaft des Parawasserstoffs wird zudem bei bildgebenden Verfahren in der Medizin genutzt.¹³⁾

Es ist erstaunlich: Obwohl die Kernspinisomere des molekularen Wasserstoffs eine Fülle interessanter Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten bieten, wurde der Möglichkeit, vielfältige Einsichten aus der Untersuchung der Eigenschaften von Kernspisomeren mehratomiger Moleküle zu gewinnen, bislang wenig Beachtung geschenkt. Nur für wenige Ausnahmen – hierunter fallen Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Ethen, Formaldehyd, Wasser und Ammoniak¹⁴⁾ – sind die unterschiedlichen Eigenschaften von Kernspisomeren zum Teil untersucht und nutzbar gemacht worden. Wie facettenreich könnten die Eigenschaften der

8) Siehe dazu (<http://www.mpibpc.mpg.de/kfb/home/Berlin/para-Wasserstoff/index.html>) – Zugriff am 21. April 2012.

9) Vergleiche dazu Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 4).

10) Vergleiche zum Beispiel Mumma/Weaver/Larson (1987).

11) In der Arbeit von Kovtunov/Zhivonitko/Corma/Koptyug (2010), dem dieses Bild entstammt, wurde die Hydrierung von Propen und Propin mit Hilfe eines Gold(III)-Komplexes untersucht.

12) Im Detail nachzulesen in Natterer/Bargon (1997), Duckett/Sleigh (1999) oder Duckett/Wood (2008) sowie der dort zitierten Literatur.

13) Siehe dazu zum Beispiel Golman/Axelsson/Jóhannesson/Mansson/Olofsson/Petersson (2001).

14) Diese Liste entspricht dem gegenwärtigen Kenntnisstand und wurde der Publikation Bunker/Jensen (2009) entnommen. Dort finden zu finden ist auch eine Liste von Originalzitationen.

Kernspinisomere anderer Moleküle sein, insbesondere von solchen mit mehr als zwei identischen Kernen? Es ist nicht abwegig zu behaupten, dass die Antworten, die man auf diese Frage findet, zu einem besseren Verständnis für die Bedeutung quantenmechanischer Prinzipien – zu denen das Symmetrisierungspostulat zweifellos zählt – in molekularen Wissenschaften beitragen könnten. Wodurch sich Kernspinisomere auf mikroskopischer Ebene unterscheiden und wie dies mit dem Symmetrisierungspostulat zusammenhängt, lässt sich vielleicht am einfachsten anhand des Ortho- und Parawasserstoffs illustrieren. Dies geschieht im nächsten Abschnitt.

1.2 Ortho- und Parawasserstoff Der Spin ist eines der bedeutendsten Konstrukte der Quantenmechanik, dessen Entdeckung sicher wesentlich dazu beigetragen hat, dass sich die Quantentheorie als physikalische Theorie überhaupt durchsetzen konnte. Seine Geschichte, vielleicht am schönsten erzählt von Sin-itiro Tomonaga in »The story of spin«¹⁵⁾, ist mit zahlreichen weiteren Beobachtungen verknüpft, sei es die Existenz des Neutrons, die Gründe für die Stabilität von Atomkernen, und – natürlich! – die Kernspinisomere von Molekülen. Gaben zunächst ihre Linienalternationen in Spektren und das anomale Verhalten ihrer spezifischen Wärme den Wissenschaftlern der frühen zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts Rätsel auf, waren es schließlich Heisenberg und Hund, die unabhängig voneinander die entscheidende Idee zur Aufklärung dieser Eigenheiten lieferten. Sie kamen zu dem Schluss, dass es nur bestimmte Kombinationen aus Eigenfunktionen für Rotation und Kernspin für zweiatomige homonukleare Moleküle geben darf – und legten damit den Grundstein für das später aus dieser und anderen Erkenntnissen abgeleitete Symmetrisierungspostulat.¹⁶⁾ Zu illustrieren, auf welche Weise sich Kernspinisomere von zweiatomigen Molekülen auf Grundlage dieses Postulats identifizieren lassen, ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Das Konzept des Kernspinisomers wird am Beispiel zweiatomiger Moleküle eingeführt. Zu diesem Zweck werden das Rotationsspektrum und die Rotationseigenfunktionen eines linearen Moleküls diskutiert, und die Gesamtspinzustände von zwei Spin-1/2-Teilchen besprochen. Es wird herausgearbeitet, dass unterschiedliche Kernspinisomere linearer Moleküle anhand unterschiedlicher Kombinationen aus Rotations- und Kernspinfunktionen identifiziert werden können. Alles Genannte ist bekannt und kann in der zitierten Literatur nachgelesen werden.¹⁷⁾

Zweiatomige homonukleare Moleküle, wie zum Beispiel das in Abbildung 1.2 skizzierte Wasserstoffmolekül H_2 , bestehen aus zwei identischen Kernen. Im Falle des H_2 werden beide Kerne durch die Spinquantenzahlen $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = 1/2$ charakterisiert; sie sind Fermionen. Laut Symmetrisierungspostulat muss die Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls das Vorzeichen unter ihrer Vertauschung wechseln, also

$$\Phi^{\text{Mol}}(\mathbf{R}_1, \Sigma_1, \mathbf{R}_2, \Sigma_2) = -\Phi^{\text{Mol}}(\mathbf{R}_2, \Sigma_2, \mathbf{R}_1, \Sigma_1), \quad (1.1)$$

wobei \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 die Orts- und Σ_1 und Σ_2 die Spinkoordinaten der Kerne 1 und 2 aus Abbildung 1.2 bezeichnen.¹⁸⁾ Beschränkt man sich auf den elektronischen Grundzustand, so kann

15) Vergleiche Tomonaga (1997).

16) Vergleiche dazu Heisenberg (1927) und Hund (1927). Die Postulierung des Kernspins geht allerdings weder auf Hund noch auf Heisenberg zurück. Pauli war es, der dies zur Deutung von Hyperfeinaufspaltungen in Spektren von Atomen tat. Siehe auch Tomonaga (1997: Vorlesung 4).

17) Die hier dargestellte Argumentation kann zum Beispiel in Göpel/Wiemhöfer (2000: Kapitel 4, Abschnitt 4) oder Hill (1986: Kapitel 22, Abschnitt 8). Besonders schön ist Tomonaga (1997: Vorlesung 4).

18) Die molekulare Wellenfunktion hängt zudem noch von den Koordinaten der Elektronen des Moleküls ab, die jedoch für die Argumentation irrelevant sind und deshalb nicht angegeben werden. Wie die Spinquantenzahlen \mathcal{I}_i mit den Spinkoordinaten Σ_i zusammenhängen, wird in Kapitel 2, Abschnitt 4 erläutert.

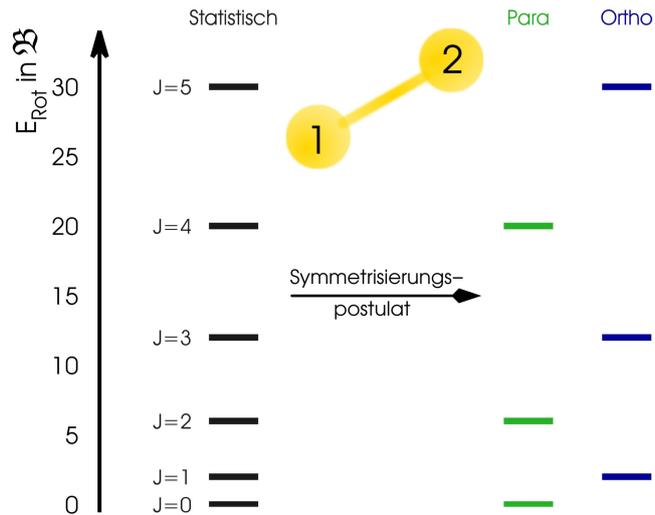


Abbildung 1.2

Das Rotationspektrum von molekularem Wasserstoff H_2 in Einheiten der Rotationskonstante \mathfrak{B} ohne (links) und mit (rechts) Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats. Die Energien des Paraisomers sind grün, die des Orthoisomers blau dargestellt.

die molekulare Wellenfunktion Φ^{Mol} in guter Näherung als das Produkt ¹⁹⁾

$$\Phi^{\text{Mol}} = \Phi^{\text{Trans}} \cdot \Phi^{\text{El}} \cdot \Phi^{\text{Vib}} \cdot \Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{KS}} \quad (1.2)$$

geschrieben werden; Φ^{Trans} bezeichnet hier die Wellenfunktion für die Translationen, Φ^{El} die elektronische Wellenfunktion für den elektronischen Grundzustand, Φ^{Vib} die Wellenfunktion für die Schwingungen der Kerne, Φ^{Rot} die Wellenfunktion für die Rotation der Kerne und Φ^{KS} die Wellenfunktion für die Kernspins. Es lässt sich zeigen, dass das Vorzeichen der Wellenfunktionen für Elektronen (für den hier betrachteten elektronischen Grundzustand), Translationen und Schwingungen unter der Vertauschung der beiden Kerne 1 und 2 erhalten bleibt, so dass nur das Verhalten des Produktes $\Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{KS}}$ auf ein Vorzeichenwechsel unter dieser Vertauschung untersucht werden muss. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, bei denen Φ^{Mol} das Vorzeichen wechselt: Φ^{Rot} geht in $-1 \cdot \Phi^{\text{Rot}}$ über und Φ^{KS} bleibt durch die Vertauschung unverändert oder umgekehrt. Doch wann tritt welcher Fall ein?

Wasserstoff H_2 ist ein lineares Molekül. Als ein Solches kann es nach den Gesetzen der Quantenmechanik die Rotationsenergien

$$E_J = \mathfrak{B} J(J+1) \quad \text{mit} \quad J = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (1.3)$$

annehmen; neben der Rotationskonstante \mathfrak{B} , die für jedes lineare Molekül verschieden ist, werden sie durch eine Rotationsquantenzahl J bestimmt. Ein Energieniveauschema des Rotationspektrums aus Gleichung (1.3) ist ohne Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats auf der linken Seite von Abbildung 1.2 zu sehen. Für die zugehörigen Rotationseigenfunktionen $\Phi_{J,m_j}^{\text{Rot}}$, die durch zwei Quantenzahlen bestimmt sind, deren Bedeutung später noch im Detail diskutiert wird, lässt sich zeigen, dass

$$\Phi_{J,m_j}^{\text{Rot}}(\mathbf{R}_1, \Sigma_1, \mathbf{R}_2, \Sigma_2) = (-1)^J \cdot \Phi_{J,m_j}^{\text{Rot}}(\mathbf{R}_2, \Sigma_2, \mathbf{R}_1, \Sigma_1). \quad (1.4)$$

Die Rotationswellenfunktionen sind also ungerade und wechseln unter der Vertauschung von Kern 1 und 2 das Vorzeichen, wenn die Rotationsquantenzahl J ungerade ist; für gerade J

19) Diese Näherung beruht auf der Annahme, die Born-Oppenheimer-Näherung sei gültig und die Kernwellenfunktionen ließen sich als Produkt aus Schwingungs- und Rotationswellenfunktionen schreiben. Vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 3. Sollten sie nicht Teil der Argumentation sein, werden die Koordinatenabhängigkeiten von Funktionen im Folgenden nicht explizit angegeben.

hingegen sind sie unter dieser Vertauschung gerade und ihr Vorzeichen bleibt erhalten.

Entscheidend für das Verhalten der Kernspinwellenfunktionen $\Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}^{\text{KS}}$ ist dagegen die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gesamtspinquantenzahl \mathcal{I} . Für ein Molekül mit zwei identischen Kernspins von $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = 1/2$ kann dieser die Werte $\mathcal{I} = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2 = 1$ oder $\mathcal{I} = \mathcal{I}_1 - \mathcal{I}_2 = 0$ annehmen. Zum Wert $\mathcal{I} = 1$ gehören die drei Kernspinzustände

$$\Phi_{1, m_{\mathcal{I}}}^{\text{KS}} = \begin{cases} \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_1) & m_{\mathcal{I}} = 1 \\ 1/\sqrt{2}(\alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) + \beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)) & m_{\mathcal{I}} = 0 \\ \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) & m_{\mathcal{I}} = -1 \end{cases} ; \quad (1.5)$$

sie unterscheiden sich im Wert ihrer Kernspinprojektionsquantenzahl $m_{\mathcal{I}}$. Vertauscht man die Kernspinkoordinaten Σ_1 und Σ_2 in Gleichung (1.5), so ändern sich die dort angegebenen Funktionen nicht; sie sind symmetrisch unter der Vertauschung beider Kerne. Zu $\mathcal{I} = 0$ gehört eine Kernspinfunktion

$$\Phi_{0,0}^{\text{KS}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) - \beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)) , \quad (1.6)$$

die hingegen unter dieser Vertauschung ihr Vorzeichen wechselt; sie ist antisymmetrisch.

Da das Symmetrisierungspostulat nur die Kombination einer geraden (ungeraden) Rotationsfunktion mit einer ungeraden (geraden) Kernspinfunktion gestattet, ergeben sich die beiden Kombinationen:

- ▶ Rotationswellenfunktionen zu geraden Rotationsquantenzahlen J gehören zu Kernspinfunktionen mit $\mathcal{I} = 0$. Dieses Kernspinisomer des Wasserstoffs bezeichnet man als Parawasserstoff. Sein Rotationsspektrum ist in grün in Abbildung 1.2 zu sehen.
- ▶ Rotationswellenfunktionen zu ungeraden Rotationsquantenzahlen J gehören zu Kernspinfunktionen mit $\mathcal{I} = 1$. Dieses Kernspinisomer des Wasserstoffs wird als Orthowasserstoff bezeichnet. Das Rotationsspektrum dieser Spezies ist in blau in Abbildung 1.2 zu sehen.

Das Besondere ist: diese beiden Kernspinisomere des Wasserstoffs unterscheiden sich wesentlich in ihren Rotationsenergien. Und obgleich die Form der Wellenfunktion in Gleichung (1.2), die die Unabhängigkeit der Kernspins von Bewegungen des Moleküls suggeriert, auch eine Näherung darstellt und beide Isomere durch sehr schwache, kernspinabhängige Wechselwirkungen ineinander überführt werden, können sie doch als stabile Spezies des Wasserstoffs angesehen werden. Selbst wenn man sie nicht von der Umgebung isoliert, sind die Kernspinisomere Wasserstoffs über Jahre hinweg stabil.²⁰⁾ Ihre unterschiedlichen Rotationsenergien sind es auch, die ihre unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften erklären.²¹⁾

Moleküle mit mindestens zwei identischen Kernen existieren als Konsequenz des Symmetrisierungspostulats in Form von Kernspinisomeren. Voneinander verschiedene Kernspinisomere linearer Moleküle sind durch unterschiedliche Kombinationen aus Rotations- und Kernspinfunktionen gekennzeichnet.

All dies ist wohlbekannt. Für mehratomige Moleküle, die mehr als zwei identische Kerne enthalten, ist die Bestimmung ihrer Kernspinisomere schon deutlich schwieriger. Ein Beispiel: Ethen $^{12}\text{C}_2\ ^1\text{H}_4$ besteht aus vier identischen Protonen ^1H und zwei identischen ^{12}C Nukliden.

20) Aus: Chapovsky/Hermans (1999). Die Problematik der Kernspinkonversion wird in Kapitel 4, Abschnitt 5 genauer besprochen.

21) Eine wesentliche Rolle spielt dabei noch die hier ignorierte Temperatur. Wie sich Moleküle im thermischen Gleichgewicht behandeln lassen, wird in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 5 besprochen; die Bedeutung der Temperatur für Kernspinisomere wird in Kapitel 4, Abschnitt 2 diskutiert.

Hier gibt es $4! \cdot 2! = 48$ Möglichkeiten die Kerne zu vertauschen, und doch liegt Ethen nur in vier verschiedenen Kernspinmodifikationen vor.²²⁾ Wie lässt sich das verstehen? Eine Antwort liefert Kapitel 4.

1.3 Kernspinselektive Quantendynamik! Quantendynamik – das ist die zeitabhängige Beschreibung quantenphysikalischer Phänomene, wie die reaktive Streuung von Molekülen, die Anregung von Molekülschwingungen durch Femtosekundenlaser oder die Photochemie.²³⁾ Dass das Symmetrisierungspostulat Konsequenzen auch für dieses Forschungsfeld hat, ist nicht unbekannt. Bereits vor etwas mehr als 30 Jahren leitete Quack eine Reihe von Auswahlregeln für die reaktive Streuung von Kernspinisomeren ab, die bis heute ihre Anwendung bei Untersuchungen zur Streuung von Molekülen finden.²⁴⁾

Jedoch geht es in dieser Arbeit nicht um Streuprozesse. Hier wird an einigen Beispielen untersucht, wie sich Moleküle, die sich zunächst in einem Eigenzustand befanden, nach der Wechselwirkung mit magnetischen oder elektromagnetischen Feldern verhalten. Gleichwohl die Manipulation von Molekülen insbesondere mit Hilfe von Laserfeldern seit nunmehr dreißig Jahren intensiv untersucht wird²⁵⁾, weiß man um die Folgen des Symmetrisierungspostulats für die Wellenpaketdynamik recht wenig. Völlig unwissend ist man aber auch hier nicht: Bekannt ist beispielsweise, dass voneinander verschiedene Kernspinisomere sich durch starke, nicht resonante Laserpulse unterschiedlich ausrichten lassen. Andererseits gibt es Fallbeispiele, bei denen Kernspinisomere nach einer photochemischen Anregung eine unterschiedliche Dynamik durch sogenannte konische Durchschneidungen zeigen. Beides weiß man noch nicht sehr lange: Die Untersuchung der Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten beziehungsweise in der Photodynamik von Molekülen ist Gegenstand aktueller Forschung. Beide Beispiele sollen deshalb im Folgenden etwas genauer erläutert werden.

Es wird illustriert, dass sich unterschiedliche Kernspinisomere hinsichtlich ihrer Wellenpaketdynamik nach der Wechselwirkung mit einem Laserpuls unterscheiden können. Als Beispiele werden die Wellenpaketdynamik der Kernspinisomere des Fulvens nach Photoanregung und die Ausrichtung von molekularem Stickstoff und von Wasser mit Hilfe von Laserpulsen besprochen. Beide Themen, die Quantendynamik von Photoprozessen und die Ausrichtung von Molekülen mit Hilfe von Laserpulsen, repräsentieren die gegenwärtigen Forschungsfelder im Rahmen derer die (etwaigen) Unterschiede der Quantendynamik von verschiedenen Kernspinisomeren untersucht werden.

§1: Kernspinselektive Quantendynamik nach Photoanregung Ein momentan äußerst aktives Forschungsfeld ist die Wellenpaketdynamik durch konische Durchschneidungen nach Photoanregung mit Hilfe eines Lasers.²⁶⁾ Wie Leibscher und Mitarbeiter zeigten, kann eine solche Art der Dynamik kernspinselektiv sein.²⁷⁾ Als Beispiel wurde die Photoanregung der Torsionsbewegung des Fulvens $C_5H_4CH_2$ auf Grundlage quantendynamischer Simulationen untersucht, vergleiche rechtes Bild in Abbildung 1.3. Quantenmechanisch können Photoanre-

22) Vergleiche zum Beispiel Sun/Takagi/Matsushima (2005) oder Hougen/Oka (2005). Ethen wird in Kapitel 4 und 7 noch eingehender besprochen.

23) Ein Überblick zu diesen Gebieten wird in Tannor (2007) gegeben. Vergleiche auch Kapitel 5.

24) Eine Ableitung dieser Auswahlregeln ist in Quack (1977) zu finden. Erst kürzlich fanden sie wieder Anwendung zur Aufklärung der reaktiven Streuung von H_3^+ an H_2 , vergleiche Hugo/Asvany/Schlemmer (2009).

25) Vergleiche dazu Kapitel 6.

26) Als Übersicht in Buchform: Domcke/Yarkony/Köppel (2004) und Domcke/Yarkony/Köppel (2011).

27) Vergleiche dazu Deeb/Leibscher/Manz/Muellern/Seideman (2007), Grohmann/Deeb/Leibscher (2007) und Belz/Grohmann/Leibscher (2009).

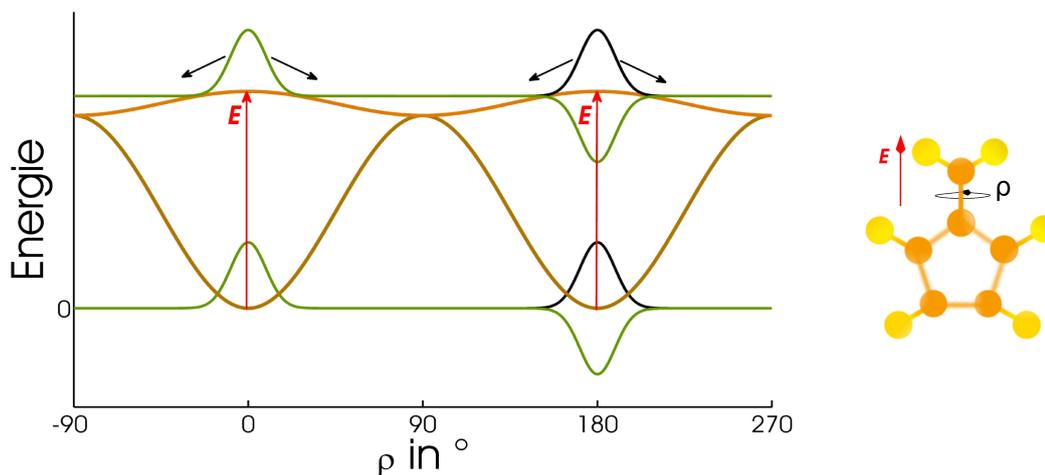


Abbildung 1.3

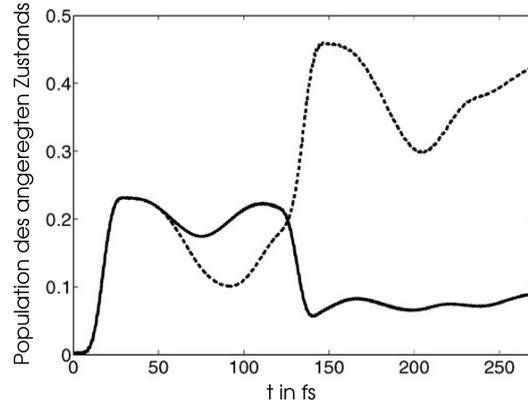
Schema zur Photoanregung von Fulven $C_5H_4CH_2$. Links ist ein Schnitt durch die Energiepotentialflächen E_0^{El} (braun) und E_1^{El} (orange) und entlang der Torsionskoordinate ρ gezeigt. Die Punkte $\rho = 90^\circ, 270^\circ$, an denen $E_0^{El} = E_1^{El}$, das heißt elektronische Entartung auftritt, entsprechen der gedrehten Konformation; dort beträgt der Winkel von einem Proton der CH_2 Gruppe zur Ringebene $\rho = 90^\circ$. Die grüne und die schwarze Kurve entsprechen dem niedrigsten geraden (schwarz) beziehungsweise ungeraden (grün) Torsionseigenzustand.

gungen von Molekülen mit Hilfe der Bewegung von Kernwellenpaketen auf Energiepotentialflächen, die die Abhängigkeit der Energie der Elektronen von der momentanen Kernlage des Moleküls wiedergeben, behandelt werden. Zur Beschreibung photochemischer Prozesse sind mindestens zwei solcher Flächen nötig. Beispielsweise wurde für Fulven im Rahmen eines einfachen Modells angenommen, dass dies die beiden Potentialflächen zur niedrigsten elektronischen Energie sind, die Energie E_0^{El} des elektronischen Grundzustands (braun im linken Bild von Abbildung 1.3) und die Energie E_1^{El} des ersten elektronisch angeregten Zustands (orange im linken Bild von Abbildung 1.3), beide als Funktion der Torsionskoordinate ρ . In den durchgeführten Simulationen ging man davon aus, dass die Moleküle sich zunächst in einem geraden (grün) beziehungsweise ungeraden (violett) Torsionseigenzustand befinden. Ähnlich den Rotationszuständen des Ortho- und Parawasserstoffs lassen sich diese beiden Zustände zwei verschiedenen Kernspinisomeren des Fulvens zuordnen, die im Folgenden ebenfalls Ortho und Para genannt werden.²⁸⁾ Bleiben die Moleküle in solchen Eigenzuständen, so findet keine Bewegung statt. Benutzt man jedoch einen Laserpuls E und regt die Moleküle vibronisch an, so wird ein gerades beziehungsweise ungerades Wellenpaket im elektronischen Zustand E_1^{El} erzeugt, das sich entlang der gesamten Fläche zu bewegen beginnt. Erreichen die beiden Pakete den Punkt $E_1^{El}(\rho = 90^\circ)$, an dem $E_0^{El} = E_1^{El}$ und eine konische Überschneidung zwischen beiden elektronischen Zuständen auftritt, so wird ein Teil der Wellenpakete in den elektronischen Grundzustand zurückgeführt. Dieser Transfer, den man auch strahlungslose Desaktivierung nennt, ist für beide Kernspinisomere unterschiedlich. Das Ausmaß dieser Desaktivierung kann mit Hilfe der Abnahme der Population des angeregten Zustands quantifiziert werden. Sie ist für Ortho- und Parafulven in Abbildung 1.4 zu sehen: Verhalten sich beide Isomere nach der Anregung durch den Laser anfangs noch gleich, zeigt nach 60 fs (1 fs sind 10^{-15} s) das Orthoisomer (gestrichelte Linie) eine stärkere Abnahme in der Population des angeregten Zustands als das Paraisomer (durchgezogene Linie). Man kann ebenfalls erkennen,

28) Wie es möglich ist, eine Ortho- und Paraspezies für Fulven zu definieren, wird im Anhang des Papiers Belz/Grohmann/Leibsch (2009) erklärt.

Abbildung 1.4

Graphische Darstellung der Population des elektronisch angeregten Zustands E_1^{El} für Orthofulven (gestrichelte Linie) und Parafulven (durchgezogene Linie) nach der Störung durch zwei Laserpulse als Funktion der Zeit t . Der erste Laserpuls wurde bei $t = 0$ fs eingesetzt, der zweite bei $t = 120$ fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).³¹⁾



dass der Einsatz eines zweiten Laserpulses – dort geschehen nach 120 fs – dazu führen kann, dass die Population des Orthoisomers verstärkt und die des Paraisomers reduziert wird. Somit eröffnet diese Art der Dynamik von Molekülen eine Möglichkeit, ihre Kernspinisomere mit Hilfe von Laserpulsen voneinander zu trennen.²⁹⁾ Dies wurde in späteren Arbeiten noch eingehender untersucht.³⁰⁾

§2: Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten von Molekülen Setzt man Moleküle eines Gasverbandes einem starken, nicht-resonanten Laserpuls von ungefähr hundert Femtosekunden Dauer aus, so ist es möglich, durch Anregung von Rotationswellenpaketen eine Ausrichtung der Moleküle zu erreichen.³²⁾ Der Grad dieser Ausrichtung kann mit Hilfe des Ausrichtungsfaktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ quantifiziert werden, wobei θ den Winkel der Molekülachse zur Richtung des eingestrahlten Lasers bezeichnet. Ist dieser Faktor identisch zu $1/3$, wie im thermischen Gleichgewicht, so ist die Orientierung der Moleküle des Gasverbandes vollkommen isotrop, das heißt, die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül unter einem bestimmten Winkel θ zu finden, ist für alle θ gleich; gilt $1/3 < \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle \leq 1$, spricht man von Ausrichtung und die Wahrscheinlichkeit, die Molekülachse parallel oder anti-parallel zur Feldachse vorzufinden, ist gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erhöht; ist $0 \leq \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle < 1/3$, so sagt man, es trete Anti-Ausrichtung auf, und meint, dass es wahrscheinlicher ist, die Molekülachse in der Ebene senkrecht zur Feldachse vorzufinden. Für die Ausrichtung von Molekülen mit Femtosekundenlaserpulsen – man spricht dann von nicht-adiabatischer Ausrichtung – ist dieser Faktor zeitabhängig.

Für Stickstoff N_2 ist ein solcher Ausrichtungsfaktor in Abbildung 1.5 als Funktion der Rekurrenzzeit T_{rev} ³³⁾ zu sehen. Gewöhnlich befindet sich bei Experimenten zur Ausrichtung das Gas vor der Wechselwirkung mit dem Laser im thermischen Gleichgewicht, in dem jedes

29) Siehe Belz/Grohmann/Leibschner (2009); Grohmann/Deeb/Leibschner (2007) für eine ausführliche Beschreibung und Diskussion.

30) Ausführlich zu dieser Thematik sind: Bredtmann (2009), Belz (2011) und Al-Jabour (2011).

31) Entnommen Grohmann/Deeb/Leibschner (2007). Den Ergebnissen dieser Arbeit, also auch der Berechnung in Abbildung 1.4 gezeigten Kurven, liegt ein zweidimensionales Modell zugrunde, das heißt, neben der Torsion wurde ein weiterer Kernfreiheitsgrad berücksichtigt.

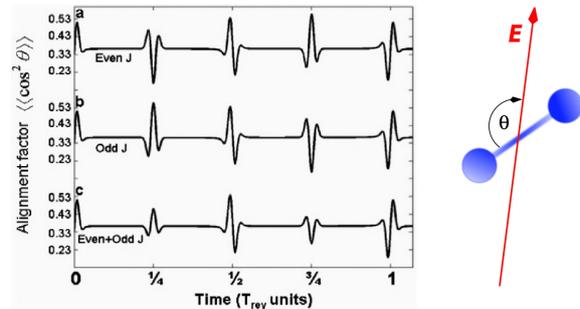
32) Eine Übersicht zur Methodik und Theorie der Ausrichtung von Molekülen wird in Kapitel 5 gegeben. Dort ist auch eine Vielzahl von Literaturweisen angegeben.

33) Zur Sprachregelung: Im Englischen wird dieses Zeit als »revival time« bezeichnet, deshalb die Abkürzung »rev«. In den Kapiteln 6 und 7 wird stattdessen die Abkürzung »Rek« für den deutschen Begriff Rekurrenzzeit verwendet.

34) Entnommen: Fleischer/Averbukh/Prior (2007).

Abbildung 1.5

Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ des molekularen Stickstoffs als Funktion der Zeit (hier als Vielfaches der Rekurrenzzeit T_{rev} angegeben) für: (a) das Paraisomer (gerade J -Werte); (b) das Orthoisomer (ungerade J Werte); (c) ein Gemisch Para : Ortho von 1 : 3. Die Ausgangstemperatur ist 300 K. Die Bedeutung des Winkels θ ist im rechten Bild gezeigt. ³⁴⁾

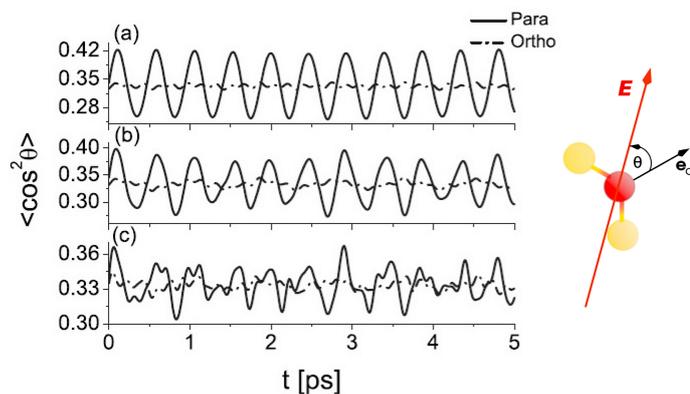


Kernspinisomer mit einer gewissen statistischen Häufigkeit vorkommt. Für ein statistisches Gemisch bei einer Ausgangstemperatur von 300 K ist die Zeitentwicklung des Ausrichtungsfaktors nach Anregung durch einen Laserpuls in Bild (c) in Abbildung 1.5 zu sehen. Wie man erkennen kann, ist der Ausrichtungsfaktor periodisch in der Rekurrenzzeit und zeigt zu den Zeitpunkten $k/4T_{\text{rev}}$, mit $k = 1, 2, \dots$, entweder eine deutliche Ausrichtung und/oder Anti-Ausrichtung an.

Auch diese Art der Quantendynamik ist kernspinselektiv. Wie in der Einleitung zu diesem Paragraphen erwähnt, entsteht die Ausrichtung von Molekülen durch die Erzeugung von Rotationswellenpaketen, das heißt durch Superpositionen von Rotationseigenfunktionen. Analog zu Wasserstoff lassen sich die Rotationseigenfunktionen von Stickstoff zwei Kernspinisomeren, Para- und Orthostickstoff, zuordnen, je nachdem ob die Rotationsquantenzahl J gerade oder ungerade ist. Abbildung 1.5 (a) und (b) zeigt nun, dass diese beiden Kernspinisomere zu bestimmten Zeitpunkten ein unterschiedliches Ausrichtungsverhalten haben: Zur Zeit $t = 1/4T_{\text{rev}}$, einer Viertelrekurrenz, zeigt beispielsweise das Orthoisomer eine klare Ausrichtung und das Paraisomer eine klare Anti-Ausrichtung; zur Zeit $t = 3/4T_{\text{rev}}$ wiederholt sich das Verhalten in vertauschten Rollen. ³⁵⁾

Abbildung 1.6

Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ als Funktion der Zeit t des Ortho- (gestrichelte Linie) und des Paraisomers (durchgezogene Linie) des Wassers nach Einwirkung von zwei Laserpulsen für (a) 10 K, (b) 30 K und (c) 70 K. ³⁶⁾



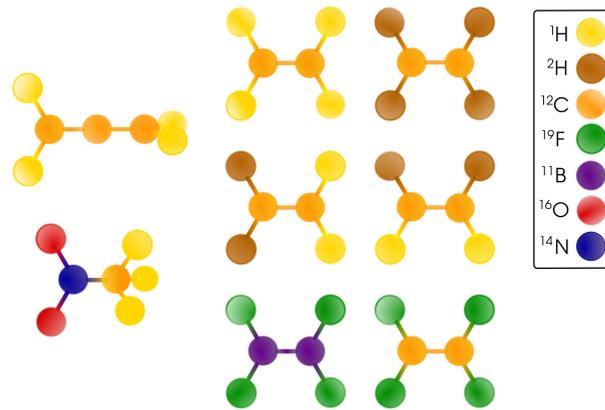
Dieses Verhalten findet man nicht nur bei Kernspinisomeren linearer Moleküle, wie man aus Simulationen zur Ausrichtung von Ortho- und Parawasser weiß. In den durchgeführten Untersuchungen fand man aber noch mehr heraus: Wie in Abbildung 1.6 zu sehen ist, lässt sich durch Einsatz von zwei zeitversetzten Pulsen erreichen, dass das Paraisomer Ausrichtung beziehungsweise Anti-Ausrichtung zeigt, während das Orthoisomer über die Dauer der Simu-

35) Für die Details dieser Untersuchung siehe Fleischer/Averbukh/Prior (2007) und ausführlich Fleischer/Averbukh/Prior (2008).

36) Aus: Gershnel/Averbukh (2008).

Abbildung 1.7

Graphische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle. Erste Spalte: Propadien (auch: Allen) und Nitromethan; zweite und dritte Spalte je erste und zweite Zeile von links nach rechts und von oben nach unten: Ethen in vier verschiedenen isotopomeren Formen; Spalte zwei und drei, Zeile drei: Dibortetrafluorid und Tetrafluorethen.



lation isotrop verteilt bleibt. Es ist also möglich, die Ausrichtung einzelner Kernspinisomere selektiv zu unterdrücken.³⁷⁾ Dies könnte analog zum Fall der vibronischen Anregung aus Paragraph 1 einen ersten Schritt in Richtung einer Trennung von Kernspinisomeren mit Hilfe von Laserpulsen bedeuten.

Voneinander verschiedene Kernspinisomere unterscheiden sich unter anderem hinsichtlich ihrer Wellenpaketdynamik: Sie zeigen nach einer Photoanregung eine unterschiedlich stark ausgeprägte strahlungslose Desaktivierung, und nach Wechselwirkung mit einem starken, nicht-resonanten Laserpuls ein unterschiedliches, und zum Teil gegensätzliches Ausrichtungsverhalten.

Welche Fragestellungen sich daraus für diese Arbeit ableiten und welche Methoden dafür verwendet werden, um diesen Fragen nachzugehen, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

1.4 Ziele und Aufbau dieser Arbeit

Diese Arbeit befasst sich mit der Quantendynamik der Kernspinisomere mehratomiger Moleküle, das heißt mit der Frage: Welchen Einfluss hat der Kernspin beziehungsweise die Symmetrie seiner Eigenfunktionen auf die Quantendynamik von Molekülen? Insbesondere wird untersucht, ob und wie sich die Quantendynamik der Kernspinisomere durch externe Felder selektiv kontrollieren lässt, auch unter dem Aspekt, neue Methoden zur Trennung verschiedener Kernspinisomere einer chemischer Verbindung zu entwickeln. Konkret wird diesen Fragestellungen anhand von Molekülen nachgegangen, die in Form von mehr als zwei Kernspinisomeren existieren. Dabei wird auch erforscht, wie sich die Wellenpaketdynamik der Kernspinisomere starrer und nicht-starrer Moleküle unterscheidet und welche Möglichkeiten zur Anwendung sich aus diesen etwaigen Unterschieden ergeben. Die ausgewählten Moleküle, deren kernspinselktive Wellenpaketdynamik Gegenstand dieser Arbeit ist, sind in Abbildung 1.7 zu sehen. Propadien, Ethen in all seinen dort gezeigten isotopologen Formen³⁸⁾ und Tetrafluorethen gehören zu den starren Molekülen, Nitromethan und Dibortetrafluorid zu den nicht-starren Molekülen. Während die erste Klasse von Molekülen keine beobachtbaren internen Bewegungen wie Torsionen oder Inversionen zeigen, lassen sich für die zweite Klasse Torsionen auch im elektronischen

37) Die hier skizzierten Ergebnisse werden ausführlich in Gershnel/Averbukh (2008) diskutiert.

38) Isotopologe sind Modifikationen derselben chemischen Verbindung, die sich in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden. Sie sind nicht zu verwechseln mit Isotopomeren von Molekülen: Zwei Isotopomere setzen sich aus der gleichen Anzahl zueinander isotoper Kerne zusammen, die jedoch in unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft sind. Zum Beispiel: (Z)-[1,2-²H₂]Ethen und [1,1-²H₂]Ethen sind zueinander isotopomer; beide sind isotopolog zu C₂H₄.

Grundzustand beobachten. Für beide Klassen wird der Einfluss des Kernspins auf ihre Quantendynamik nach Wechselwirkung mit magnetischen beziehungsweise Laserfeldern untersucht werden. Die Felder sind dabei so gewählt, dass sie die Rotationsdynamik oder/und die Torsionsdynamik des jeweiligen Moleküls manipulieren. Sämtliche Untersuchungen wurden in allen Fällen für den elektronischen Grundzustand der Moleküle durchgeführt.

Tabelle 1.1

Übersicht zu den relativen Häufigkeiten der Kerne und deren Spinquantenzahlen für die in Abbildung 1.7 gezeigten Moleküle. ³⁹⁾

Kern	¹ H	² H	¹¹ B	¹² C	¹⁵ N	¹⁶ O	¹⁹ F
rel. Häufigkeit	99.985%	0.015%	80.100%	98.890%	99.634%	99.762%	100%
Spinquantenzahl	1/2	1	3/2	0	1	0	1/2

Viele der Kerne der Moleküle aus Abbildung 1.7 existieren in Form von Isotopen ⁴⁰⁾, die sich häufig auch im Spin unterscheiden. Welchen Kernspin die in Abbildung 1.7 gezeigten Isotope aufweisen und mit welcher Häufigkeit sie im Vergleich zu den übrigen Isotopen auftreten, ist in Tabelle 1.1 zu sehen. Wie dort gezeigt, wurden für Propadien, Nitromethan, Dibortetrafluorid und Tetrafluorethen die häufigsten Modifikationen angenommen; die Häufigkeiten der Isotopologe Ethens sind umso geringer, je höher der Substitutionsgrad mit Deuterium ist.

Um ein detailliertes Verständnis der gewonnenen Ergebnisse zu ermöglichen, ist die Arbeit in zwei Teile aufgeteilt. Teil I widmet sich der Identifikation von Kernspinisomeren, Teil II der Möglichkeiten ihrer Manipulation durch externe Felder. Im ersten Teil der Arbeit wird unter anderem besprochen:

□ Kapitel 2: Moleküle als Quantenobjekte

Die grundlegenden Konzepte, die in dieser Arbeit verwendet werden, sind jene der nicht-relativistischen Quantenmechanik. Die Grundbegriffe und Grundgleichungen dieser physikalischen Theorie werden in Kapitel 2 knapp erläutert. Dies umfasst die zeitabhängige und zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, die Wellenfunktion und den Hamilton-Operator. In Form des Variationsverfahrens wird ein Näherungsverfahren zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung vorgestellt und als ein Mittel der Interpretation ihrer Lösungen der Erwartungswert diskutiert. Der Hamilton-Operator eines Moleküls wird kurz besprochen und das Modell des Hamilton-Operators nullter Ordnung vorgestellt. Die Unterschiede zwischen einem starren und einem nicht-starrem Molekül werden herausgearbeitet. Es wird erläutert, wie sich Moleküle bei endlicher Temperatur behandeln lassen. Schließlich werden quantenmechanische Drehimpulse diskutiert, deren Eigenschaften im Rahmen des Modells des starren Rotators und zur Behandlung des Kernspins in dieser Arbeit Anwendung finden. Dieses Kapitel ist eine Zusammenfassung bekannter Konzepte und enthält keine neuen Erkenntnisse.

□ Kapitel 3: Molekulare Symmetrien

Wesentlich für die Bestimmung der Kernspinisomere von Molekülen ist die Symmetrie ihrer molekularen Eigenfunktionen unter der Vertauschung identischer Kerne. In diesem Kapitel wird zunächst eine Übersicht zu den Symmetrien des molekularen Hamilton-Operators gegeben. Anschließend werden die Grundlagen der abstrakten Gruppentheorie diskutiert, mit

39) Abgerufen unter: (<http://atom.kaeri.re.kr/>) – Zugriff am 21. April 2012.

40) Isotope Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass sie hinsichtlich ihrer Protonenzahl identisch sind, sich aber in ihrer Neutronenzahl unterscheiden.

deren Hilfe sich Symmetrien mathematisch behandeln lassen. Es werden die Darstellungen von Gruppen besprochen, die Werkzeuge zur systematischen Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküles. Die Gruppe, deren Darstellungen zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls dienen, ist die Molekülsymmetrie(MS)-Gruppe. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Gruppen werden erläutert und mit anderen Symmetriekonzepten der molekularen Physik verglichen. Auch dieses Kapitel ist eine Zusammenfassung bekannter Konzepte und enthält keine neuen Erkenntnisse.

□ Kapitel 4: Die Eigenfunktionen von Kernspinisomeren

Die Definition von Kernspinisomeren für ein beliebiges Molekül auf Grundlage des Symmetrisierungspostulats wird erarbeitet und anhand einiger Beispiele illustriert. Die Identifikation von Kernspinisomeren erfordert insbesondere die Symmetrieklassifikation von molekularen Eigenfunktionen mit Hilfe der MS-Gruppe. Hier wird besprochen, wie dabei sowohl für starre als auch für nicht-starre Moleküle zu verfahren ist. Es werden erstmals die Kernspinisomere für Propadien, Nitromethan und Dibortetrafluorid identifiziert. Die in diesem Kapitel vorgestellte Methodik ist zwar nicht grundsätzlich neu, unterscheidet sich aber in einigen Punkten von der bisher zur Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats verwendeten. Diese Neuerungen werden in einem separaten Abschnitt herausgestellt und mit dem bekannten, aber zur Identifikation von Kernspinisomeren u.U. nicht erfolgreichen Vorgehen verglichen. Schließlich wird diskutiert, warum Kernspinisomere nur näherungsweise als verschiedene Sorten von Molekülen betrachtet werden dürfen und welche Konsequenzen sich daraus für die Ergebnisse aus den Kapiteln 6, 7 und 8 ergeben.

In Teil II dieser Arbeit wird die Kernspinelektivität der Quantendynamik von Molekülen besprochen. Insbesondere werden die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen präsentiert, diskutiert und kritisiert. Im Detail umfasst dies:

□ Kapitel 5: Moleküle in Feldern

Nach einer knappen Einführung zu den Möglichkeiten der Manipulation von Molekülen durch elektrische, magnetische und Laserfelder, wird der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung von Molekülen besprochen und für stationäre und zeitabhängige Magnetfelder, sowie für Laserfelder diskutiert. Anschließend werden die Konzepte zur Ausrichtung von Molekülen vorgestellt. Es folgt eine Darstellung der theoretischen Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Abschließend wird die Symmetrie von Molekülen in Feldern diskutiert. Dabei werden bekannte Konzepte zum Teil auf neue Fragestellungen im Zusammenhang mit der Ausrichtung von Molekülen erweitert.

□ Kapitel 6: Dipolar-betriebene unidirektionale Rotationen

Es wird ein Modell zur Anregung unidirektionaler Rotationen mit Hilfe von Magnetfeldern unter Berücksichtigung der dipolaren Kopplung vorgestellt. Für den Hamilton-Operator dieses Modells lassen sich für Eigenwerte und Eigenfunktionen unter Ausnutzung seiner Symmetrieeigenschaften eine analytische Lösung finden; sie wird angegeben und diskutiert. Anschließend wird gezeigt: Unter Verwendung eines zeitabhängigen Magnetfeldes ist es möglich, uni-direktionale, kernspinelektive Rotationen beziehungsweise Torsionen anzuregen. Als Beispiel dient hier die Torsion des Nitromethans.

□ Kapitel 7: Kernspinelektive Ausrichtung starrer Moleküle

Die Ergebnisse zur kernspinelektiven, nicht-adiabatischen Ausrichtung der starren Moleküle aus Abbildung 1.7 – Propadien, Ethen und seine Isotopologe, sowie Tetrafluorethen – werden vorgestellt und diskutiert. Es wird gezeigt, dass sich die Kernspinisomere der

untersuchten Moleküle hinsichtlich ihrer Ausrichtung signifikant unterscheiden. Ferner wird untersucht, welchen Einfluss Laserintensität, Temperatur und Asymmetriegrad auf das Ausrichtungsverhalten der untersuchten Moleküle haben. Schließlich wird gezeigt, dass die Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten genutzt werden kann, Isotopomere von Molekülen zu unterscheiden.

□ **Kapitel 8: Kernspinselektive Ausrichtung nicht-starrer Moleküle**

Die Konzepte aus Kapitel 7 werden auf nicht-starre Moleküle angewandt. Zunächst für ein einfaches, zweidimensionales Modell werden die Kernspinisomere des Dibortetrafluorids ermittelt und hinsichtlich ihres Verhaltens nach der Wechselwirkung mit einem nicht-resonanten Femtosekundenlaserpuls untersucht. Anschließend wird das Modell auf vier Dimensionen erweitert und mit der Ausrichtung der starren Moleküle aus Kapitel 7 verglichen.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung, einer Diskussion der angewandten Methoden und erhaltenen Ergebnisse, sowie der Skizzierung einer Reihe von Ideen für zukünftige Untersuchungen. Grundlage aller Ergebnisse ist die molekulare Quantentheorie, deren Grundzüge im nächsten Kapitel besprochen werden.

»Die messbare Seite der Welt ist nicht die Welt; sie ist die messbare Seite der Welt.«

Martin Seel

2

Moleküle als Quantenobjekte

2.1 Keine Kernspinisomere ohne Quantentheorie Moleküle sind keine bunten Kugeln. Und von bunten Stäbchen zusammengehalten werden sie auch nicht, selbst wenn Graphiken wie Abbildung 1.7 ein durchaus übliches Mittel zur Visualisierung von Molekülen sind. Sich jedoch ein echtes Bild von Molekülen zu machen, ist grundsätzlich schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Ganz gleich wie geschickt man es auch anstellt: Es lässt sich immer nur ein Ausschnitt aller Eigenschaften eines Moleküls genau bestimmen. Denn aufgrund ihrer Zugehörigkeit zur »Mikrowelt« unterliegen Moleküle wenig intuitiven Gesetzen: Die Regeln der Quantentheorie verbieten es, beliebig viele Eigenschaften eines Quantenobjekts zu einem festen Zeitpunkt festzulegen beziehungsweise zu messen. Zum Beispiel die Energie und die Struktur eines Moleküls: Kennt man das eine genau, lässt sich das andere nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit vorhersagen – stellt man die Struktur eines Moleküls mit Hilfe eines Bildes dar, lässt sich zu diesem Bild keine eindeutige Energie angeben.¹⁾ Es ist diese Eigenart der Nichtverträglichkeit, die es im Rahmen der Quantentheorie nötig macht, physikalische Messgrößen in Form von Operatoren als abstrakte Rechenvorschriften zu beschreiben. Auch die Chemie, in der Moleküle *die* zentrale Rolle spielen, käme ohne die Quantentheorie nicht aus: Kaum ein Spektrum ließe sich interpretieren, keine chemische Reaktion im Detail verstehen, nicht die Struktur chemischer Verbindungen deuten, ignorierte man die Quantentheorie. Nicht einmal die Stabilität von Atomen oder Molekülen wäre ohne sie einzusehen.

Auch die Ergebnisse dieser Arbeit ließen sich ohne die Quantentheorie schwerlich durchschauen. Wie bereits ihr Name verrät, stehen die unterschiedlichen Eigenschaften von Kernspinisomeren im Zusammenhang mit dem Spin ihrer Kerne, einem nur auf quantenmechanischer Ebene verständlichen Charakteristikum von Quantenteilchen. Auch hängen Anzahl und Art der Kernspinisomere eines Moleküls eng mit der Symmetrie dessen Hamilton-Operators unter der Vertauschung identischer Kerne zusammen. Dass der Hamilton-Operator, der Operator für die Energie des Moleküls, diese Symmetrieeigenschaft aufweist, ist Konsequenz der Ununterscheidbarkeit identischer Quantenobjekte: Im Sinne der Quantenmechanik ist

¹⁾ Es gibt noch andere Gründe, warum die Gesetze der Quantentheorie mit der klassisch geprägten Vorstellung einer Molekülstruktur nicht vereinbar sind. Eine Diskussion ist zum Beispiel in Wolley (1976) zu finden.

es unmöglich, in einem System aus mehreren identischen Objekten die Bewegungen eines einzelnen Objekts genau zu verfolgen – im Widerspruch zur klassischen Vorstellung. Nach dieser könnte man das: Markierte man ein klassisches Teilchen unter mehreren identischen durch eine individuelle Farbgebung, so könnte man dessen Bewegungen stets von denen der übrigen Teilchen unterscheiden. Beides, das Repräsentieren physikalischer Größen durch Operatoren und die Ununterscheidbarkeit identischer Objekte, sind Konzepte der Quantenmechanik. Ohne sie kann man nicht verstehen, was ein Kernspinisomer überhaupt ist.

Kurzum, möchte man diese Arbeit verstehen, so sollte man mit den Grundbegriffen und Grundgleichungen der molekularen Quantentheorie vertraut sein. Was dieses Kapitel bietet, ist eine sehr knappe Darstellung aller später verwendeten Konzepte der Quantenmechanik für Moleküle, die sich ungestört, allein oder innerhalb eines Gasverbandes bewegen. Dabei wird sich auf die Nennung der Konzepte beschränkt; detaillierte Erläuterungen können in der zitierten Literatur gefunden werden.²⁾

2.2 Einige Konzepte der molekularen Quantentheorie

Wie jedes Teilgebiet der theoretischen Physik verfolgt die Quantentheorie das ehrgeizige Ziel, mit der Sprache mathematischer Gleichungen physikalische Beobachtungen möglichst detailliert zu deuten und gegebenenfalls neue Effekte vorherzusagen. Bewegen sich die Quantenobjekte deutlich langsamer als mit Lichtgeschwindigkeit und ist die Zahl der Quantenteilchen innerhalb des betrachteten Systems konstant, wie es bei Molekülen in der Regel der Fall ist, so ist eine angemessene Form ihrer theoretischen Beschreibung die nicht-relativistische Quantentheorie.³⁾ Ihre zentralen Begriffe sollen in diesem Abschnitt kurz umrissen werden.

Wichtige Eigenschaften der zeitabhängigen und der stationären Schrödinger-Gleichung, des Hamilton-Operators und der Wellenfunktion werden besprochen. Als für diese Arbeit sehr bedeutsame mathematische Prozedur zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung wird das Ritz'sche Variationsverfahren vorgestellt und dessen zentralen Gleichungen angegeben. Schließlich wird erklärt, wie sich die Lösungen der Schrödinger-Gleichung(en) mit Hilfe von Erwartungswerten interpretieren lassen, und was bei dieser Interpretation zu beachten ist. Alle in diesem Abschnitt besprochenen Konzepte sind bekannt und können in den im Verlauf des Abschnitts zitierten Standardwerken der Quantentheorie nachgelesen werden.⁴⁾

§1: Grundlegendes Das Ziel einer jeden Berechnung auf Grundlage der nicht-relativistischen Quantenmechanik ist die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) . \quad (2.1)$$

- 2) Die mathematischen Grundlagen zu diesem Kapitel werden gar nicht angesprochen. Als Einführungen in die mathematischen Grundlagen der Naturwissenschaften im Allgemeinen und der Physik im Speziellen eignen sich Kallenrode (2003) und Byron Jr./Fuller (1992); für rein mathematische Behandlungen siehe McMahon (2006), McMahon (2008a), Bachman (2007) und Krantz (2005).
- 3) Andernfalls müsste man die hier besprochene Theorie auf die relativistische Quantentheorie erweitern und die Quantenfeldtheorie zur Beschreibung der Wechselwirkungen im System heranziehen. Erstere findet man für Moleküle in Reiher/Wolf (2009) beschrieben, in Letztere wird in McMahon (2008b) recht ansprechend eingeführt.
- 4) Für Einführungen in das Feld der Quantentheorie von Molekülen lässt sich aus einer langen Liste wählen: in die allgemeinen Grundlagen der Quantentheorie führen zum Beispiel Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999) oder Messiah (1990), Messiah (1991) ein; eher an der Quantendynamik von Molekülen orientiert ist Tannor (2007); speziell mathematische Einführungen finden sich zum Beispiel in Byron Jr./Fuller (1992) oder Fischer/Kaul (2004); für den chemisch sozialisierten Leser empfehlen sich Haken/Wolf (2004), Pilar (2001), Levine (2000), Atkins/Friedman (2005) oder Piela (2007); einen pragmatischen Ansatz verfolgt McMahon (2005).

Neben der imaginären Einheit i und dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar ⁵⁾ enthält diese Gleichung mit dem Hamilton-Operator \hat{H} und der Wellenfunktion Ψ zwei Größen, die für jedes System charakteristisch sind.

Die Wellenfunktion Ψ ist eine Funktion, die alle Informationen enthält, die man über das betrachtete System haben kann. Ihre zeitliche Entwicklung ist durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), determiniert; kennt man Ψ zu irgendeinem Zeitpunkt, legt die Schrödinger-Gleichung – solange das System unbeobachtet bleibt, wohlgemerkt – Ψ für alle Zeiten t fest. Für Moleküle dient die Wellenfunktion zur Beschreibung der Zustände aller m Kerne und n Elektronen des Moleküls. Formuliert man sie in der Ortsdarstellung⁶⁾, wie es in dieser Arbeit durchgängig geschieht, schreibt sich Ψ als eine Funktion von $3m + 3n$ Ortsvariablen, $m + n$ Spinvariablen⁷⁾ und der Zeit t , das heißt als

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \Sigma_1, \mathbf{R}_2, \Sigma_2, \dots, \mathbf{R}_i, \Sigma_i, \dots, \mathbf{R}_m, \Sigma_m, \mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_j, \sigma_j, \dots, \mathbf{r}_n, \sigma_n, t) . \quad (2.2)$$

Hier werden durch \mathbf{R}_i beziehungsweise \mathbf{r}_j die drei kartesischen Koordinaten des i -ten Kerns beziehungsweise j -ten Elektrons zusammengefasst; Σ_i kennzeichnet den i -ten Kernspin, σ_j den j -ten Elektronenspin. Im Allgemeinen ist Ψ eine komplexe Größe, deren Messbarkeit umstritten ist.⁸⁾ Das Betragsquadrat $\Psi^* \cdot \Psi = |\Psi|^2$ jedoch wird als eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte aufgefasst, sodass sich die Größe

$$dW(\mathbf{R}_1, \Sigma_1, \dots, \mathbf{R}_m, \Sigma_m, \mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n, \sigma_n, t_i) = |\Psi|^2 d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_m d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.3)$$

als die Wahrscheinlichkeit interpretieren lässt, bei einer Messung zum Zeitpunkt t_i Kern 1 mit dem Spin σ_1 im Volumen $d\mathbf{R}_1$ zu finden und dabei gleichzeitig Kern 2 mit dem Spin σ_2 im Volumen $d\mathbf{R}_2$ und gleichzeitig ... et cetera anzutreffen, wenn sich das Molekül vor der Messung im Zustand Ψ befand. Da die Wahrscheinlichkeit, alle Kerne und Elektronen zu einer gegebenen Zeit irgendwo im Raum zu finden, eins sein muss, hat die Wellenfunktion normiert zu sein und die Bedingung

$$1 = \sum_{\Sigma_1} \dots \sum_{\Sigma_m} \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} \int_{\mathbf{R}_1} \dots \int_{\mathbf{R}_m} \int_{\mathbf{r}_1} \dots \int_{\mathbf{r}_n} |\Psi|^2 d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_m d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.4)$$

zu erfüllen.⁹⁾

Die zweite systemspezifische Größe aus Gleichung (2.1) ist der Hamilton-Operator \hat{H} . In der Ortsdarstellung schreibt er sich für ein System aus N Quantenteilchen als

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.5)$$

5) Es steht über $\hbar = h/2\pi$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h in Beziehung.

6) Die Ortsdarstellung ist nur eine von vielen Möglichkeiten die Gleichungen der Quantenmechanik zu formulieren; eine Alternative ist zum Beispiel die Impulsdarstellung. Welche Möglichkeit die besser geeignete ist, hängt von der jeweiligen Fragestellung ab. Vergleiche dazu zum Beispiel Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999: Kapitel 3) oder Tannor (2007: Kapitel 8). Physikalische Ergebnisse sind von dieser Wahl unabhängig.

7) Die Existenz des Spins muss im Rahmen der nicht-relativistischen Quantentheorie zusätzlich postuliert werden und lässt sich erst mit Hilfe der relativistischen Quantentheorie begründen. Die hier gewählte Vorgehensweise, das heißt die Forderung nach der Existenz des Spins (und spinabhängiger Wechselwirkungen) bei gleichzeitig angenommener Gültigkeit der Schrödinger-Gleichung als Bestimmungsgleichung für Ψ , ist in der molekularen Physik eine übliche Strategie, siehe zum Beispiel Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999).

8) Möchte man mehr zu dieser Problematik erfahren, kann man unter dem Stichwort »Messproblem der Quantenmechanik« eine Vielzahl von Büchern finden. Als kurzer Überblick eignet sich zum Beispiel Kiefer (2004: Kapitel 4).

9) Die Schreibweise der Integrale in Gleichung (2.4) soll berücksichtigen, dass die Randbedingungen je nach betrachtetem System unterschiedlich sind. Die Summation über die Spinvariablen Σ_i beziehungsweise σ_i umfasst alle der Einstellmöglichkeiten der Spins des Systems. Vergleiche dazu Abschnitt 4, Paragraph 4 dieses Kapitels.

wobei \hat{T} den Operator für die kinetische Energie, \hat{V} den Operator für die potentielle Energie, m_i die Masse des i -ten Quantenteilchens und Δ_i dessen Laplace-Operator bezeichnet. Mit Hilfe des Hamilton-Operators lassen sich durch die Bestimmung seiner Eigenwerte die möglichen Energiemesswerte eines Systems berechnen. Diese Eigenwerte erhält man, wie man die Eigenwerte eines jeden Operators erhält: durch Lösung seiner Eigenwertgleichung. Die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n \quad (2.6)$$

nimmt als stationäre Schrödinger-Gleichung eine zentrale Rolle innerhalb der Quantentheorie ein. Aus ihrer Lösung gehen nicht nur die gesuchten (Energie-)Eigenwerte E_n hervor, sondern auch die zu diesen Eigenwerten gehörenden (Energie-)Eigenfunktionen Φ_n . Für die Systeme, die im Folgenden besprochen werden, sind beide durch eine oder einen Satz von ganz- oder halbzahliger (Quanten-)Zahlen charakterisiert. Die Gesamtheit aller Eigenwerte des Hamilton-Operators bildet das Energiespektrum des betrachteten Systems. Dabei können Eigenwerte auch mehrfach auftreten; solche Eigenwerte bezeichnet man als entartet.¹⁰⁾ Die Menge aller Eigenfunktionen hingegen dient als eine Basis für andere Wellenfunktionen, das heißt, jede beliebige Wellenfunktion kann als Linearkombination der Funktionen Φ_n geschrieben werden.

Für den ersten Teil dieser Arbeit, der sich mit der Identifikation von Kernspinisomeren von Molekülen befasst, ist der Spezialfall eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators interessant: Der molekulare Hamilton-Operator, dessen Eigenfunktionen für diese Identifikation hinsichtlich ihrer Symmetrie analysiert werden müssen, hängt nicht von Zeit ab. In einem solchen Fall sind sogenannte stationäre Zustände zur Beschreibung des Systems von besonderer Bedeutung. Diese Zustände sind spezielle Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), und schreiben sich als

$$\Psi_n(t) = \Phi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right), \quad (2.7)$$

wobei Φ_n auch hier die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators zur Eigen-Energie E_n benennt. Stationäre Zustände zeichnen sich durch zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichten $\Psi_n^* \cdot \Psi_n$ aus. Befindet sich das behandelte System in einem stationären Zustand Ψ_n und wird keiner Störung ausgesetzt, so verbleibt es in diesem Eigenzustand mit fester Energie E_n .

Nun muss sich ein System nicht in einem Eigenzustand seines Hamilton-Operators befinden. Dann ist es jedoch stets möglich, diesen beliebigen Zustand $\Psi(t)$ als Superposition aller stationären Zustände $\Psi_n(t)$ des Systems zu schreiben, das heißt als

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t_0)\Phi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)\right). \quad (2.8)$$

Die Anfangsbedingung $\Psi(t=t_0)$ wird in dieser Formulierung für $\Psi(t)$ durch die zeitunabhängigen Koeffizienten $c_n(t_0)$ festgelegt.¹¹⁾ Solche Linearkombinationen stationärer Zustände werden auch als Wellenpakete bezeichnet. Dass sie eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung darstellen, reflektiert das Superpositionsprinzip der Quantenmechanik: Die Summe zweier Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist wieder ei-

10) Tritt ein Eigenwert E_n genau einmal auf, gehört zu diesem Eigenwert genau eine Eigenfunktion Φ_n . Tritt ein Eigenwert zum Beispiel dreifach auf, das heißt $E_n^1 = E_n^2 = E_n^3$, so sind die drei zugehörigen Eigenfunktionen $\Phi_n^1, \Phi_n^2, \Phi_n^3$ nicht eindeutig festgelegt und jede beliebige normierte Linearkombination $c_1\Phi_n^1 + c_2\Phi_n^2 + c_3\Phi_n^3$ aus ihnen ist wieder eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert. Die Ursache hierfür ist die Linearität der stationären Schrödinger-Gleichung.

11) Hier wurde das Spektrum des Hamilton-Operators als diskret angenommen. Es existieren auch Systeme, deren Energiespektrum kontinuierlich ist; die Summe muss dann durch ein Integral ersetzt werden. In dieser Arbeit werden derartige Systeme nicht behandelt.

ne Lösung. Im Unterschied zu den Wahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi(t)|^2$ stationärer Zustände sind die Wahrscheinlichkeitsdichten, die aus Wellenpaketen hervorgehen, im Allgemeinen zeitabhängig. Wellenpakete sind daher ein wichtiges Instrument zur Beschreibung zeitabhängiger Phänomene. Alles hier Gesagte gilt wieder nur unter der Annahme, dass der Hamilton-Operator selbst nicht von der Zeit abhängt. Tut er es doch, wie zum Beispiel während der Störung eines Moleküls mit elektrischen oder magnetischen Feldern, ist die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung komplizierter und lässt sich in der Regel nicht in der Form von Gleichung (2.8) schreiben. Lösungsstrategien für diesen Fall werden in Kapitel 5 umrissen. Bei diesen, soviel vorweg, spielen die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung für das ungestörte Molekül eine wesentliche Rolle.

Soweit die allgemeine Theorie. Möchte man jedoch die stationäre Schrödinger-Gleichung für das System seiner Wahl lösen, steht man oft vor dem Problem, dass dies nicht so ohne weiteres möglich ist. Es ist nicht selten, dass man sich einer Reihe mathematischer Näherungsmethoden und der Hilfe eines Computers bedienen muss. Bei solchen computergestützten Näherungsmethoden überführt man die stationäre Schrödinger-Gleichung – bei Wahl der Ortsdarstellung ist sie eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in den Koordinaten des Systems – üblicherweise in eine Matrix-Gleichung. Auf welchem mathematischen Prinzip diese Strategie beruht und welche Begriffe mit ihr verknüpft sind, ist Gegenstand des nächsten Paragraphen.

§2: Quantenmechanik als Optimierungsproblem – das Variationsverfahren nach Ritz Eines unter vielen möglichen Verfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung ist das Variationsverfahren nach Rayleigh und Ritz. Grundsätzliches Ziel bei der Anwendung einer Variationsmethode zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für einen beliebigen Eigenwert E_i des Hamilton-Operators \hat{H} ist es, aus einem Satz von Testfunktionen $\Xi_i^{(1)}, \dots, \Xi_i^{(r)}, \dots$ diejenige(n) zu finden, die das Funktional ¹²⁾

$$\varepsilon_i^{(r)}[\Xi_i^{(r)}] = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \Xi_i^{(r)*}(q_1, q_2, \dots, q_l) \hat{H} \Xi_i^{(r)}(q_1, q_2, \dots, q_l) dV \quad (2.9)$$

minimieren. Um sich als Testfunktionen zu qualifizieren, müssen die Funktionen $\Xi_i^{(1)}, \dots, \Xi_i^{(r)}, \dots$, geschrieben in den zur Beschreibung des Systems gewählten Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_l , insbesondere den Randbedingungen des behandelten Systems genügen. Der durch Variation der Testwellenfunktionen erhaltene »optimale« Wert ε_i des Funktional aus Gleichung (2.9) ist stets größer oder gleich dem exakten Eigenwert E_i , in jedem Fall aber nicht kleiner. Falls der gesuchte Eigenwert E_i nicht der Grundzustandsenergie E_1 entspricht, das heißt dem kleinstmöglichen Eigenwert von \hat{H} , muss jede Testwellenfunktion $\Xi_i^{(r)}$ für $i > 1$ zusätzlich die Bedingungen

$$\int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \Phi_1^*(q_1, q_2, \dots, q_l) \Xi_i^{(r)}(q_1, q_2, \dots, q_l) dV = 0 \quad (2.10-1)$$

$$\vdots$$

$$\int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \Phi_{i-1}^*(q_1, q_2, \dots, q_l) \Xi_i^{(r)}(q_1, q_2, \dots, q_l) dV = 0 \quad (2.10-k)$$

erfüllen, wobei Φ_k mit $k = 1, \dots, i - 1$ die *exakte* Eigenfunktion zum Eigenwert E_k bezeichnet. Dieser Fall, dass ein Variationsverfahren die stationäre Schrödinger-Gleichung exakt löst, tritt genau dann ein, wenn $\varepsilon_i = E_i$; die durch Variation gefundene Testwellenfunktion $\tilde{\Xi}_i$

12) Die explizite Form des Volumenelementes dV hängt von der Wahl der Koordinaten q_1, \dots, q_l ab und entspricht in aller Regel nicht dem Produkt $dq_1 \dots dq_l$, wie es für kartesische Koordinaten der Fall ist.

entspricht dann der zum Eigenwert E_i gehörenden Eigenfunktion Φ_i . Ist aber $\varepsilon_i \neq E_i$, so gehört zur besseren Näherung für die Energie nicht zwangsläufig auch die bessere Näherung für die zugehörige Wellenfunktion – ein Variationsverfahren optimiert den Energieeigenwert, nicht die ihm zugehörige Eigenfunktion.

Bei einem Verfahren nach Ritz wird zusätzlich die Form der Testwellenfunktionen $\Xi_i^{(r)}$ als eine endliche Linearkombination

$$\Xi_i^{(r)}(q_1, q_2, \dots, q_l) = \sum_{j=1}^M \xi_j(q_1, q_2, \dots, q_l) C_{ji}^{(r)} \quad (2.11)$$

vorgegeben. Die »optimale« Näherung ε_i zum Eigenwert E_i wird hier durch die Variation der Koeffizienten $C_{ji}^{(r)}$ bestimmt; die Funktionen ξ_j werden während des Verfahrens nicht verändert. In der Regel handelt es sich bei ihnen um die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators eines verwandten, exakt lösbaren Systems. Sie werden oft auch als Basis bezeichnet. Hier wird stets davon ausgegangen, dass die Funktionen ξ_1, \dots, ξ_M paarweise orthonormiert sind¹³⁾, das heißt:

$$\int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \xi_i^*(q_1, q_2, \dots, q_l) \xi_j(q_1, q_2, \dots, q_l) dV = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.12)$$

Die optimalen Koeffizienten C_{ji} zur Näherung des Eigenwerts E_i des Hamilton-Operators \hat{H} lassen sich durch die Bestimmung der Eigenwerte seiner Matrix-Darstellung \mathbf{H} in der Basis der Funktionen ξ_1, \dots, ξ_M finden. Unter der Matrix-Darstellung des Hamilton-Operators versteht man die quadratische Matrix

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{M1} & \dots & H_{MM} \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Ihre Elemente, die definiert sind als

$$H_{ij} = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \xi_i^*(q_1, q_2, \dots, q_l) \hat{H} \xi_j(q_1, q_2, \dots, q_l) dV, \quad (2.14)$$

sind in der Regel komplexen Zahlen. Hat man also einmal die Basisfunktionen ξ_1, \dots, ξ_M gewählt, wird der Hamilton-Operator \hat{H} durch einen Satz von $M \times M$ Zahlen *dargestellt*. Diese Zahlen sind je nach Wahl der Basis verschieden, das heißt, derselbe Hamilton-Operator wird in verschiedenen Basissystemen in der Regel durch unterschiedliche Zahlen repräsentiert. Die Eigenwerte der Matrix \mathbf{H} erhält man durch die Bestimmung derjenigen »optimalen« Koeffizienten C_{ij} , die \mathbf{H} über die Ähnlichkeitstransformation

$$\begin{pmatrix} C_{11}^* & \dots & C_{M1}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{1M}^* & \dots & C_{MM}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{M1} & \dots & H_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{M1} & \dots & C_{MM} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \varepsilon_M \end{pmatrix}, \quad (2.15a)$$

in Kurzform

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.15b)$$

in die Diagonalmatrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ überführt. In Gleichung (2.15) ist \mathbf{C} die Eigenvektormatrix, die in der i -ten Spalte die Koeffizienten zum i -ten Eigenwert ε_i enthält, und die Matrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ eine Diago-

13) Orthonormierte Basissysteme lassen sich stets durch Orthogonalisierungsverfahren aus normierten, nicht-orthogonalen Basissystemen gewinnen. Bekannte Prozeduren sind die symmetrische Orthogonalisierung, zu finden in Szabo/Ostlund (1996: Kapitel 3), und das in Kutzelnigg (2002: Anhang 3, Band 1) erläuterte Orthogonalisierungsverfahren nach Schmidt.

nalmatrix, deren Diagonalelemente den Eigenwerten ε_i entsprechen. Die Eigenfunktionen Φ_i schreiben sich im Rahmen eines Variationsverfahrens nach Ritz in der Form

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^M \xi_j C_{ji} = \begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \dots & \xi_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{Mi} \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

wobei die Koeffizienten C_{ij} angeben, welchen Beitrag die Basisfunktion ξ_j zur Eigenfunktion Φ_i liefert. Die Qualität des Verfahrens ist sowohl von der Wahl der Basisfunktionen abhängig als auch von der Anzahl M der verwendeten Funktionen. Diese Vorgehensweise wird deshalb so oft angewandt, weil sich die Näherung für die Eigenwerte E_i durch Vergrößerung der Basis systematisch verbessern lässt.

Obwohl das Ritz'sche Variationsverfahren ein Näherungsverfahren ist, kann es auf die exakte Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung führen. Dieser Fall tritt mit Sicherheit ein, wenn das verwendete Funktionensystem einem *vollständigen* Satz von Eigenfunktionen irgendeines hermiteschen Operators entspricht. Häufig aber sind die Matrizen in den obigen Gleichungen dann unendlich-dimensional und eine computergestützte Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren nicht umsetzbar. Dessen ungeachtet kann es jedoch sein, dass aus Gründen der Symmetrieeigenschaften des Hamilton-Operators diese Matrizen in endlich-dimensionale Matrizen zerfallen, die dann jede für sich – zumindest numerisch – exakt diagonalisierbar sind. Diese Möglichkeit wird noch an mehreren Stellen der Arbeit von Bedeutung sein.

§3: Eigen- und Mittelwerte von Observablen Einer der am schwersten zu verstehenden Aspekte der Quantentheorie ist zweifelsohne die Rolle der Messung und das Zustandekommen von Messwerten. Denn anders als nach den Vorstellungen der klassischen Physik kann die Messung einer Eigenschaft des betrachteten Systems dessen Zustand ändern. Grundsätzlich sind zwei Fälle zu unterscheiden: Das System befindet sich in einem Eigenzustand des Operators \hat{A} , der die Observable repräsentiert, die man messen möchte – oder es tut es nicht.¹⁴⁾

Im ersten Fall erhält man als Ergebnis jeder Messung den Eigenwert A_n , der zu dem Eigenzustand f_n^A des Operators \hat{A} gehört, in dem sich das System befindet. Der Zustand des Systems wird durch die Messung nicht geändert; es befindet sich nach der Messung noch immer im Eigenzustand f_n^A und der Messwert A_n lässt sich als Ergebnis einer erneuten Messung von \hat{A} mit Sicherheit vorhersagen. Für solche Fälle ist auch interessant, mit welchen anderen Observablen \hat{A} verträglich ist. Verträglich heißen zwei Messgrößen genau dann, wenn die Operatoren, die sie repräsentieren, \hat{A} , \hat{B} , miteinander kommutieren, das heißt, ihr Kommutator

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.17)$$

verschwindet. Die Abfolge der Messung beider Größen kann dann vertauscht werden. Konsequenzen dieser Vertauschbarkeit sind die mögliche Auswahl eines Satzes gemeinsamer Eigenfunktionen für beide Observablen \hat{A} und \hat{B} einerseits und die gleichzeitige Festlegung ihrer Messwerte andererseits. Die gemeinsamen Eigenfunktionen können sowohl nach den Quantenzahlen der Eigenwerte und -funktionen von \hat{A} , als auch nach den Quantenzahlen der Eigenwerte und -funktionen von \hat{B} klassifiziert werden, vergleiche dazu auch Abschnitt 3

¹⁴⁾ Eine ausführliche Beschreibung der formalen Beschreibung des Messprozesses findet sich zum Beispiel in Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999: Kapitel 3).

dieses Kapitels.

Befindet sich das System dagegen nicht in einem Eigenzustand von \hat{A} , sondern in einem beliebigen Zustand Ψ , so ist das Messergebnis zwar wieder ein Eigenwert von \hat{A} , nur werden nun im Allgemeinen bei verschiedenen Messungen von \hat{A} verschiedene Eigenwerte A_n gemessen. Das Auftreten eines bestimmten Eigenwertes kann hier nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden. Festgelegt ist hingegen der Erwartungswert von \hat{A} , der definiert ist als

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Psi}(t) = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_l, t) \hat{A} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_l, t) dV. \quad (2.18)$$

Wie auf der linken Seite angezeigt, hängt er im Allgemeinen sowohl von der Zeit als auch vom Zustand Ψ des Systems ab. Für den Fall, dass der Hamilton-Operator des Systems nicht von der Zeit abhängt, lässt sich Ψ als Superposition stationärer Zustände Gleichung (2.8) schreiben, sodass für den Erwartungswert von \hat{A} folgt

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Psi}(t) = \sum_m \sum_n c_m^* c_n A_{mn} \exp(i\omega_{mn}(t - t_0)), \quad (2.19)$$

wobei

$$A_{mn} = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \Phi_m^*(q_1, q_2, \dots, q_l) \hat{A} \Phi_n(q_1, q_2, \dots, q_l) dq_1 dq_2 \dots dq_l \quad (2.20)$$

das Matricelement des Operators \hat{A} in der Basis der Eigenfunktionen $\{\Phi_j\}_{j=1,2,\dots}$ des Hamilton-Operators des Systems definiert und $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ die Übergangsfrequenz zwischen den Eigenenergien E_n und E_m bezeichnet. Experimentell ist der Erwartungswert einer Observablen zugänglich, in dem man diese Observable an einer Vielzahl identisch präparierter Systeme misst. Er entspricht dann dem Mittelwert all dieser Messergebnisse. Erwartungswerte werden an vielen Stellen der Arbeit herangezogen, um den Effekt der eingesetzten Felder auf das molekulare System zu quantifizieren.

Das Mittel der angemessenen physikalischen Beschreibung eines Moleküls ist die Quantentheorie. Zentrale Elemente dieser Theorie sind die Wellenfunktion Ψ , die alle Informationen des Moleküls enthält, und der Hamilton-Operator \hat{H} , der alle Wechselwirkungen in einem Molekül quantitativ erfasst, vergleiche Gleichung (2.2) und Gleichung (2.5). Beide Größen sind über die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), miteinander verknüpft, die die zeitliche Entwicklung eines Systems vollständig festlegt. Um die möglichen Energien eines Moleküls zu berechnen, muss die stationäre Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.6), gelöst werden. Dies geschieht häufig mit Hilfe eines Näherungsverfahrens, zum Beispiel des Variationsverfahrens nach Ritz. Dort wird die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung, einer Differentialgleichung, auf die Lösung einer Matrix-Gleichung zurückgeführt, vergleiche Gleichung (2.15). Um aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung Aussagen über eine Observable treffen zu können, ist die Berechnung des Erwartungswertes dieser Observable nötig, vergleiche Gleichung (2.19).

Wie in Gleichung (2.19) deutlich wird, sind bei der Berechnung von Erwartungswerten wieder die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators von zentraler Bedeutung. Da die hier behandelten Systeme Moleküle sind, ist es also an der Zeit, ihren Hamilton-Operator genauer zu charakterisieren.

2.3 Der molekulare Hamilton-Operator Die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein einzelnes Molekül aus m Kernen und n Elektronen exakt zu lösen, ist eine kaum zu bewältigende Aufgabe. Nicht nur, dass es ohnehin schwierig ist, die Lösung einer

Differentialgleichung zweiter Ordnung in den $3m + 3n$ Ortskoordinaten der Atomkerne und Elektronen zu bestimmen – von der Berücksichtigung aller Spineffekte einmal abgesehen –, der vollständige molekulare Hamilton-Operator ist gegenwärtig ganz einfach unbekannt. Einerseits, weil es bisher nicht gelungen ist, eine Theorie zu entwickeln, die alle der vier bekannten fundamentalen Wechselwirkungen – Gravitations-, elektromagnetische, starke und schwache Wechselwirkung – einheitlich beschreibt; andererseits, weil sich bereits die Ergebnisse der relativistischen Quantentheorie (noch) nicht konsequent auf ein Molekül übertragen lassen – wie soll dies dann für die Berücksichtigung aller Quanteneffekte gelingen? ¹⁵⁾ Doch selbst wenn der vollständige – und zweifellos dann sehr komplizierte – molekulare Hamilton-Operator bekannt wäre und man die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein einzelnes Molekül formulieren könnte, scheiterte eine Lösung an den (derzeit) begrenzten technischen Möglichkeiten. Zumal anschließend die Frage beantwortet werden müsste, wie man für Systeme aus vielen Molekülen verfahren soll, in denen zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten.

Um sich dennoch einer Lösung dieser Gleichung zu nähern, ist man auf vereinfachende Annahmen und Konzepte angewiesen. Das Problem seiner Unbekanntheit wird umgangen, in dem ein genäherter Hamilton-Operator für Moleküle verwendet wird, der neben dem Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{nr}}^{\text{Mol}}$, der aus der klassischen Hamilton-Funktion \mathcal{H}^{Mol} durch das Verfahren der kanonischen Quantisierung ¹⁶⁾ hervorgeht, relativistische Korrekturen $\hat{H}_{\Delta\text{rel}}^{\text{Mol}}$ enthält. ¹⁷⁾ Zum Teil führen diese zusätzlichen Beiträge zu mehr als rein numerischen Korrekturen; sie verändern die Symmetrie des Hamilton-Operators und machen damit bestimmte Aspekte spektroskopischer Untersuchungen an Molekülen erst verständlich. In der Tat ist es die Spektroskopie, die als wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Eigenschaften von Molekülen entscheidende Hinweise darauf gibt, ob die entwickelten Näherungen für den molekularen Hamilton-Operator begründet sind oder nicht. ¹⁸⁾ Sie war es auch, die wesentlich zur Entwicklung der Modellvorstellungen der einzelnen Bewegungsformen von Molekülen beigetragen hat. ¹⁹⁾ Diese Modelle rechtfertigen es, den molekularen Hamilton-Operator \hat{H}^{Mol} entsprechend den verschiedenen Bewegungen des Moleküls in verschiedene Terme aufzuteilen und die dabei gemachten Fehler, die durch »Überlagerungen« zwischen diesen Bewegungsformen zustande kommen, in Form von Korrekturtermen zu berücksichtigen. Ziel dieses Abschnitts ist es, neben einer knappen Begründung dieser Modelle, ihre wesentlichen Charakteristika zu diskutieren.

Es wird zunächst ein Überblick gegeben, welche Bewegungsformen eines Moleküls in welchem Bereich seines Energiespektrums beobachtbar sind. Anschließend werden die Näherungen und Modelle besprochen, mit Hilfe derer diese Bewegungsformen quantifi-

15) Eine detaillierte Diskussion des molekularen Hamilton-Operators gibt Zülicke (1985: Kapitel 1); vergleiche zu diesem Aspekt auch den Beitrag von Bunker/Jensen (2009).

16) Bei diesem Verfahren wird zunächst die klassische Hamilton-Funktion \mathcal{H} des betrachteten Systems aufgestellt und anschließend durch gewisse Transformationsvorschriften in ihr quantenmechanisches Pendant überführt. Dieses Verfahren funktioniert nur für Systeme mit klassischem Gegenstück und ist daher für die Bestimmung des exakten molekularen Hamilton-Operators nicht anwendbar. Vergleiche dazu Zülicke (1985: Kapitel 1) und Bunker/Jensen (1998: Kapitel 9 und 10).

17) Eine Auflistung dieser Korrekturterme ist in Zülicke (1985: Anhang A 1) zu finden.

18) So sucht man noch immer nach Paritätsverletzungen bei Enantiomerenpaaren von Molekülen oder der Verletzung der Zeitumkehrsymmetrie im Zusammenhang mit der Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes von Quantenteilchen. Vergleiche dazu zum Beispiel Bunker/Jensen (2009) und die dort zitierte Literatur.

19) Einführungen in die molekulare Spektroskopie geben zum Beispiel Haken/Wolf (2003), Demtröder (2000), Atkins/Friedman (2005) und Steinfeld (1993); theoretische Behandlungen finden sich zum Beispiel in Kroto (2003), Wilson/Decius/Cross (1980), Bunker/Jensen (1998) und Brown/Carrington (2003).

Tabelle 2.1

Übersicht zu den Freiheitsgraden eines Moleküls, ihren Energiebereichen in 10^{-23}J und den charakteristischen Zeitskalen in ps ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$).²⁰⁾

mol. Freiheitsgrad	Energiebereich in 10^{-23}J	Charakteristische Zeit in ps
Elektronenbewegung	$\approx 10^5$	$\approx 10^{-5}$
Schwingungen	$\approx 10^2$	$\approx 10^{-2}$
Kontorsionen	≈ 10	$\approx 10^{-1}$
Rotationen	≈ 1	≈ 1
Elektronenspin	$\approx 10^{-2}$	$\approx 10^2$
Kernspin	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^3$
Translationen ^(a)	$\approx 10^{-17}$	$\approx 10^{17}$

^(a) Abgeschätzt für einen Gasverband nicht-wechselwirkender CO-Moleküle in einem 1dm^3 großem Würfel.

ziert werden können, unterschieden nach starren und nicht-starren Molekülen. Als letzter Punkt wird die Methodik zur quantitativen Beschreibung gasförmiger Verbände von nicht-wechselwirkenden Molekülen auf Grundlage der vorher eingeführten Modelle vorgestellt. Alle hier diskutierten Aspekte sind bekannt und können in den im Verlauf des Abschnitts zitierten Literaturstellen im Detail nachgelesen werden.

§1: Molekulare Bewegungsformen und ihre Zeitskalen Betrachtet man ein experimentelles Spektrum eines Moleküls, so fällt dessen markante Gliederung in unterschiedliche Energiebereiche auf. Einen Überblick zu diesen Abschnitten verschafft Tabelle 2.1. Die dort angegebenen Energiebereiche lassen sich qualitativ verstehen, ordnet man jedem eine bestimmte Bewegungsform des Moleküls zu: Zur Anregung von Rotationsübergängen sind Energien von $E \approx 10^{-23}\text{J}$ notwendig; die Energie von Schwingungen von Molekülen liegt im Bereich von $E \approx 10^{-21}\text{J}$; die Translationsenergien von Molekülen liegen in der Größenordnung $E \approx 10^{-40}\text{J}$ ²¹⁾; zum Beobachten elektronischer Bewegungen braucht man elektromagnetische Strahlung mit einer Energie von $E \approx 10^{-18}\text{J}$; Kontorsionsbewegungen liegen im Energiebereich von $E \approx 10^{-22}\text{J}$; die Beobachtung von Energieunterschieden, die auf die nicht-klassischen Spinfreiheitsgrade von Kernen und Elektronen zurückzuführen sind, ist mit elektromagnetischer Strahlung der Energie $E \approx 10^{-25}\text{J}$ möglich. Unter all diesen Bewegungsformen nehmen Kontorsionen²²⁾ eine Sonderrolle ein. Dabei handelt es sich um interne Bewegungen mit großer Amplitude, wie zum Beispiel die bei Ammoniak NH_3 beobachtbaren Inversionsschwingungen oder die bei Methanol CH_3OH möglichen Torsionen. Sie sind deshalb besonders, weil man sie nicht bei jedem Molekül unter jeder Bedingung beobachten kann. Kann man es doch, wird das Molekül als »nicht-starr«, andernfalls als »starr« bezeichnet. Torsionen sind als Vertreter von Kontorsionsbewegungen ein zentraler Aspekt dieser Arbeit.

Da sich diese Arbeit auch mit der Quantendynamik von Molekülen befasst, das heißt der zeitabhängigen Beschreibung der eben besprochenen Bewegungen, ist wichtig zu diskutieren,

20) Die Tabelle wurde adaptiert aus Zülicke (1985: Kapitel 1, Abschnitt 3), vergleiche aber auch Göpel/Wiemhöfer (2000: S. 44 f.). Die Werte für die Translationsenergien wurden entnommen aus: Göpel/Wiemhöfer (2000: S. 45).

21) Sie hängen jedoch stark davon ab, wie groß das Volumen des Raumes ist, der die Moleküle einschließt, vergleiche zum Beispiel Göpel/Wiemhöfer (2000: S. 44 f.).

22) Die Bezeichnung »Kontorsion« ist im Deutschen nicht verbreitet und wurde der englischen Bezeichnung *contorsion* entlehnt. Wie im Text konsequent verwendet, umfasst dieser Begriff neben den wortverwandten Torsionen auch alle übrigen großamplitudigen Bewegungen, zum Beispiel Inversionen.

auf welchen Zeitskalen diese ablaufen. Die ebenfalls in Tabelle 2.1 angegebenen charakteristischen Zeiten lassen sich aus der Planck'schen Beziehung $t_{\text{cha}} = \hbar/\Delta E$ abschätzen. Es wird deutlich: Die unterschiedlichen Bewegungsformen finden auf deutlich verschiedenen Zeitskalen statt. Dies wird insbesondere bei Arbeiten zur Quantendynamik von Molekülen als Argument benutzt, um sich bei Simulationen der Bewegung von Molekülen auf die für die untersuchten Fragestellungen relevanten Freiheitsgrade zu beschränken. Bewegungsformen, die deutlich schneller ablaufen als die simulierte Bewegung, werden über ihre Mittelwerte berücksichtigt; Bewegungen, die langsamer ablaufen, als eingefroren betrachtet. Dies wird im Verlauf der Arbeit noch einige Male aufgegriffen.

In vielen Fällen ist das bisher skizzierte Bild zu einfach: Betrachtet man ein Spektrum genauer, weist jede der genannten Liniengruppen eine komplizierte Substruktur auf, die auf die zahlreichen Überlagerungen der genannten Bewegungsformen zurückzuführen sind. Diese Kopplungen sind im Vergleich zu der Energieskala der genannten Bewegungen üblicherweise klein. Deshalb ist es gerechtfertigt, den molekularen Hamilton-Operator in der Form

$$\hat{H}^{\text{Mol}} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{\text{Korr}} \quad (2.21)$$

zu schreiben, das heißt als Summe des sogenannten Hamilton-Operators nullter Ordnung $\hat{H}^{(0)}$ und eines Korrekturterms \hat{H}^{Korr} , und die Korrekturen zunächst zu vernachlässigen. In dieser Arbeit wird in Kapitel 6 die dipolare Kopplung als eine der Korrekturen genauer untersucht; eine systematische Abhandlung der einzelnen Korrekturterme kann in der Literatur gefunden werden.²³⁾ Das Konzept des Hamilton-Operators nullter Ordnung und die mit ihm verbundenen Modelle spielen für die theoretische Beschreibung der Bewegungen von Molekülen eine zentrale Rolle. Was die Charakteristika dieses Konzepts sind, wird in den nächsten drei Paragraphen vorgestellt.

§2: Quantenmechanische Modelle zur Beschreibung molekularer Bewegungen Im Rahmen des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung lässt sich jeder molekulare Zustand Φ^{Mol} in der Produktform

$$\Phi^{\text{Mol}} \approx \Phi^{(0)} = \Phi^{\text{Trans}} \cdot \Phi^{\text{El}} \cdot \Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{Vib}} \cdot \Phi^{\text{KS}} \quad (2.22)$$

schreiben, wobei Φ^{Trans} die Wellenfunktion der Translationsbewegung des Moleküls, Φ^{El} die elektronische Wellenfunktion, Φ^{Vib} die Wellenfunktion für die Schwingungen des Kerngerüsts, Φ^{Rot} die Wellenfunktion für die Rotation der Kerne und Φ^{KS} die Wellenfunktion für die Kernspins des Moleküls bezeichnet. Die Kernspinfunktionen Φ^{KS} werden an dieser Stelle nicht zur Behandlung spinabhängiger Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls berücksichtigt, sondern zur Berechnung statistischer Gewichte beziehungsweise zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats, vergleiche Kapitel 4. Um die Wellenfunktion $\Phi^{(0)}$ überhaupt in der Produktform gemäß Gleichung (2.22) schreiben zu können, werden eine Reihe verschiedener Koordinaten(-systeme) eingeführt, vergleiche Abbildung 2.1. Diese Einführung ist auf verschiedene Weisen möglich²⁴⁾; die hier skizzierte Abfolge ist in der Literatur zur theoretischen Spektroskopie häufig zu finden²⁵⁾. Die konkrete Form der Eigenfunktionen aus Gleichung (2.22) und die zugehörigen Eigenenergien berechnet man schließlich auf Grundlage von quantenmechanischen Modellen, die im Folgenden etwas detaillierter besprochen werden.

23) Siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 13) oder Papoušek/Aliev (1982: Kapitel III).

24) Ein Vergleich der verschiedenen Methoden ist in Zülicke (1985: Kapitel 1, Abschnitt 3) zu finden.

25) Siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 6, 7, 9 und 10).

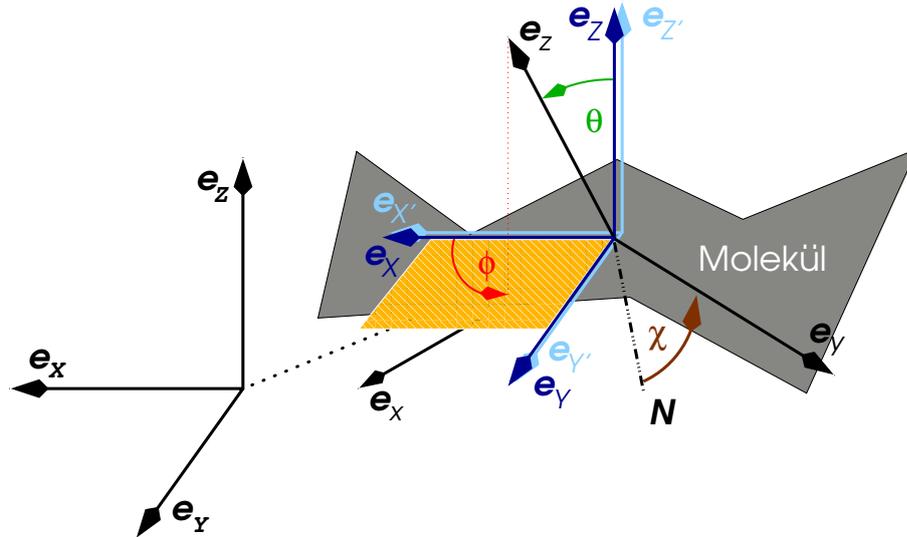


Abbildung 2.1

Darstellung der Koordinatensysteme eines Moleküls: (i) laborfestes Koordinatensystem e_x, e_y, e_z mit beliebigem Ursprung; (ii) laborfestes Koordinatensystem $e_{x'}, e_{y'}, e_{z'}$ (in hellem Blau) mit Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls; (iii) laborfestes Koordinatensystem e_x, e_y, e_z (in dunklem Blau) mit Ursprung im Schwerpunkt des Kerngerüsts; (iv) molekulfestes Koordinatensystem e_x, e_y, e_z mit Ursprung im Schwerpunkt des Kerngerüsts. Die Euler'schen Winkel θ, ϕ, χ definieren die relative Orientierung der Koordinatensysteme (iii) und (iv) wie folgt: Der Winkel ϕ ist der Winkel zwischen der laborfesten e_x -Achse und der Projektion der molekulfesten e_z -Achse auf die Ebene, die von der laborfesten e_x -Achse und der laborfesten e_y -Achse aufgespannt wird. Der Winkel θ ist der Winkel zwischen der laborfesten e_z und der molekulfesten e_z -Achse. Der Winkel χ ist definiert als Winkel zwischen der Schnittlinie N der Ebenen, die von den Achsen e_x und e_y sowie von e_x und e_y aufgespannt werden, und der molekulfesten $e_{y'}$ -Achse.

□ Translationen von Molekülen: das freie Teilchen

Translationsbewegungen von Molekülen in einem feldfreien Raum lassen sich mit Hilfe des freien Teilchens beschreiben. Die Eigenfunktionen $\Phi^{\text{Trans}} = \Phi^{\text{FT}}$ für dieses Modell sind Funktionen der Schwerpunktskoordinaten X_0, Y_0, Z_0 und schreiben sich explizit als

$$\Phi_{k_{X_0}, k_{Y_0}, k_{Z_0}}^{\text{FT}}(X_0, Y_0, Z_0) = \exp\left(-i(k_{X_0}X_0 + k_{Y_0}Y_0 + k_{Z_0}Z_0)\right). \quad (2.23)$$

Zu ihnen gehören die Translationsenergien

$$E_{k_{X_0}, k_{Y_0}, k_{Z_0}}^{\text{FT}} = \frac{\hbar^2}{2M}(k_{X_0}^2 + k_{Y_0}^2 + k_{Z_0}^2), \quad (2.24)$$

wobei M die Gesamtmasse des Moleküls bezeichnet. Sowohl die Eigenfunktionen als auch die Eigenenergien eines freien Teilchens sind durch die drei Wellenzahlen $\mathbf{k} = (k_{X_0}, k_{Y_0}, k_{Z_0})$ bestimmt, die über

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.25)$$

in direktem Zusammenhang mit den Eigenwerten des linearen Gesamtimpulses \mathbf{p} des Moleküls stehen. Zum Erhalt der drei Schwerpunktskoordinaten X_0, Y_0, Z_0 wird das Koordinatensystem $e_{x'}, e_{y'}, e_{z'}$ mit Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls parallel zu einem laborfesten Koordinatensystem e_x, e_y, e_z mit beliebigem Ursprung eingeführt, siehe Abbildung 2.1. In diesem neuen Koordinatensystem schreibt sich der nicht-relativistische molekulare Hamilton-Operator exakt als $H^{\text{Mol}} = \hat{H}^{\text{Trans}} + \hat{H}^{\text{Int}}$ und es ist $\Phi^{\text{Mol}} = \Phi^{\text{Trans}} \cdot \Phi^{\text{Int}}$. Die Translationen des Moleküls lassen sich also exakt von den übrigen Bewegungen trennen.

□ **Bewegte Kerne im Potential der Elektronen: die Born-Oppenheimer-Näherung**

Wie man weiß, vergleiche Tabelle 2.1, findet die Bewegung von Elektronen ungefähr tausendmal schneller statt, als die der Kerne. Es erscheint daher nicht unvernünftig, die Bewegungen beider Sorten Quantenteilchen getrennt zu behandeln, so wie es sich auch die Born-Oppenheimer-Näherung zur Idee macht. Dort geht man davon aus, dass sich die nach Abtrennung der Translation verbleibende interne Wellenfunktion Φ^{Int} als das Produkt

$$\Phi_{[i]}^{\text{Int}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_{[i]}^{\text{Kern}}(\mathbf{R}) \cdot \Phi_i^{\text{El}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.26)$$

schreiben lässt, wobei Φ_i^{El} die elektronische Wellenfunktion zum i -ten elektronischen Zustand als Funktion der Koordinaten aller Kerne \mathbf{R} und aller Elektronen \mathbf{r} des Moleküls benennt und $\Phi_{[i]}^{\text{Kern}}$ die Wellenfunktion für die Kernbewegung im i -ten elektronischen Zustand als Funktion aller Kernkoordinaten \mathbf{R} ist. Die Bestimmung der beiden Wellenfunktionen $\Phi_{[i]}^{\text{Kern}}$ und Φ_i^{El} aus Gleichung (2.26) erfolgt schrittweise. Zunächst berechnet man die elektronische Wellenfunktion Φ_i^{El} . Dazu wird eine feste Kernanordnung $\bar{\mathbf{R}}$ gewählt und anschließend die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^{\text{El}} \Phi_i^{\text{El}}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r}) = E_i^{\text{El}}(\bar{\mathbf{R}}) \Phi_i^{\text{El}}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r}) . \quad (2.27)$$

für die gewählte Kernlage $\bar{\mathbf{R}}$ gelöst; \hat{H}^{El} bezeichnet hier den elektronischen Hamilton-Operator, der neben dem Hamilton-Operator für die Elektronen auch die Operatoren für die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen für die gewählte Kernlage $\bar{\mathbf{R}}$ enthält. Durch die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhält man die elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_i^{\text{El}}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r})$ und die elektronische (Gesamt-)Energie $E_i^{\text{El}}(\bar{\mathbf{R}})$ ²⁶⁾ zu einem oder mehreren elektronischen Zuständen i für die Kernkonfiguration $\bar{\mathbf{R}}$. Wiederholt man dieses Vorgehen für alle Kernanordnungen, die man für die Beschreibung des untersuchten Prozesses benötigt, erhält man die elektronische Wellenfunktion und die elektronische Energie als Funktion der Kernkoordinaten \mathbf{R} für die jeweils gesuchten elektronischen Zustände i . Die Energie E_i^{El} wird oft als Potentialenergiehyperfläche des i -ten elektronischen Zustands bezeichnet. Im Bild der Born-Oppenheimer-Näherung liefert sie das Potential für die Bewegung der Kerne des betrachteten elektronischen Zustands i . Ein Beispiel für einen eindimensionalen Schnitt zweier solcher Energieflächen wurde bereits gezeigt: In Abbildung 1.3 ist die Energie zweier elektronischer Zustände als Funktion des Torsionswinkels ρ zu sehen. Eine besondere Bedeutung haben die Minima des elektronischen Grundzustands E_0^{El} : Für ein starres Molekül markieren sie dessen Gleichgewichtsstruktur(en) \mathbf{R}^{GG} . Auch für die Schwingungen und Rotationen des Moleküls sind diese Kernlagen wichtig: Aus den Koordinaten \mathbf{R}^{GG} lassen sich die Rotationskonstanten \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} des Moleküls berechnen und aus der Krümmung der Potentialenergiehyperfläche um diese Kernlage die Frequenzen der Schwingungen des Moleküls gewinnen. Weil sie so bedeutend für die Charakterisierung von Molekülen ist, bildet die systematische Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung als Quantenchemie den Hauptarbeitszweig der Theoretischen Chemie. Auch wenn sie bei der Berechnung einiger Eigenschaften der hier untersuchten Moleküle zum Einsatz kam, wird ihre komplexe Methodik hier nicht erläutert; eine detaillierte Darstellung dieses Themas wird in zahlreichen Monographien geboten.²⁷⁾ – Das Prädikat »Näherung« verdient

26) Sie enthält gegebenenfalls auch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kernen, die für eine feste Kernanordnung konstant ist. In einigen Büchern wird zwischen der elektronischen Energie mit und ohne diesen Anteil unterschieden.

27) Standardwerke der Quantenchemie sind Levine (2000), Szabo/Ostlund (1996) und Helgaker/Jørgensen/Olsen (2000); schön erzählt ist Piela (2007); für Kenner der deutschen Sprache liefert Zülicke (1985) eine umfassende Darstellung mit zahlreichen Originalzitate.

Details 2.1

Zur in dieser Arbeit verwendeten Definition der Richtungskosinus S_{qQ} .²⁹⁾

Die Richtungskosinus S_{qQ} mit $q = x, y, z$ und $Q = X, Y, Z$ ermöglichen die Umrechnung laborfester Koordinaten X_i, Y_i, Z_i in molekülfeste Koordinaten x_i, y_i, z_i eines beliebigen Quantenteilchens i eines Moleküls, sei es Kern oder Elektron, durch die Vorschriften

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{xX} & S_{xY} & S_{xZ} \\ S_{yX} & S_{yY} & S_{yZ} \\ S_{zX} & S_{zY} & S_{zZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{xX} & S_{yX} & S_{zX} \\ S_{xY} & S_{yY} & S_{zY} \\ S_{xZ} & S_{yZ} & S_{zZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

beziehungsweise explizit

$$S_{xX} = \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi \quad (2.29a)$$

$$S_{xY} = \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi \quad (2.29b)$$

$$S_{xZ} = -\sin \theta \cos \chi \quad (2.29c)$$

$$S_{yX} = -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi \quad (2.29d)$$

$$S_{yY} = -\cos \theta \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi \quad (2.29e)$$

$$S_{yZ} = \sin \theta \sin \chi \quad (2.29f)$$

$$S_{zX} = \sin \theta \cos \phi \quad (2.29g)$$

$$S_{zY} = \sin \theta \sin \phi \quad (2.29h)$$

$$S_{zZ} = \cos \theta. \quad (2.29i)$$

Man benötigt sie häufig bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Molekülen mit externen Feldern, vergleiche dazu Kapitel 5.

die Idee von Born und Oppenheimer gleich in zweifacher Hinsicht. Zum einen ist es nicht möglich, den Hamilton-Operator für Kerne und Elektronen vollständig zu trennen. Es treten in dem nach Abtrennung der Translation verbleibenden Hamilton-Operator \hat{H}^{Int} neben dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}^{El} und dem Operator für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}^{Kerne} Massenspolarisationsterme \hat{H}^{MP} auf. Um diese Terme zu minimieren, führt man in der Regel das Kernschwerpunktsystem e_X, e_Y, e_Z -System (in dunklem Blau in Abbildung 2.1) ein. Es liegt parallel zum Koordinatensystem $e_{X'}, e_{Y'}, e_{Z'}$, hat jedoch seinen Ursprung im Schwerpunkt des Kerngerüsts des Moleküls. Massenspolarisationskorrekturen sind jedoch klein im Vergleich zu den nicht-adiabatischen Kopplungen, der zweiten Ursache für das gelegentliche Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung. Ihr Auftreten liegt in der Nicht-Vertauschbarkeit der elektronischen Wellenfunktion $\Phi_i^{\text{El}}(\vec{R}, \mathbf{r})$ mit dem Operator für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}^{Kerne} begründet, das heißt es gilt genau genommen nicht $\hat{T}^{\text{Kerne}} \Phi^{\text{El}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi^{\text{El}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}^{\text{Kerne}}$, so wie es bei Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung verlangt wird. Nicht-adiabatische Kopplungen spielen insbesondere bei der theoretischen Beschreibung von photochemischen Prozessen eine zentrale Rolle.²⁸⁾ Beide Korrekturen werden bei Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt. Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist eine solche Vernachlässigung angemessen: Es kann hier stets angenommen werden, dass sich die untersuchten Moleküle während der betrachteten Prozesse in ihrem elektronischen Grundzustand E_0^{El} befinden und die Kernbewegung daran nichts zu ändern vermag.

□ Separation von Rotationen und Schwingungen

Hat man durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung die elektronischen Energien E_i^{El} für die zur Beschreibung des untersuchten Prozesses relevanten Kernlagen \mathbf{R}

28) Ausführlich in Domcke/Yarkony/Köppel (2004) und Domcke/Yarkony/Köppel (2011) nachzulesen.

29) Vergleiche dazu auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 10) und Wilson/Decius/Cross (1980: Anhang I).

gefunden, wird im nächsten Schritt die verbleibende Schrödinger-Gleichung für sich bewegende Kerne gelöst. Da im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die elektronische Energie unabhängig von den Rotationsfreiheitsgraden ist, wird in der Regel versucht, die Schwingungen und Rotationen der Kerne durch eine weitere Koordinatentransformation voneinander zu trennen. Dazu wird das Koordinatensystem e_x, e_y, e_z eingeführt, das seinen Ursprung ebenfalls im Schwerpunkt der Kerne hat³⁰⁾, aber fest an das Molekül angebracht ist und mit ihm »mitrotiert«. Seine relative Orientierung zu dem raumfesten Koordinatensystem e_X, e_Y, e_Z wird durch drei Winkel, die Euler'schen Winkel θ, ϕ, χ , spezifiziert, die auf unterschiedliche Art und Weise definiert werden können. In dieser Arbeit wird durchgängig die in Abbildung 2.1 gezeigte Definition verwendet.³¹⁾ Durch die Einführung des molekülfesten Koordinatensystems werden die nach Abzug der drei Translationsfreiheitsgrade verbleibenden $3m - 3$ Kernfreiheitsgrade im Falle eines starren Moleküls in die drei Rotationskoordinaten θ, ϕ, χ , und $3m - 6$ Schwingungskordinaten Q_1, \dots, Q_{3m-6} separiert.³²⁾ Auch diese Trennung ist nicht exakt durchführbar. Um die Kopplungen zwischen Rotationen und Vibrationen zu minimieren, wird das molekülfeste Koordinatensystem e_X, e_Y, e_Z so an das Molekül angebracht, dass es den Eckhardt-Achsen entspricht.³³⁾ Die Koordinaten aller Kerne und Elektronen im raumfesten und molekülfesten Koordinatensystem lassen sich mit Hilfe der sogenannten Richtungskosinus S_{qQ} mit $q = x, y, z$ und $Q = X, Y, Z$ in Beziehung setzen. Die in dieser Arbeit verwendete Definition der Richtungskosinus ist in Details 2.1 angegeben; die Richtungskosinus werden im Verlauf der Arbeit noch an einigen Stellen Verwendung finden. Um die Rotations- und Schwingungseigenfunktionen zu berechnen, wird in der Regel angenommen, die Wellenfunktion für die Kerne zum i -ten elektronischen Zustand schreibe sich als

$$\Psi_{[i]}^{\text{Kerne}}(\theta, \phi, \chi, Q_1, \dots, Q_{3m-6}) = \Phi_{[i]}^{\text{Rot}}(\theta, \phi, \chi) \cdot \Phi_{[i]}^{\text{Vib}}(Q_1, \dots, Q_{3m-6}). \quad (2.30)$$

Die Schwingungseigenfunktionen $\Phi_{[i]}^{\text{Vib}}$ und Schwingungseigenenergien $E_{[i]}^{\text{Vib}}$ für den i -ten elektronischen Zustand erhält man aus der Lösung der Eigenwertgleichung des Operators

$$\hat{H}_{[i]}^{\text{Vib}} = \sum_{r=1}^{3m-6} \hat{T}_{Q_r}^{\text{Vib}} + E_i^{\text{El}}(Q_1, \dots, Q_{3m-6}), \quad (2.31)$$

wobei $\hat{T}_{Q_r}^{\text{Vib}}$ hier den Operator der kinetischen Energie zur Q_r -ten Schwingung bezeichnet. Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist die Situation entscheidend, in der sich die Moleküle im elektronischen Grundzustand E_0^{El} in (unmittelbarer Nähe) ihrer Gleichgewichtsstruktur R^{GG} (beziehungsweise ihrer Referenzstruktur R^{Ref} , siehe nächsten Paragraphen) befinden. Häufig nähert man für diesen Fall den Operator $\hat{H}_{[0]}^{\text{Vib}}$ als Summe von $3m - 6$ voneinander unabhängiger harmonischer Oszillatoren. Die Koordinaten Q_1, \dots, Q_{3m-6} entsprechen dann sogenannten Normalkoordinaten und geben die Auslenkung des Moleküls aus seiner Gleichgewichtsstruktur an. Die zugehörigen Eigenfunktionen $\Phi_{[i=0]}^{\text{Vib}} \approx \Phi_{s_1, \dots, s_{3m-6}; [i=0]}^{\text{HO}}(Q_1, \dots, Q_{3m-6})$ sind nach den $3m - 6$ Quantenzahlen s_1, \dots, s_{3m-6} klassifizierbar. Was die Charakteristika eines harmonischen Oszillators sind, kann an anderer

30) Dennoch findet man es in der Literatur fast ausschließlich als molekülfestes Koordinatensystem bezeichnet, wie Bunker/Jensen (1998) zurecht bemängeln.

31) Diese Definition entspricht der von Wilson/Decius/Cross (1980: Anhang 1); ihre Verwendung ist in der molekularen Physik üblich.

32) Hier sind lineare Moleküle ausgeschlossen. Sie erfordern eine gesonderte Behandlung, ausführlich zu finden zum Beispiel in Brown/Carrington (2003).

33) Vergleiche dazu Bunker/Jensen (1998: Kapitel 10).

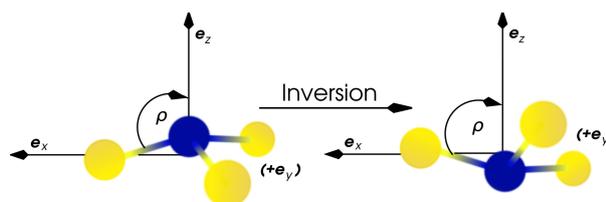
Stelle nachgelesen werden; Schwingungen sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.³⁴⁾ Die Rotationseigenfunktionen aus Gleichung (2.30) erhält man mit Hilfe des Modells des starren Rotators, das heißt $\Phi_{[i]}^{\text{Rot}} \approx \Phi_{J,k_J,m_J;[i]}^{\text{SR}}(\theta, \phi, \chi)$. Wodurch die Eigenschaften dieses Modells bestimmt sind und welche Bedeutungen die Quantenzahlen J, k_J, m_J haben, wird in Abschnitt 4 dieses Kapitels erläutert. Abschließend sei nochmals hervorgehoben, dass sowohl die Rotationswellenfunktionen $\Phi_{J,k_J,m_J;[i]}^{\text{SR}}$ als auch die Schwingungswellenfunktionen $\Phi_{s_1, \dots, s_{3m-6};[i]}^{\text{HO}}(Q_1, \dots, Q_{3m-6})$ für unterschiedliche elektronische Zustände im Allgemeinen unterschiedlich sind, wie hier durch den Index $[i]$ kenntlich gemacht wurde.

Die Vernachlässigung aller Kopplungsterme im molekularen Hamilton-Operator, die Produktform der molekularen Eigenfunktionen aus Gleichung (2.22), die Annahme der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung und die Verwendung des starren Rotators und des harmonischen Oszillators zur Beschreibung der Rotationen und der Schwingungen des Kerngerüsts bilden gemeinsam die Grundannahmen des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung.³⁵⁾ Dieses Modell spielt im Zusammenhang mit der molekularen Symmetriegruppe und bei der Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls eine zentrale Rolle, vergleiche Kapitel 3 und 4. Bei der Behandlung nicht-starrer Moleküle muss das in diesem Paragraphen skizzierte Vorgehen etwas modifiziert werden. Auf welche Weise dies geschieht, wird im folgenden Paragraphen erläutert.

§3: Zur theoretischen Behandlung nicht-starrer Moleküle Wann ist ein Molekül starr, wann nicht-starr? Gesagt wurde zwar bereits: Nicht-starre Moleküle sind Moleküle, deren interne Bewegungen beobachtbar sind. Ein quantitatives Kriterium wurde bisher jedoch nicht genannt. Wie ausgeführt, lassen sich die Spektren von Molekülen, zumindest grob, mit Hilfe einfacher Modelle deuten. Für die Spektren nicht-starrer Moleküle ist die Sachlage etwas komplizierter: Sie zeigen eine sogenannte Kontorsionsaufspaltung, die sich mit Hilfe der im letzten Paragraphen besprochenen Modelle nicht erklären lässt.³⁶⁾ Welche Ursache diese Aufspaltungen haben, lässt sich vielleicht am einfachsten anhand eines Beispiels illustrieren.

Abbildung 2.2

Definition der Inversionsvariablen ρ zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniaks NH_3 beziehungsweise des Trifluorammoniaks NF_3 . Gezeigt ist hier das klassische Bild dieser Schwingung. Die Schreibweise $(+e_y)$ gibt an, dass die molekülfeste e_y -Achse aus der Papierebene herausragt.



Ein sehr prominentes ist die Inversionsschwingung des Ammoniaks NH_3 , die hier mit der Inversionsschwingung des Trifluorammoniaks NF_3 verglichen werden soll. Wie sich diese Bewegung klassisch verstehen lässt, zeigt Abbildung 2.2. Berechnet man die elektronische Grundzustandsenergie E_0^{El} als Funktion der dort definierten Inversionskoordinate ρ mit Hilfe eines quantenchemischen Verfahrens, so erhält man die in Abbildung 2.3 für Ammoniak und in Abbildung 2.4 für Trifluorammoniak gezeigte Energiekurve. Sie ist eine symmetrische

34) Für die Anwendung des harmonischen Oszillators auf die Schwingungen von Molekülen siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 10 bis 12). Der harmonische Oszillator ist ein grundlegendes Modell der Quantenmechanik und wird zum Beispiel in Cohen-Tannoudji/Diu/Lalö (1999: Kapitel 5) ausführlich diskutiert.

35) Vergleiche Bunker/Jensen (1998: Kapitel 9 bis 12).

36) Ein Beispiel für eine Inversionsaufspaltung ist in Kroto (2003: S. 218) oder Bunker/Jensen (1998: S. 501) zu finden.

Funktion mit je zwei Minima, hier: gleicher Energie, die durch eine, für beide Moleküle unterschiedlich hohe Barriere V_0^{Inv} voneinander getrennt werden.³⁷⁾ Der Hamilton-Operator \hat{H}^{Inv} für die Kernbewegung aus Abbildung 2.2 lässt sich schreiben als

$$\hat{H}^{\text{Inv}} = \hat{T}_\rho + E_0^{\text{El}}(\rho), \quad (2.32)$$

mit der kinetischen Energie \hat{T}_ρ bezüglich der Inversionskoordinate ρ . Berechnet man die Eigenwerte dieses Operators, sind das Ergebnis die in Abbildung 2.3 für Ammoniak und in Abbildung 2.4 für Trifluorammoniak eingezeichneten Inversionsenergien $E_{\nu^{\text{Inv}}}^{\text{Inv}}$ als Funktion der Inversionsquantenzahl ν^{Inv} .³⁸⁾ Ein Vergleich zeigt:

□ **Im Spektrum des Ammoniaks ist eine Inversionsaufspaltung beobachtbar**

Im Fall des Ammoniaks tritt jede Inversionsenergie $E_{\nu^{\text{Inv}}}^{\text{Inv}}$ genau einmal auf und kann durch eine Inversionsquantenzahl ν^{Inv} eindeutig charakterisiert werden, zu sehen links in Abbildung 2.3. Die Energien gliedern sich jedoch zu Paaren ähnlicher Energie, zum Beispiel E_0^{Inv} und E_1^{Inv} , E_2^{Inv} und E_3^{Inv} et cetera. Wäre die Barriere V_0^{Inv} zwischen linkem und rechtem Minimum unendlich hoch, gehörten diese Paare zu identischen Energien, die sich eindeutig anhand der Quantenzahl ν^{hoch} identifizieren ließen, zu sehen rechts in Abbildung 2.3. Den Energieunterschied zwischen Energien, die zur selben Quantenzahl ν^{hoch} gehören, bezeichnet man als Tunnelaufspaltung $\Delta E_{\nu^{\text{Inv}}, \nu^{\text{Inv}+1}}^{\text{Inv}}$ mit $\nu^{\text{Inv}} = 0, 2, 4, \dots$. Für Ammoniak ist die Inversionsbarriere V_0^{Inv} so niedrig, dass eine solche Tunnelaufspaltung beobachtbar ist. Sie ist das Resultat des quantenmechanischen Tunneleffekts: Quantenobjekte besitzen die Fähigkeit, Potentialbarrieren – in diesem Beispiel ist es die Inversionsbarriere V_0^{Inv} – zu »durchtunneln«, auch wenn ihre Energie nach klassischer Vorstellung dafür nicht ausreicht. Obwohl also einige der Eigenwerte unterhalb der Inversionsbarriere liegen, ist es möglich, dass – sagt man es klassisch – Ammoniak vom linken in das rechte Minimum schwingt.³⁹⁾

□ **Im Spektrum des Trifluorammoniaks ist keine Inversionsaufspaltung zu beobachten**

Bei Trifluorammoniak ist die Barriere V_0^{Inv} zwischen beiden Minima so hoch, dass jede Inversionsenergie $E_{\nu^{\text{Inv}}}^{\text{Inv}}$ in Paaren (fast) gleicher Energie auftritt, das heißt zum Beispiel $E_{\nu^{\text{Inv}}=0}^{\text{Inv}} \approx E_{\nu^{\text{Inv}}=1}^{\text{Inv}}$, $E_{\nu^{\text{Inv}}=2}^{\text{Inv}} \approx E_{\nu^{\text{Inv}}=3}^{\text{Inv}}$, zu sehen rechts in Abbildung 2.4. Diese Energien gehören zur gleichen Quantenzahl ν^{hoch} , das heißt $E_{\nu^{\text{Inv}}=0}^{\text{Inv}} \approx E_{\nu^{\text{Inv}}=1}^{\text{Inv}} \approx E_{\nu^{\text{hoch}}=0}^{\text{Inv}}$, siehe links in Abbildung 2.4. Für Trifluorammoniak lässt sich also keine Tunnelaufspaltung beobachten. In diesem Fall reicht es aus, die Eigenwerte von \hat{H}^{Inv} , Gleichung (2.32), für nur eines der beiden Minima aus Abbildung 2.4 zu bestimmen. Man erhält dann als Ergebnis die Energien $E_{\nu^{\text{hoch}}}$ mit dem Unterschied, dass jeder Eigenwert nun genau einmal auftritt – statt wie vorher zweimal. Für starre Moleküle genügt also die Kenntnis der Potentialenergiefläche um ein Minimum, da die Barriere zwischen den Minima zu hoch ist, als dass die Auswirkung des Tunneleffektes in den Eigenwerten der Kontorsionsbewegung bemerkbar wäre. Die Bewegung um das ausgewählte Minimum lässt sich dann mit Hilfe einer Normalkoordinate beschreiben.

37) Die Barrierenhöhen im Vergleich: $V_0^{\text{Inv}}(\text{NH}_3) = 4,01 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ (aus Bunker/Jensen (1998: S. 496), $V_0^{\text{Inv}}(\text{NF}_3) = 5,46 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (aus Marynick (1980)).

38) Vergleiche dazu Bunker/Jensen (1998: S. 496 ff.). Der dort angegebene Hamilton-Operator wurde hier in einer vereinfachten Form angegeben, da lediglich eine qualitative und keine quantitative Diskussion erfolgen soll.

39) Direkt anhand der Inversionsschwingung des Ammoniaks erklärt wird der Tunneleffekt im Buch von Haken/Wolf (2003: S. 201 f.).

40) Diese Graphik wurde adaptiert aus Bunker/Jensen (1998: S. 497, Abbildung 15-3).

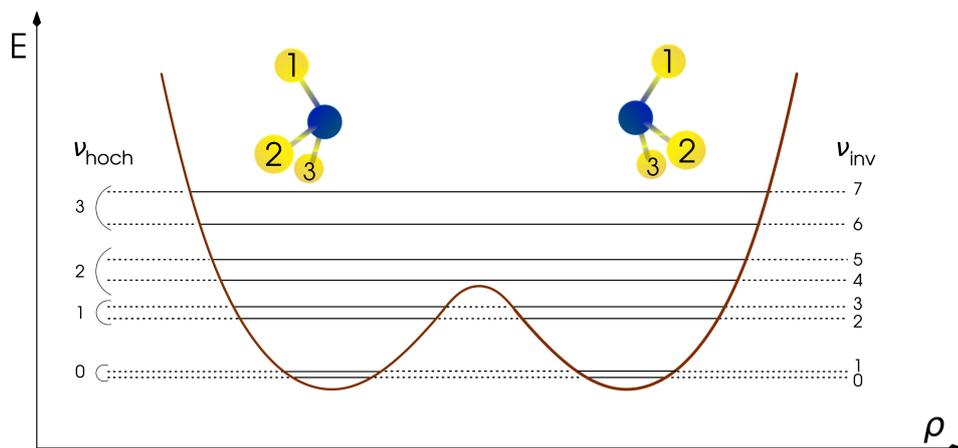


Abbildung 2.3

Skizze des elektronischen Grundzustands des Ammoniaks NH_3 entlang der in Abbildung 2.2 definierten Koordinate ρ . Die Energien $E_{v_{\text{inv}}}^{\text{Inv}}$ der Inversionsbewegung lassen sich eindeutig nach der Inversionsquantenzahl v_{inv} klassifizieren, zu sehen rechts im Bild. Wäre die Barriere V_0^{Inv} zwischen linkem und rechtem Minimum unendlich hoch, fielen die Inversionsenergien zu $v_{\text{inv}} = 0$ und $v_{\text{inv}} = 1$, $v_{\text{inv}} = 2$ und $v_{\text{inv}} = 3$ et cetera zusammen, angezeigt durch die Quantenzahl v_{hoch} , zu sehen auf der linken Seite. Der Energieunterschied der Zustände zu gleicher Quantenzahl v_{hoch} definiert die Tunnelaufspaltung. Im Falle des Ammoniaks ist die Barriere V_0^{Inv} so niedrig, dass eine solche Aufspaltung beobachtbar ist. ⁴⁰⁾

Das gesuchte quantitative Kriterium, ein Molekül als starr oder nicht-starr zu identifizieren, ist also die Tunnelaufspaltung $\Delta E_{v\mu}^{\text{Kon}}$ in den Eigenenergien der Kontorsionsfreiheitsgrade des Moleküls. Die Größe der Tunnelaufspaltung ist sowohl durch die Höhe V_0^{Kon} als auch durch die Breite ⁴¹⁾ der Barrieren bestimmt, die sich zwischen den Minima der elektronischen Energie in der Kontorsionsvariable beziehungsweise den Kontorsionsvariablen liegen. ⁴²⁾, ⁴³⁾ Für starre Moleküle, die keine beobachtbare Tunnelaufspaltung zeigen, ist jedes Minimum auf der Potentialenergiefläche des elektronischen Grundzustands durch »unüberwindbare« ⁴⁴⁾ Barrieren von den übrigen Minima getrennt.

Auf Grundlage dieses Kriteriums ist es nun möglich, für ein starres Molekül eine Gleichgewichtsstruktur zu definieren. Sie ist durch den Satz von Kernkoordinaten an der Stelle des Minimums \mathbf{R}^{GG} festgelegt. Da im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die elektronische Energie unabhängig von den Rotationskoordinaten ist, können die Euler'schen Winkel für die Gleichgewichtsstruktur jeden beliebigen Wert annehmen; für die Schwingungskordinaten gilt für die Gleichgewichtsstruktur $Q_1 = \dots = Q_{3m-6} = 0$. Die für die Bestimmung der Eigenzustände für Rotationen und Kernschwingungen notwendigen Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen lassen sich für ein starres Molekül eindeutig aus \mathbf{R}^{GG} und $E^{\text{El}}(\mathbf{R}^{\text{GG}})$ bestimmen, siehe oben. Bei einem nicht-starren Molekül ist zwischen mindestens

41) Vergleiche dazu Ley/Gerbig/Schreiner (2011). In der Literatur zur hochgenauen Spektroskopie wird in der Regel von »überwindbaren« und »unüberwindbaren« Barrieren gesprochen, siehe auch weiter unten in diesem Paragraphen.

42) Es spielt außerdem die reduzierte Masse in der kinetischen Energie \hat{T}^{Kon} eine Rolle. Je größer diese Masse ist, desto tiefer liegen die Eigenwerte E^{Kon} im Potential $E^{\text{El}}(\rho)$ und desto geringer ist – bei gleicher Barrierenhöhe V_0^{Kon} – die Tunnelaufspaltung.

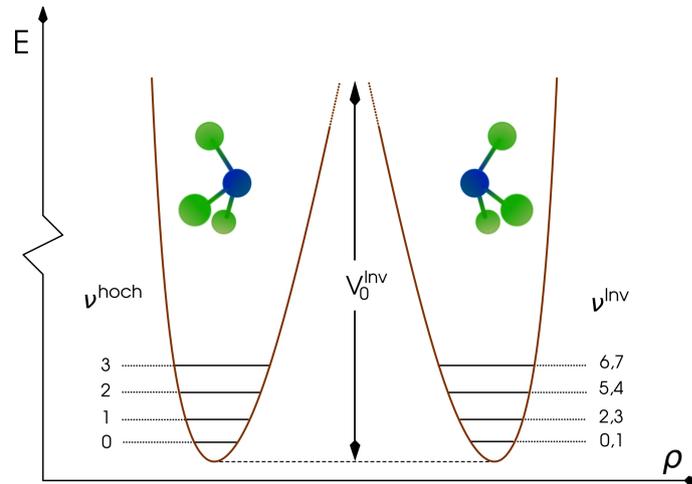
43) Die Anzahl solcher Minima ist nicht auf zwei beschränkt: Um zum Beispiel das Torsionsspektrum des Nitromethans zu verstehen, müssen sechs Minima berücksichtigt werden. Wie später noch erläutert wird, ist die Anzahl dieser Minima durch die Zahl der Versionen des Moleküls in der Struktur \mathbf{R}^{GG} an der Stelle dieses Minimums bestimmt. Vergleiche dazu Kapitel 3, Abschnitt 4.

44) So die Bezeichnung in der englischen Literatur, siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 3, Abschnitt 2).

45) Diese Graphik wurde adaptiert aus Bunker/Jensen (1998: S. 497, Abbildung 15-4).

Abbildung 2.4

Skizze des elektronischen Grundzustands des Trifluorammoniaks NF_3 entlang der in Abbildung 2.2 definierten Koordinate ρ . Das linke und das rechte Minimum sind hier durch eine »unüberwindbare« Barriere V_0^{Inv} getrennt. Die Inversionsenergien zu $\nu^{\text{Inv}} = 0$ und $\nu^{\text{Inv}} = 1, \nu^{\text{Inv}} = 2$ und $\nu^{\text{Inv}} = 3$ et cetera sind deshalb nicht zu unterscheiden, das heißt, sie zeigen keine beobachtbare Tunnelaufspaltung (rechts im Bild). In einem solchen Fall lassen sich die Inversionsenergien eindeutig nach der Quantenzahl ν^{hoch} klassifizieren (links im Bild).⁴⁵⁾



zwei Minima des elektronischen Grundzustands die Barriere »überwindbar« und eine Tunnelaufspaltung sichtbar. In einem solchen Fall lässt sich keine Gleichgewichtsstruktur mehr für das Molekül definieren, sondern nur noch eine Referenzstruktur. In der Referenzstruktur eines nicht-starren Moleküls hat neben den Euler'schen Winkeln, jede Kontorsionsvariable $\rho_1, \dots, \rho_{n_\rho}$ einen beliebigen Wert. So gehört zum Beispiel für das Inversionspotential des Ammoniaks aus Abbildung 2.3 zu jedem Punkt der Kurve dieselbe Referenzstruktur. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade reduziert sich für nicht-starre Moleküle um die Zahl der Kontorsionsfreiheitsgrade. Für sie gilt in der Referenzstruktur $Q_1 = \dots = Q_{3m-6-n_\rho} = 0$; die zu diesem Punkt gehörenden Kernkoordinaten werden zu R^{Ref} zusammengefasst. Sowohl Rotationskonstanten als auch die Schwingungsfrequenzen sind für ein nicht-starres Molekül Funktionen der Kontorsionsvariable.

Die hier angegebene Definition eines starren beziehungsweise nicht-starren Moleküls entspricht der in der Literatur üblicherweise verwendeten.⁴⁶⁾ Dort wird auch darauf hingewiesen, dass es streng genommen keine echten starren Moleküle gibt: Jede Barriere auf der Potentialenergiefläche, egal welches elektronischen Zustands, ist endlich hoch oder hat eine endliche Breite. Dies hat zur Folge, dass es immer eine Tunnelaufspaltung in den Kontorsions-eigenzuständen eines Moleküls gibt. Die Frage, ab welcher Tunnelaufspaltung $\Delta E_{\nu^{\text{Kon}}, \nu^{\text{Kon}+1}^{\text{Kon}}}$ ($\nu^{\text{Kon}} = 0, 2, \dots$) die Nicht-Starrheit eines Moleküls eine Rolle spielt, hängt von der Dauer der Untersuchung ab, die man an dem Molekül durchführen möchte. Ähnlich wie man den Bewegungen eines Moleküls eine Zeitskala zuordnen kann, ist es möglich die Tunnelzeit mit Hilfe der Relation $t_{\text{Tunnel}} = \hbar/\Delta E_{\nu^{\text{Kon}}, \nu^{\text{Kon}+1}^{\text{Kon}}$ abzuschätzen.⁴⁷⁾ Diese Zeit ist umso kleiner, je größer die Schwingungsenergien des Moleküls sind. Liegt die Dauer des Experiments im Bereich der Tunnelzeit der durch die Untersuchung angeregten Zustände, so muss man das Molekül in der Regel als nicht-starr behandeln, um die Ergebnisse zu deuten; ist die Tunnelzeit deutlich länger als die Dauer des Experiments, darf das Molekül als starr behandelt werden.

Für quantendynamische Simulationen sind es in der Regel aber nicht die Tunnelzeiten, die von Relevanz sind. Hier stellt sich die Frage: Welche Bereiche der Potentialenergiefläche(n) sind für zum Beispiel durch Laserpulse angeregten Wellenpakete zugänglich? Ein Beispiel wurde bereits besprochen: Für die photo-induzierte Dynamik von Fulven aus Abbildung 1.3 sind zwei Potentialminima in zwei elektronischen Zuständen relevant. Nach der Photoanregung ist es den im elektronisch angeregten Zustand erzeugten Wellenpaketen möglich, sich

46) Siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 3, Abschnitt 2).

47) Vergleiche Bunker/Jensen (2005: Kapitel 4, Abschnitt 5).

entlang der Torsionskoordinate über das gesamte Potential zu bewegen, während sie sich im elektronischen Grundzustand, nicht von einem Minimum in das andere herausbewegen könnten. Es wird also deutlich: Es ist vor allem der am Molekül induzierte Prozess, der über starr oder nicht-starr entscheidet.

Die quantitative Behandlung nicht-starrer Moleküle mit beliebig vielen Kontorsionsfreiheitsgraden $\rho_1, \dots, \rho_{n_\rho}$ ist ausgesprochen schwierig. Zwar ist es in guter Näherung gerechtfertigt, die Rotations-Kontorsionsbewegungen zunächst unabhängig von den übrigen Bewegungsformen zu behandeln. Sie untereinander zu trennen, so wie es in Gleichung (2.32) vorausgesetzt wird, ist im Allgemeinen aber nicht möglich. Auch eine allgemeine Formulierung eines Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ für beliebig viele Kontorsionsfreiheitsgrade ist nicht bekannt.⁴⁸⁾ Für die Torsionen von Molekülen mit einem Torsionsfreiheitsgrad wird diese Problematik in Kapitel 4 und 8 diskutiert, andere Fälle findet man in der Literatur besprochen.⁴⁹⁾

Fasst man die Argumentation der letzten vier Paragraphen zusammen und berücksichtigt, dass sich die Untersuchungen dieser Arbeit auf die Kernbewegung von Molekülen im elektronischen Grundzustand beschränken, so ergibt sich der Hamilton-Operator nullter Ordnung für die Kernbewegung zu⁵⁰⁾

$$\hat{H}_{\text{Kerne}}^{(0)} = \hat{H}^{\text{Trans}} + \hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{\text{Vib}} + E_0^{\text{El}} \quad (2.33a)$$

für ein starres, beziehungsweise zu

$$\hat{H}_{\text{Kerne}}^{(0)} = \hat{H}^{\text{Trans}} + \hat{H}^{\text{Rot-Kon}} + \hat{H}^{\text{Vib}} + E_0^{\text{El}} \quad (2.33b)$$

für ein nicht-starres Molekül. Die in Gleichung (2.22) angegebenen separablen Basisfunktionen schreiben sich bei Verwendung der in Paragraph 2 besprochenen Modelle als

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{(0)} = \Phi_{k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}}^{\text{FT}} \cdot \Phi_{J, k_J, m_J; [i=0]}^{\text{SR}} \cdot \Phi_{s_1, \dots, s_{3m-6}; [i=0]}^{\text{HO}} \cdot \Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}^{\text{KS}}, \quad (2.34a)$$

im Falle eines starren Moleküls, beziehungsweise als

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{(0)} = \Phi_{k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}}^{\text{FT}} \cdot \Phi_{J, k_J, m_J; [i=0]}^{\text{SR}} \cdot \Phi_{k_{\rho_1}, \dots, k_{\rho_{n_\rho}}; [i=0]}^{\text{Kon}} \cdot \Phi_{s_1, \dots, s_{3m-6-n_\rho}; [i=0]}^{\text{HO}} \cdot \Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}^{\text{KS}} \quad (2.34b)$$

für ein nicht-starres Molekül. Hier bezeichnen Φ^{FT} , Φ^{SR} , Φ^{HO} die Eigenfunktionen des freien Teilchens, des starren Rotators und die Schwingungseigenfunktionen in harmonischer Näherung, jeweils für den elektronischen Grundzustand. Die Funktionen Φ^{KS} bezeichnen die Eigenfunktionen für den Kernspin und können nach den beiden Quantenzahlen \mathcal{I} und $m_{\mathcal{I}}$ klassifiziert werden, vergleiche Abschnitt 4, Paragraph 4 dieses Kapitels. Im Falle eines nicht-starren Moleküls bezeichnen Φ^{SR} , Φ^{Kon} die *Basisfunktionen* für die Eigenfunktionen des Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ aus Gleichung (2.34) zur Beschreibung der drei Rotations- und n_ρ Kontorsionsbewegungen des Moleküls im elektronischen Grundzustand; die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ müssen im Allgemeinen mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens als Linearkombinationen der Funktionen Φ^{SR} , Φ^{Kon} gefunden werden. Welche explizite Gestalt die Funktionen Φ^{Kon} im Falle von Torsionen haben, wird in Abschnitt 4, Paragraph 2 dieses Kapitels diskutiert.

Ein Eigenzustand zur Beschreibung der Kernfreiheitsgrade eines starren Moleküls im elek-

48) Für Moleküle mit einem Kontorsionsfreiheitsgrad ist dies jedoch möglich, siehe dazu Kapitel 4, Abschnitt 3 und Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15).

49) Der Aufsatz von Hougen (2009) gibt einen Überblick zu dieser Fragestellung. Auch in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15) wird eine Fülle von Referenzen gegeben.

50) Man erhält ihn formal, indem man über die elektronischen Koordinaten mittelt und die Gültigkeit der im letzten Paragraphen besprochenen Modelle voraussetzt.

tronischen Grundzustand wird bei Verwendung des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung durch den Satz von Quantenzahlen

$$\mathfrak{n} = (k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}; J, k_J, m_J; \mathfrak{s}_1, \dots, \mathfrak{s}_{3m-6}; \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}) \quad (2.35a)$$

charakterisiert. Für ein nicht-starres Molekül lässt sich hingegen jede Basisfunktion zur Bestimmung der Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ mit Hilfe der Quantenzahlen

$$\mathfrak{n} = (k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}; J, k_J, m_J; k_{\rho_1}, \dots, k_{\rho_{n_\rho}}; \mathfrak{s}_1, \dots, \mathfrak{s}_{3m-6-n_\rho}; \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}) \quad (2.35b)$$

klassifizieren. Auf die Problematik der Bestimmung der Eigenfunktionen eines nicht-starren Moleküls bei Verwendung des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung wird in Kapitel 4, Abschnitt 3 noch genauer eingegangen. Der Index [$i = 0$] blieb hier unberücksichtigt und wird auch im Folgenden nicht mehr mitgeführt, da sich alle Untersuchungen dieser Arbeit auf den elektronischen Grundzustand beziehen.

Insbesondere für Fragestellungen der hochauflösenden Spektroskopie erweisen sich die hier genannten Modelle als zu ungenau und die Form der molekularen Eigenfunktionen gemäß Gleichung (2.22) ist keine gute Näherung. Jedoch ist es möglich – zumindest prinzipiell –, die exakten molekularen Wellenfunktion Φ^{Mol} als Linearkombinationen der separablen Basisfunktionen aus Gleichung (2.22) zu schreiben, das heißt als

$$\Phi^{\text{Mol}} = \sum_{\mathfrak{n}} c_{\mathfrak{n}} \Phi_{\mathfrak{n}}^{(0)}, \quad (2.36)$$

und die Koeffizienten $c_{\mathfrak{n}}$ im Rahmen des Ritz'schen Variationsverfahrens zu bestimmen. Dies wird in Kapitel 6 noch einmal aufgegriffen: Dort wird der Zusammenhang der Konversion von Kernspinisomeren, die unter anderem auf die Kopplung von Rotation und Kernspin zurückzuführen ist, mit unidirektionaler Rotationen untersucht.

Die in Teil II dieser Arbeit behandelten Prozesse beruhen auf der Manipulation der Rotations- und Kontorsionsbewegungen von Molekülen, für deren Beschreibung die Funktionen Φ^{Rot} , Φ^{Kon} und Φ^{KS} aus Gleichung (2.34) relevant sind. Eine wichtige Rolle bei der Bestimmung dieser Eigenfunktionen spielen Drehimpulsoperatoren; ihre Eigenschaften werden in Abschnitt 4 dieses Kapitels besprochen. Als Abschluss dieses Abschnittes wird kurz darauf eingegangen, wie man eine große Anzahl von identischen Molekülen innerhalb eines Gasverbandes behandeln kann.

§4: Moleküle bei endlicher Temperatur So schwierig sich die exakte Behandlung eines einzelnen Moleküls gestaltet, so unmöglich erscheint die vollständige Lösung der Schrödinger-Gleichung für viele von ihnen. Neben der Frage, wie man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen behandeln soll, gibt es vor allem ein grundsätzliches Problem: Wurde bisher davon ausgegangen, man könnte das zu untersuchende System mit Hilfe einer Wellenfunktion Ψ beschreiben, ist dies für Systeme aus sehr vielen Quantenteilchen praktisch nicht möglich.⁵¹⁾ Das ist verständlich: Wie aufwendig wäre es, ein Gas aus 10^{23} Molekülen durch eine Messung so zu präparieren, dass man den Zustand aller Moleküle kennt? Einen Zugang zur Lösung dieses Problems bietet die Statistische Physik.⁵²⁾ Eine ihrer zentralen Annahmen ist, dass jeder Zustand $\Psi_1, \dots, \Psi_r, \dots$, in dem sich ein Molekül innerhalb des untersuchten Systems

51) Tatsächlich ist es dann aber möglich, durch Verwendung des sogenannten Dichteoperators auch ein solch großes System eindeutig festzulegen. Die Eigenschaften dieses Operators sowie dessen Bedeutung bei der Beschreibung von großen Systemen werden zum Beispiel in Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999: Kapitel 3, Abschnitt 10), Tolman (1980: Paragraph 78-83) und Diu/Guthmann/Lederer/Roulet (1994: Ergänzung I.A) diskutiert.

52) Einführend: Hill (1986), Göpel/Wiemhöfer (2000); fortgeschritten: Tolman (1980); umfassend: Diu/Guthmann/Lederer/Roulet (1994).

befinden kann, mit einer bestimmten Häufigkeit $\omega_1, \dots, \omega_r, \dots$ mit $\sum_r \omega_r = 1$ auftritt. Misst man eine Observable \hat{A} , so tritt an die Stelle des Erwartungswertes der Ensemblemittelwert

$$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle(t) = \sum_r \omega_r \langle \hat{A} \rangle_{\Psi_r}(t), \quad (2.37)$$

wobei $\langle \hat{A} \rangle_{\Psi_r}$ den Erwartungswert von \hat{A} für den Zustand Ψ_r bezeichnet. Bei dieser Behandlung wird also zweimal gemittelt: einmal quantenmechanisch, einmal statistisch. Beide Mittelungen sind grundverschieden. Die quantenmechanische Mittelung ist eine aufgrund der Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie *notwendige* Mittelung über eine Vielzahl von Messungen, da sich im Allgemeinen nur der Mittelwert einer Observablen mit Sicherheit vorhersagen lässt, vergleiche Abschnitt 2, Paragraph 2. Die statistische Mittelung erfolgt aus *pragmatischen* Gründen; grundsätzlich ist die Bestimmung der Mittelwerte für jedes einzelne Molekül möglich, aufgrund der großen Zahl von Molekülen aber nicht praktikabel. Ist der Ensemblemittelwert aus Gleichung (2.37) zeitunabhängig, so befindet sich das System im statistischen Gleichgewicht. Die Wahrscheinlichkeiten ω_r sind je nach untersuchtem System und nach Art des Gleichgewichts unterschiedlich und können mitunter durch statistische Verfahren bestimmt werden.⁵³⁾

Eine Situation, die bei Fragestellungen der Chemie und der molekularen Physik häufig auftritt, ist ein Gas aus vielen identischen Molekülen, das sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Ein solches System wird durch die Temperatur T charakterisiert. Nimmt man an, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gases seien vernachlässigbar, so sind die Wahrscheinlichkeiten in Gleichung (2.37) durch eine Boltzmann-Verteilung

$$\omega_r = \frac{\exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}} \quad (2.38)$$

gegeben. Die Zahlen ω_r geben hier die Wahrscheinlichkeit an, ein beliebig herausgegriffenes Molekül mit der Energie E_r zum Eigenzustands Φ_r zu finden. Sie sind neben der Boltzmann-Konstante k_B durch das Verhältnis des Boltzmann-Faktors $\exp(-E_r/k_B T)$ zur (kanonischen) Zustandssumme \mathfrak{Z} bestimmt. Die Zustandssumme \mathfrak{Z} ist definiert als

$$\mathfrak{Z} = \sum_r g_r \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right), \quad (2.39)$$

wobei g_r den Entartungsgrad des molekularen Energieeigenwerts E_r berücksichtigt. Sie ist ein Maß dafür, wie viele verschiedene Zustände innerhalb des Systems bei einer vorgegebenen Temperatur T besetzt sind. Setzt man die Annahmen des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung als gültig voraus, ist es darüber hinaus möglich, die Wahrscheinlichkeiten ω_r in der Form

$$\omega_r = \omega^{\text{Trans}} \cdot \omega^{\text{Rot}} \cdot \omega^{\text{Kon}} \cdot \omega^{\text{Vib}} \quad (2.40)$$

zu faktorisieren und somit die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten eines Zustands einer bestimmten Bewegungsform getrennt von den übrigen Freiheitsgraden anzugeben.⁵⁴⁾ In Gleichung (2.40) wurde bereits berücksichtigt, dass für die vorliegende nur der Fall interessant ist, dass sich die Moleküle ausschließlich im elektronischen Grundzustand befinden und $\omega^{\text{El}} = 1$ ist.

Es ist zunächst erstaunlich, dass die Wahrscheinlichkeiten, ein *Molekül* mit einer bestimm-

53) Eine Übersicht über die verschiedenen Arten statistischer Gleichgewichte und der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten ω_r gibt zum Beispiel Hill (1987: Abschnitt 15).

54) Vergleiche dazu beispielsweise Hill (1986: Kapitel 9).

ten Energie unter einer Vielzahl seinesgleichen zu finden, einer Boltzmann-Verteilung, das heißt einer *klassischen* Verteilung entsprechen. Moleküle sind Quantenobjekte, die als solche einer Quantenstatistik folgen sollten, wie jener von Bose und Einstein im Falle eines bosonischen Moleküls oder jener von Fermi und Dirac im Falle eines fermionischen Moleküls. Tatsächlich jedoch gehen diese beiden Statistiken in die Boltzmann-Verteilung über, falls: (i) die Moleküldichte beziehungsweise der Druck klein ist, und/oder (ii) die Temperatur des Systems groß ist, und/oder (iii) die Masse der Teilchen des Systems groß ist.⁵⁵⁾ Was unter »groß« oder »klein« zu verstehen ist, ist abhängig von der konkreten Fragestellung und kann nicht pauschal beantwortet werden. In den hier untersuchten Fragestellungen wird die Boltzmann-Statistik jedoch in sehr guter Näherung erfüllt.⁵⁶⁾

In den zum Erhalt der Ergebnisse aus Kapitel 6, 7 und 8 durchgeführten Simulationen wurde angenommen, das untersuchte System befinde sich zur Zeit t_0 im thermischen Gleichgewicht, in dem die molekularen Zustände der Boltzmann-Verteilung Gleichung (2.38) genügen. Durch die Wechselwirkung mit einem Laserpuls wird das System jedoch aus dem thermischen Gleichgewicht ausgelenkt – zum Beispiel ist der in den Abbildung 1.5 gezeigte Erwartungswert $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle(t)$ von der Zeit abhängig und die Bedingung für ein statistisches Gleichgewicht nicht mehr erfüllt. In einem solchen Fall ist der Ensemblemittelwert in Gleichung (2.37) gegeben als

$$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle(t) = \sum_r \frac{\exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}} \langle \hat{A} \rangle_{\Psi_r(t)} ; \quad (2.41)$$

wobei $\langle \hat{A} \rangle_{\Psi_r(t)}$ den Erwartungswert für die Anfangsbedingung $\Psi_r(t_0) = \Phi_r$ bezeichnet. Wie man diese Erwartungswerte berechnet, wird in Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 3 besprochen. Die Berücksichtigung der Temperatur ist bei der Untersuchung von Kernspinisomeren zwingend erforderlich, da die Häufigkeit einer Sorte von Kernspinisomeren in einem Molekülverband (auch) durch die Temperatur bestimmt ist. Dies wird in Kapitel 4 im Detail diskutiert.

Das Energiespektrum eines Moleküls gliedert sich in verschiedene Abschnitte, die sich bestimmten Bewegungsformen des Moleküls zuordnen lassen, namentlich den Translationen des Schwerpunkts, den Rotationen und Schwingungen des Kerngerüsts, den elektronischen Freiheitsgraden und den Elektronen- beziehungsweise Kernspins. Eine Möglichkeit zur Beschreibung dieser Bewegungsformen bietet das Modell des Hamilton-Operators nullter Ordnung. Im Rahmen dieses Modells schreibt sich jeder molekulare Zustand in der Form Gleichung (2.22); wird die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung vorausgesetzt; werden Kopplungen zwischen Rotationen und Schwingungen vernachlässigt; werden Schwingungen in der harmonischen Näherung und Rotationen mit Hilfe des Modells des starren Kreisels behandelt; und werden die Spins der Kerne des Moleküls nur zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats berücksichtigt. Lässt sich für das behandelte Molekül eine Kontorsionsaufspaltung in dessen rovibronischen Spektrum beobachten, bezeichnet man das Molekül als nicht-starr, andernfalls als starr. Bei nicht-starreren Molekülen werden die Kontorsionsfreiheitsgrade gemeinsam mit den Rotationsfreiheitsgraden behandelt; eine Entkopplung von Rotationen und Kontorsionen ist im Allgemeinen nicht möglich. In einem Gasverband von Molekülen bei endlicher Temperatur ist die Häufigkeit eines molekularen Energieniveaus durch dessen Boltzmann-Faktor bestimmt, vergleiche Gleichung (2.38) und Gleichung (2.40); quantenmechanische Erwartungswerte müssen

55) Dies folgt aus der Überlegung, dass der mittlere Abstand \bar{r} zwischen zwei Molekülen groß gegenüber ihrer thermischen deBroglie-Wellenlänge sein muss. Vergleiche dazu Hill (1986: Kapitel 3 und Kapitel 4, Abschnitt 1), Diu/Guthmann/Lederer/Roulet (1994: Ergänzung I.A, Paragraph 2; Teil III, Abschnitt 4, Paragraph 3).

56) Vergleiche dazu auch Kapitel 5 und die dort zitierte Literatur.

durch den Ensemble-Mittelwert, Gleichung (2.41), ersetzt werden.

2.4 Molekulare Drehimpulse Drehimpulse sind bedeutend für die verschiedensten Formen von molekularen Bewegungen, seien es Rotationen, Torsionen, Spin oder auch mehrdimensionale Schwingungen. Ziel dieses Abschnitts ist es, die Grundlagen zur Theorie quantenmechanischer Drehimpulse darzustellen und die für diese Arbeit relevanten Themen – Torsionen, Rotationen und Kernspin – detailliert zu diskutieren.

Die allgemeine Definition eines quantenmechanischen Drehimpulses wird angegeben. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses durch die sukzessive Kopplung aller Einzeldrehimpulse des behandelten Systems wird skizziert. Das Modell des starren Rotators wird für die Drehungen in der Ebene und im Raum diskutiert; der erste Fall wird als Modell für die Torsionen eines Moleküls vorgestellt, der zweite als Modell für dessen Rotationen. Zum Abschluss dieses Kapitels wird erläutert, wie sich die Kernspinzustände eines Moleküls charakterisieren lassen. Obgleich einige der Themen sehr speziell sind, gelten sie als bekannt und können in der zitierten Literatur nachgelesen werden.⁵⁷⁾

§1: Einige Eigenschaften quantenmechanischer Drehimpulse Ein hermitescher Vektoroperator $\hat{\mathbf{J}}$ heißt Drehimpuls, wenn dessen drei raumfesten Komponenten ($\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$) die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = i\hbar \hat{J}_Z \quad [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] = i\hbar \hat{J}_Y \quad [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] = i\hbar \hat{J}_X \quad (2.42)$$

erfüllen.⁵⁸⁾ Es lässt sich zeigen, dass das Quadrat $\hat{\mathbf{J}}^2$ eines solchen Operators mit jeder der drei raumfesten Komponenten, zum Beispiel \hat{J}_Z , vertauscht.⁵⁹⁾ Das bedeutet, vergleiche Abschnitt 2, dass sich für $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_Z ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen Φ_{J, m_J} ⁶⁰⁾ wählen lässt. Die Eigenwertgleichungen für dieses Paar von Operatoren lauten

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Phi_{J, m_J} = J(J+1)\hbar^2 \Phi_{J, m_J} \quad (2.43a)$$

$$\hat{J}_Z \Phi_{J, m_J} = m_J \hbar \Phi_{J, m_J} \quad (2.43b)$$

das heißt, die Drehimpulseigenzustände sind durch zwei Quantenzahlen bestimmt: Die Drehimpulsquantenzahl J kann ganz oder halbzahlig sein, ihr Wertebereich endlich oder unendlich; für die Quantenzahl m_J sind bei vorgegebenem J die $2J+1$ -Werte $-J, -J-1, \dots, J-1, J$ möglich. Die Eigenfunktionen Φ_{J, m_J} sind, je nach Art des Drehimpulses, entweder analytische

57) Der Drehimpuls ist aufgrund seiner Relevanz für quantenmechanische Fragestellungen Gegenstand mehrerer Monographien. Die Details zu Paragraph 1 können zum Beispiel nachgelesen werden in Edmonds (1960: Kapitel 2 und 3), Zare (1988: Kapitel 1 bis 3), Messiah (1990: Kapitel 13) und Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999: Kapitel 6); für die in Paragraph 2 und 3 besprochenen freien Rotoren sind zum Beispiel Zare (1988: Kapitel 6) oder Kroto (2003: Kapitel 3) geeignet, zum eindimensionalen gehinderten Rotor liefert Leibscher/Schmidt (2009) einen guten Überblick; die Details für Paragraph 4 sind für Spin-1/2-Objekte sehr ausführlich in Pauncz (1979) beschrieben, sonst eignet sich auch Messiah (1990: Kapitel 13, Abschnitt 4).

58) Für bestimmte Drehimpulse – dazu zählt zum Beispiel der in Paragraph 2 dieses Abschnitts besprochene Rotationsdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ – kehrt sich in molekülfesten Koordinatensystemen das Vorzeichen auf den rechten Seiten der Gleichungen (2.42) um, das heißt $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar \hat{J}_z$ et cetera, was häufig als »anomale« Vertauschungsrelation bezeichnet wird. Eine Erklärung für diese Anomalie liefert zum Beispiel Zare (1988: S. 106).

59) Die Wahl der Z -Komponente ist willkürlich, entspricht aber der üblichen Alternative.

60) Oft wird der Index J für die Quantenzahl m auch weggelassen. Da in diesem Kapitel jedoch verschiedene physikalischen Realisierungen von Drehimpulsen behandelt werden, wird er stets mitgeführt, um Missverständnisse zu vermeiden.

Funktionen von Ortsvariablen oder abstrakte Zustände von ebenso abstrakten Spinvariablen.

Für ein System aus mehreren Objekten, wie zum Beispiel einem Molekül, ist neben den Drehimpulsen $\hat{\mathbf{J}}_i$ der einzelnen Objekte i , oft auch deren Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{J}}_i \quad (2.44)$$

von Bedeutung. Für beides, die einzelnen Drehimpulse $\hat{\mathbf{J}}_i$ und den Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$, gelten die Eigenwertgleichungen aus Gleichung (2.43). Das hat zur Konsequenz, dass sich die Eigenfunktionen der einzelnen Drehimpulse $\Phi_{J_i, m_{J_i}}$ mit Hilfe der beiden Quantenzahlen J_i und m_{J_i} klassifizieren lassen, die Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses Φ_{J, m_J} dagegen mit Hilfe der beiden Quantenzahlen J und m_J . Den Zusammenhang zwischen diesen Eigenfunktionen herzustellen und die Zusammensetzung der Quantenzahlen J und m_J aus den Quantenzahlen J_i und m_{J_i} zu bestimmen, ist Gegenstand der sogenannten Kopplung beziehungsweise Addition von Drehimpulsen. Hier soll nur die Kopplung von zwei Drehimpulsen umrissen werden, da es grundsätzlich möglich ist, jede Kopplung beliebig vieler Drehimpulse auf die sukzessive Kopplung zweier Drehimpulse zurückzuführen.⁶¹⁾

Bei der Addition von zwei Drehimpulsen, $\hat{\mathbf{J}}_1$ und $\hat{\mathbf{J}}_2$, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, die gemeinsamen Drehimpulszustände zu beschreiben. Eine Möglichkeit bieten die »ungekoppelten« Zustände, das heißt die Produkte $\Phi_{J_1, m_{J_1}} \Phi_{J_2, m_{J_2}}$. Sie sind gemeinsame Eigenfunktionen der vier Operatoren $\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_{Z_1}$ beziehungsweise $\hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{\mathbf{J}}_{Z_2}$ und werden dementsprechend durch die vier Quantenzahlen J_1, m_{J_1} beziehungsweise J_2, m_{J_2} eindeutig festgelegt. Die andere Möglichkeit, die gemeinsamen Eigenzustände zweier Drehimpulse zu beschreiben, bilden die »gekoppelten« Basiszustände Φ_{J, m_J} . Sie sind gemeinsame Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2$ beziehungsweise $\hat{\mathbf{J}}_Z = \hat{\mathbf{J}}_{Z_1} + \hat{\mathbf{J}}_{Z_2}$ und können mit Hilfe der Quantenzahlen J_1, J_2, J und m_J bezeichnet werden. Die Werte der Quantenzahl J sind durch die Clebsch-Gordan-Reihe vorgegeben, das heißt:

$$J = J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2|; \quad (2.45)$$

zu jedem möglichen Wert von J existieren $2J + 1$ -Werte, die mit $m_J = -J, \dots, J$ bezeichnet werden. Auch ist es möglich, über die Relation

$$\Phi_{J, m_J} = \sum_{m_{J_1}} \sum_{m_{J_2}} (-1)^{J_1 - J_2 + m_J} \sqrt{2J + 1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_{J_1} & m_{J_2} & -m_J \end{pmatrix} \Phi_{J_1, m_{J_1}} \Phi_{J_2, m_{J_2}} \quad (2.46)$$

eine allgemeine Beziehung zwischen den gekoppelten und ungekoppelten Basiszuständen herzustellen. Dabei definiert

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_{J_1} & m_{J_2} & -m_J \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

das sogenannte $3j$ -Symbol.⁶²⁾ Es kann nur dann von null verschieden sein, wenn

$$m_{J_1} + m_{J_2} - m_J = 0 \quad \text{und} \quad |J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2. \quad (2.48)$$

Dies wird in Kapitel 5 noch von Bedeutung sein.

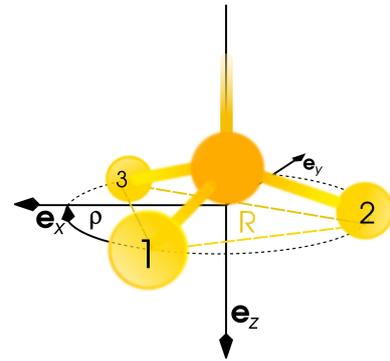
Die Drehimpulse, die in dieser Arbeit Anwendung finden, sind der Operator für den Rotationsdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ und der Operator für den Kernspin $\hat{\mathbf{I}}$ sowie die Kopplung der beiden,

61) Die Kopplung von drei und mehr Drehimpulsen wird zum Beispiel in Zare (1988) und Edmonds (1960) besprochen.

62) Eine explizite Formel für ein allgemeines $3j$ -Symbol ist zum Beispiel in Edmonds (1960: S. 58) zu finden.

Abbildung 2.5

Zum Modell des ebenen, eindimensionalen, starren Rotators zur Beschreibung der Torsion – hier am Beispiel einer Methylgruppe CH_3 – eines Fragmentes gegen den Rest eines Moleküls, zum Beispiel das in Abbildung 1.7 gezeigte Nitromethan. Der Torsionswinkel ρ ist in diesem Beispiel in Bezug auf die molekülfeste e_x -Achse definiert; die Torsionsachse entspricht der molekülfesten e_z -Achse.



der Operator für den Gesamtdrehimpuls \hat{F} . Der Rotationsdrehimpuls spielt eine zentrale Rolle bei der Beschreibung der Rotationen und Torsionen eines Moleküls; der Kernspin ist bei der Bestimmung des statistischen Gewichtes eines jeden Kernspinisomers, sowie bei der Beschreibung der dipolaren Wechselwirkung wesentlich. Dies wird in den folgenden vier Paragraphen genauer ausgeführt.

§2: Der starre eindimensionale Rotator als Modell für Torsionen in Molekülen Torsionen, das heißt die interne Drehung einzelner Teile eines Moleküls gegeneinander, können mit Hilfe des Modelles des ebenen starren Rotators beschrieben werden. Für den Moment soll angenommen werden, die Torsion ließe sich unabhängig von den Rotationen des Moleküls behandeln, wie es in sehr guter Näherung für das in Abbildung 1.7 gezeigte und in Kapitel 6 untersuchte Nitromethan CH_3NO_2 der Fall ist. In Abbildung 2.5 ist das klassische Abbild dieses Modells zu sehen: Die dort gezeigte Methylgruppe CH_3 soll sich um die molekülfeste e_z -Achse drehen, ohne dass sich die molekülfeste e_x - und e_y -Achse mit der Methylgruppe mitdreht und ohne dass sich der Abstand R der Protonen bei der Torsion ändern soll. Der Torsionswinkel ρ wird hier von der e_x -Achse zu Proton »1« im mathematisch positiven Sinn gezählt. Der Hamilton-Operator für dieses Modell schreibt sich als ⁶³⁾

$$\hat{H}^{\text{Tor}} = \frac{F}{\hbar^2} \hat{J}_\rho^2 + E_i^{\text{El}}(\rho). \quad (2.49)$$

mit $0 \leq \rho < 2\pi$. Hier definiert F die Torsionskonstante für die Methylgruppe aus Abbildung 2.5, vergleiche auch Kapitel 4, Abschnitt 3; der Operator für den Torsionsdrehimpuls \hat{J}_ρ ist explizit gegeben durch

$$\hat{J}_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}; \quad (2.50)$$

$E_i^{\text{El}}(\rho)$ ist das Torsionspotential, das heißt die Energie des i -ten elektronischen Zustands des Moleküls als Funktion der Torsionskoordinate ρ .

Für den Fall, dass $E_i^{\text{El}}(\rho) = 0$ ist – man spricht dann von einem freien, eindimensionalen, starren Rotor –, lassen sich die Eigenfunktionen $\Phi^{\text{Tor}}(\rho) \equiv \Phi_{k_\rho}$ und Eigenwerte E_{k_ρ} des

63) Der Hamilton-Operator für Torsion und Rotation wird in Kapitel 4 ausführlicher diskutiert. Ergebnis der Diskussion ist: Auch wenn sich Rotation und Torsion nicht separieren lassen, ist es möglich, die im weiteren Verlauf dieses Paragraphen diskutierten Eigenfunktionen als Ansatz zur Bestimmung der Rotations-Torsions-Eigenfunktionen zu verwenden. Ein Bezug zu den häufig verwendeten Modellen zur Beschreibung der Quantendynamik von Torsionen, vergleiche zum Beispiel Belz (2011), wird in Kapitel 8 hergestellt.

Hamilton-Operators aus Gleichung (2.49) analytisch berechnen. Sie lauten

$$\Phi_{k_\rho} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ik_\rho \rho) \quad (2.51a)$$

beziehungsweise

$$E_{k_\rho} = \mathcal{F}k_\rho^2, \quad (2.51b)$$

und sind beide durch eine Torsionsquantenzahl k_ρ bestimmt, die die Werte $k_\rho = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\infty$ annehmen kann. Beispiele für die Spektren freier ebener Rotoren werden in Kapitel 4, 6 und 8 ausführlich diskutiert.

Gelegentlich ist der freie eindimensionale Rotor ein gutes Modell (nicht nur) zur Beschreibung von Torsionen. Für Moleküle mit beobachtbarer Torsion ist in der Regel jedoch das Torsionspotential $E_i^{\text{El}}(\rho)$, egal welches elektronischen Zustands i , von Null verschieden. Grundsätzlich ist das Potential einer Torsion periodisch in 2π , da ρ und $\rho + 2\pi$ derselben physikalischen Situation entsprechen müssen. Das Torsionspotential lässt sich daher in Form einer Fourier-Reihe schreiben, so auch das Potential für den elektronischen Grundzustand ⁶⁴):

$$E_0^{\text{El}}(\rho) = \frac{1}{2} \sum_{n_s=0}^{\infty} V_{n_s}^{\text{Tor}} \cos(n_s \rho) + \frac{1}{2} \sum_{n_a=1}^{\infty} V_{n_a}^{\text{Tor}} \sin(n_a \rho). \quad (2.52)$$

Im Allgemeinen lassen sich die Eigenwerte und -funktionen des Hamilton-Operators in Gleichung (2.49) mit einem Potential der Form Gleichung (2.52) nicht mehr analytisch bestimmen; nur für bestimmte Fälle existieren solche Lösungen. Nähert man zum Beispiel das Potential in Gleichung (2.52) als

$$E_0^{\text{El}}(\rho) \approx \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 + \cos(z\rho)), \quad (2.53)$$

wobei V_0^{Tor} die Torsionsbarriere des elektronischen Grundzustands bezeichnet und z eine ganze Zahl ist ⁶⁵), so ist die Lösung bekannt. Die stationäre Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.6), lässt sich für diesen Fall in die Mathieu'sche Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{d\tilde{\rho}^2} \Phi^{\text{Tor}} + \left(a_{\tilde{K}_\rho}^{[z]} - 2\tilde{V}_0^{\text{Tor}} \cos(2\tilde{\rho}) \right) \Phi^{\text{Tor}} = 0 \quad (2.54)$$

überführen. Hier bezeichnet $\tilde{\rho} = z\rho/2$ einen skalierten Torsionswinkel und $\tilde{V}_0^{\text{Tor}} = V_0^{\text{Tor}}/z^2\mathcal{F}$ eine skalierte, effektive Barrierenhöhe; $a_{\tilde{K}_\rho}^{[z]}$ ist der K_ρ -te charakteristische Wert der Mathieu-Gleichung mit $\tilde{K}_\rho = 0, 1, 2, \dots$ für ein z -zähliges Potential. Die charakteristischen Werte stehen über

$$E_{\tilde{K}_\rho} = \frac{z^2\mathcal{F}}{4} a_{\tilde{K}_\rho}^{[z]} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} \quad (2.55)$$

mit den Eigenwerten des Hamilton-Operator aus Gleichung (2.49) für ein Potential der Form Gleichung (2.53) in Beziehung. Die dazugehörigen Eigenfunktionen $\Phi^{\text{Tor}} \equiv \Phi_{\tilde{K}_\rho}$ sind Mathieu-Funktionen, die sich ihrerseits teilen in die kosinusartigen-elliptischen

$$\Phi_{2\tilde{K}_\rho} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{ce}_{2\tilde{K}_\rho/z}(\tilde{\rho}, \tilde{V}_0^{\text{Tor}}) \quad (2.56a)$$

64) Dies gilt auch für jeden elektronisch angeregten Zustand, vergleiche zum Beispiel Abbildung 1.3 aus Kapitel 1. Betrachtet man mehrere elektronische Zustände sind die Entwicklungskonstanten $V_{n_s}^{\text{Tor}}$ beziehungsweise $V_{n_a}^{\text{Tor}}$ für verschiedene elektronische Zustände im Allgemeinen verschieden.

65) Sie bezeichnet die Zähligkeit des Rotors, eine Größe, die eng verknüpft ist mit der Permutationssymmetrie des rotierenden Fragments, vergleiche Kapitel 3 und 4.

und die sinusartigen-elliptischen Mathieu-Funktionen

$$\Phi_{2\tilde{k}_\rho+1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{se}_{2\tilde{k}_\rho/z}(\tilde{\rho}, \tilde{V}_0^{\text{Tor}}). \quad (2.56b)$$

Damit die Eigenfunktionen bezüglich der Torsionskoordinate ρ periodisch in 2π sind, müssen sie, geschrieben in der skalierten Variable $\tilde{\rho}$, die Bedingung $\Phi_{\tilde{k}_\rho}(\tilde{\rho}) = \Phi_{\tilde{k}_\rho}(\tilde{\rho} + z\pi)$ erfüllen. Die Mathieu-Funktionen gehören zu den sogenannten speziellen Funktionen und haben eine Vielzahl interessanter Eigenschaften.⁶⁶⁾ Für niedrige Barrieren ist es beispielsweise sinnvoll, sie als Linearkombinationen der Eigenfunktionen des freien, eindimensionalen, starren Rotators, Gleichung (2.51a), darzustellen

$$\Phi_{\tilde{k}_\rho} = \sum_{k_\rho} c_{k_\rho} \Phi_{k_\rho} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k_\rho} c_{k_\rho} \exp(ik_\rho \rho), \quad (2.57)$$

und die Koeffizienten c_{k_ρ} mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens, vergleiche Abschnitt 2 dieses Kapitels, zu bestimmen. Wie in Details 2.2 erläutert, liefert ein solches Variationsverfahren z -Sätze von Lösungen. Dies steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Symmetrie des Systems, wie in Kapitel 3, 4, 6 und 8 ausführlich besprochen wird.

§3: Rotationen starrer Moleküle Erweitert man das Modell des eindimensionalen, starren Rotators auf drei Dimensionen, so man erhält man das Modell des starren Kreisels. In der theoretischen Beschreibung von Molekülen wird dieses Modell oft zur Behandlung dessen Rotation herangezogen. Der Hamilton-Operator eines starren Kreisels schreibt sich als

$$\hat{H}^{\text{Rot}} = \frac{\mathfrak{A}}{\hbar^2} \hat{J}_a^2 + \frac{\mathfrak{B}}{\hbar^2} \hat{J}_b^2 + \frac{\mathfrak{C}}{\hbar^2} \hat{J}_c^2; \quad (2.63)$$

\mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} sind hier die Rotationskonstanten, die über die Beziehungen

$$\mathfrak{A} \equiv \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad \mathfrak{B} \equiv \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad \mathfrak{C} \equiv \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (2.64)$$

im direkten Zusammenhang mit den Hauptträgheitsmomenten I_q , $q = a, b, c$ des Moleküls stehen; \hat{J}_q sind die Komponenten des Drehimpulses für die Rotation des Kerngerüsts. Alle genannten Größen beziehen sich auf das Hauptachsensystem $\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b, \mathbf{e}_c$ des Moleküls. Dieses Achsensystem ist stets so gewählt, dass die Darstellung des Trägheitstensors \mathbf{I} , eines Tensors zweiter Stufe, einer Diagonalform entspricht, das heißt:

$$I_{aa} = \sum_{i=1}^m M_i (b_i^2 + c_i^2) \equiv I_a \quad (2.65a)$$

$$I_{bb} = \sum_{i=1}^m M_i (a_i^2 + c_i^2) \equiv I_b \quad (2.65b)$$

$$I_{cc} = \sum_{i=1}^m M_i (a_i^2 + b_i^2) \equiv I_c \quad (2.65c)$$

beziehungsweise

$$I_{ab} = - \sum_{i=1}^m M_i a_i b_i = 0 \quad (2.65d)$$

$$I_{bc} = - \sum_{i=1}^m M_i b_i c_i = 0 \quad (2.65e)$$

66) Ausführlich zum Beispiel in Abramowitz/Stegun (1972: Kapitel 20) diskutiert.

Details 2.2

Zur Berechnung der Eigenfunktionen des eindimensionalen, gehinderten, starren Rotator als Linearkombination der Eigenfunktionen seines freien Pendants.

Wie in Abschnitt 2 dieses Kapitels beschrieben, lassen sich die Koeffizienten aus dem Ansatz Gleichung (2.57) durch die Diagonalisierung der Matrixdarstellung H^{Tor} des Operators \hat{H}^{Tor} aus Gleichung (2.49) mit dem Potential aus Gleichung (2.53) in der Basis der Eigenfunktionen des freien Rotors aus Gleichung (2.51a) bestimmen. Die Matrixelemente $H_{k'_\rho, k_\rho}$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} H_{k'_\rho, k_\rho} &= \int_0^{2\pi} \Phi_{k'_\rho} \hat{H}^{\text{Tor}} \Phi_{k_\rho} d\rho \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-ik'_\rho \rho) \left(\frac{F}{\hbar^2} j_\rho^2 + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{4} (\exp(i\bar{z}\rho) + \exp(-i\bar{z}\rho) + 2) \right) \exp(ik_\rho \rho) d\rho \\ &= \left(E_{k_\rho} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} \right) \delta_{k'_\rho, k_\rho} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{4} \delta_{k'_\rho, k_\rho + \bar{z}} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{4} \delta_{k'_\rho, k_\rho - \bar{z}}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Dabei wurde im zweiten Schritt die Eulerdarstellung des Kosinus

$$\cos(\bar{z}\rho) = 1/2 (\exp(i\bar{z}\rho) + \exp(-i\bar{z}\rho)) \quad (2.59)$$

verwendet und im dritten Schritt das Kronecker-Delta $\delta_{i,j}$ mit der Eigenschaft

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases} \quad (2.60)$$

eingeführt. Aus der letzten Zeile von Gleichung (2.58) geht hervor, dass die Matrix H^{Tor} in der Basis der Eigenfunktionen des freien Rotors gemäß

$$H^{\text{Tor}} = H_0 \oplus H_1 \oplus \dots \oplus H_{z-1} \quad (2.61)$$

in z -Blöcke zerfällt, wobei gilt

$$\begin{array}{cccccccc} \dots & \Phi_{-2\bar{z}} & \Phi_{-\bar{z}} & \Phi_0 & \Phi_{\bar{z}} & \Phi_{2\bar{z}} & \dots & \text{bilden die Basis für } H_0 \\ \dots & \Phi_{-2\bar{z}+1} & \Phi_{-\bar{z}+1} & \Phi_1 & \Phi_{\bar{z}+1} & \Phi_{2\bar{z}+1} & \dots & \text{bilden die Basis für } H_1 \\ & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \dots & \Phi_{-\bar{z}-1} & \Phi_{-1} & \Phi_{\bar{z}-1} & \Phi_{2\bar{z}-1} & \Phi_{3\bar{z}-1} & \dots & \text{bilden die Basis für } H_{z-1}. \end{array} \quad (2.62)$$

Jeder dieser Blöcke kann unabhängig von den übrigen diagonalisiert werden, das heißt, die Koeffizienten und Eigenwerte von H^{Tor} zerfallen in z unterschiedliche Sätze von Lösungen. Wie insbesondere in Kapitel 3 und 4 diskutiert, hängt dies mit der Symmetrie des untersuchten Systems zusammen.

$$I_{ac} = - \sum_{i=1}^m M_i a_i c_i = 0, \quad (2.65f)$$

wobei M_i der Masse und a_i, b_i, c_i den Koordinaten des i -ten Kerns entspricht, und $I_a \leq I_b \leq I_c$ beziehungsweise $\mathfrak{A} \geq \mathfrak{B} \geq \mathfrak{C}$, vergleiche Gleichung (2.64). Befindet sich das Molekül in seiner Gleichgewichtsstruktur, so fällt das Hauptachsensystem mit dem molekülfesten Koordinatensystem aus Abbildung 2.1 zusammen.⁶⁷⁾ Die Zuordnung der molekülfesten Achsen e_x, e_y, e_z zu den Achsen des Hauptachsensystems e_a, e_b, e_c ist je nach Art des starren Kreisels unterschiedlich; die drei möglichen Zuordnungen für ein rechtshändiges Koordinatensystem, die als Typ I', II', III' -Konvention bezeichnet werden, sind in Tabelle 2.2 gezeigt.

Je nachdem, wie viele der Rotationskonstanten $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ voneinander verschieden sind, klassifiziert man vier unterschiedliche Typen starrer Kreisel:

□ Asymmetrische Kreisel

67) Es ist dann auch üblich, die Rotationskonstanten als $\mathfrak{A}^{\text{GG}}, \mathfrak{B}^{\text{GG}}, \mathfrak{C}^{\text{GG}}$ zu bezeichnen. Hier und im weiteren Verlauf der Arbeit wird darauf verzichtet, da sich alle angegebenen Rotationskonstanten stets auf Gleichgewichtsbeziehungsweise Referenzstrukturen beziehen.

Tabelle 2.2

Die drei möglichen Zuordnungen der molekülfesten Achsen e_x, e_y, e_z zu den Hauptträgheitsachsen e_a, e_b, e_c , bei Beschränkung auf rechtshändige Koordinatensysteme.

	I^r	II^r	III^r
e_x	e_b	e_c	e_a
e_y	e_c	e_a	e_b
e_z	e_a	e_b	e_c

Alle Rotationskonstanten sind voneinander verschieden, das heißt $\mathcal{A} > \mathcal{B} > \mathcal{C}$. Beispiele aus Abbildung 1.7 sind alle dort gezeigten Isotopologe des Ethens sowie das Tetrafluorethen. Auch das in Kapitel 1 besprochene Wasser gehört zu dieser Sorte Kreisel.

□ Symmetrische Kreisel

Genau zwei der drei Rotationskonstanten sind gleich. Man unterscheidet weiter: Gilt $\mathcal{A} > \mathcal{B} = \mathcal{C}$, bezeichnet man den Körper als prolaten symmetrischen Kreisel, ist $\mathcal{A} = \mathcal{B} > \mathcal{C}$ als oblaten symmetrischen Kreisel. Ein Beispiel für die erste Sorte Kreisel ist das in Abbildung 1.7 gezeigte Propadien, ein oblater symmetrischer Kreisel ist zum Beispiel das in Abbildung 2.4 zu sehende Trifluorammoniak NF_3 .

□ Sphärische Kreisel

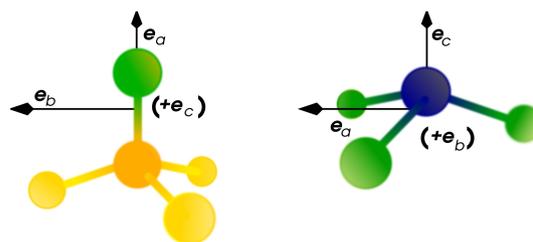
Alle Rotationskonstanten sind gleich, das heißt $\mathcal{A} = \mathcal{B} = \mathcal{C}$, wie es zum Beispiel bei Methan CH_4 der Fall ist. Keines der hier behandelten Moleküle gehört zu dieser Art Kreisel.

□ Lineare Moleküle

Lineare Moleküle sind ein Sonderfall, für den $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ und $\mathcal{B} = \mathcal{C}$. Zu dieser Klasse von Kreiseln zählen beispielsweise der in Kapitel 1 erwähnte molekulare Stickstoff N_2 oder Wasserstoff H_2 .

Abbildung 2.6

Links: Das Hauptachsensystem eines prolaten symmetrischen Kreisels, hier: CH_3F in seiner Gleichgewichtsstruktur. Rechts: Das Hauptachsensystem eines oblaten symmetrischen Kreisels, hier: NF_3 in seiner Gleichgewichtsstruktur. Die Schreibweise $(+e_b)$ beziehungsweise $(+e_c)$ gibt an, dass die molekülfeste e_b - beziehungsweise e_c -Achse aus der Papierebene herauszeigt.



Die in dieser Arbeit untersuchten starren Moleküle, gehören also zu den symmetrischen und asymmetrischen Kreiseln. Ihre Eigenfunktionen und Eigenwerte sollen im Folgenden genauer besprochen werden; die Behandlung der anderen beiden Fälle kann an anderer Stelle nachgelesen werden.⁶⁸⁾

Im Falle eines symmetrischen Kreisels ist die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators des starren Rotators aus Gleichung (2.63) analytisch lösbar. Seine Eigenfunktionen schreiben

68) Für eine umfassende Darstellung der Lösung des Eigenwertproblems eines nicht-linearen starren Rotators siehe Kroto (2003: Kapitel 3) oder Zare (1988: Kapitel 6). Wie bereits erwähnt, erfordern lineare Moleküle eine gesonderte Behandlung; sie ist zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 17) oder sehr ausführlich in Brown/Carrington (2003) zu finden.

sich als

$$\Phi^{\text{Rot}}(\theta, \phi, \chi) \equiv \Phi_{J, k_J, m_J} = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \left(\mathcal{D}_{m_J, k_J}^J(\phi, \theta, \chi) \right)^*, \quad (2.66)$$

wobei \mathcal{D}_{m_J, k_J}^J die Wigner'schen Rotationsmatrizen zu den Quantenzahlen J, k_J, m_J definiert; ihre explizite Form kann in der Literatur zur Quantentheorie des Drehimpulses gefunden werden.⁶⁹⁾ Da der Hamilton-Operator in Gleichung (2.63) im Falle eines symmetrischen Kreisels nicht nur mit \hat{J}^2 und \hat{J}_Z , sondern auch noch mit dem Operator \hat{J}_z vertauscht⁷⁰⁾, können dessen Eigenfunktionen nach drei Quantenzahlen J, k_J, m_J klassifiziert werden. Die möglichen Werte dieser Quantenzahlen sind

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty \quad k_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J, \quad (2.67)$$

das heißt, die Drehimpulsquantenzahl J ist im Falle der Rotation ganzzahlig und (zumindest prinzipiell) nach oben unbeschränkt. Die Bedeutung der zusätzlichen Quantenzahl k_J ist je nach Art des Kreisels unterschiedlich: Ist der symmetrische Kresel prolat, wird die I^r -Konvention verwendet, mit $e_z = e_a$ und $k_J = k_a$, vergleiche Tabelle 2.2; für einen oblaten symmetrischen Kresel wählt man die III^r -Konvention, sodass $e_z = e_c$ und $k_J = k_c$.⁷¹⁾ Je ein Beispiel für das Hauptachsensystem eines prolaten beziehungsweise oblaten symmetrischen Kreisels ist in Abbildung 2.6 zu sehen. – Das Spektrum für einen prolaten symmetrischen Kresel schreibt sich als

$$E_{J, K_a} = \mathfrak{B} J(J+1) + (\mathfrak{A} - \mathfrak{C}) K_a^2 \quad \text{mit} \quad K_a = |k_a|, \quad (2.68a)$$

das eines oblaten symmetrischen Kreisels ist durch

$$E_{J, K_c} = \mathfrak{B} J(J+1) - (\mathfrak{A} - \mathfrak{C}) K_c^2 \quad \text{mit} \quad K_c = |k_c| \quad (2.68b)$$

gegeben. Eine Illustration beider Spektren ist in Abbildung 2.7 in grün (prolater symmetrischer Kresel) beziehungsweise braun (oblater symmetrischer Kresel) zu sehen. Die Rotationskonstanten \mathfrak{A} und \mathfrak{C} sind dort für beide Rotoren gleich gewählt; die Energieniveaus sind mit J_{K_a} beziehungsweise J_{K_c} bezeichnet, gezeigt sind alle Zustände bis $J = 2$. Es wird deutlich: Für einen prolaten symmetrischen Kresel steigen die Energien bei gegebenem J mit K_a ; bei einem oblaten symmetrischen Kresel ist die Energie bei gegebenem J umso größer, je kleiner K_c ist. Jedes der abgebildeten Niveaus ist für $m_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$ zu festem J und K_a beziehungsweise K_c identisch und deshalb zur zweifachen Entartung in K_a beziehungsweise K_c für K_a beziehungsweise $K_c \neq 0$ zusätzlich $2J + 1$ -fach in m_J entartet.

Für einen asymmetrischen Kresel lassen sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamilton-Operators aus Gleichung (2.63) nicht mehr analytisch bestimmen; eine numerische Lösung ist notwendig. Auch hinsichtlich der Vertauschbarkeit mit den Komponenten des Drehimpulsoperators unterscheiden sich asymmetrische Kresel von ihren symmetrischen Pendanten. Zwar vertauscht der Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels, ebenso wie der eines symmetrischen Kreisels, mit dem Quadrat des Rotationsdrehimpulses \hat{J}^2 und dessen laborfesten Komponente \hat{J}_Z , sodass auch die Eigenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels

69) Z.B. in Zare (1988: Kapitel 3, Abschnitt 5).

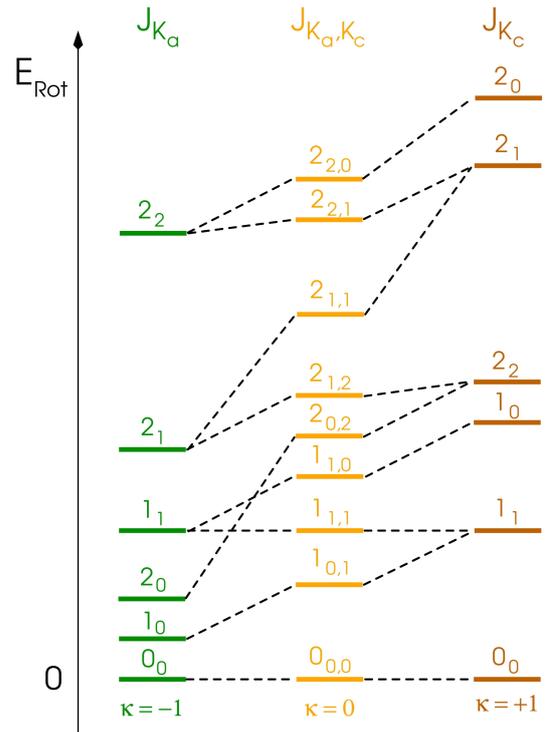
70) Oder mit jeder anderen molekülfesten Komponente von \hat{J} ; die Wahl der z -Komponente ist ebenfalls willkürlich.

71) In beiden Fällen wählt man diejenige Achse, die zu dem jeweils nicht-entarteten Eigenwert des Trägheitstensors Θ gehört. Die anderen beiden Achsen des Hauptachsensystems, e_b und e_c im prolaten Fall beziehungsweise e_a und e_b im oblaten Fall, sind nicht eindeutig festgelegt, da jede beliebige Drehung um die e_a - beziehungsweise e_c -Achse, die Rotationskonstanten \mathfrak{B} und \mathfrak{C} beziehungsweise \mathfrak{A} und \mathfrak{B} unverändert lässt.

72) Diese Graphik ist adaptiert aus Bunker/Jensen (1998: S. 251).

Abbildung 2.7

Das Spektrum eines prolates symmetrischen Kreisels J_{K_a} ($\kappa = -1$, grün), eines asymmetrischen Kreisels J_{K_a, K_c} ($\kappa = 0$, orange) und eines oblates symmetrischen Kreisels J_{K_c} ($\kappa = 1$, braun). Im linken Spektrum ist somit $\mathcal{A}_{\text{pro}} > \mathcal{B}_{\text{pro}} = \mathcal{C}_{\text{pro}}$, im mittleren Spektrum $\mathcal{A}_{\text{asym}} > \mathcal{B}_{\text{asym}} > \mathcal{C}_{\text{asym}}$, im rechten Spektrum $\mathcal{A}_{\text{obl}} = \mathcal{B}_{\text{obl}} > \mathcal{C}_{\text{obl}}$. Für die hier gezeigten Spektren gilt darüber hinaus: $\mathcal{A}_{\text{pro}} = \mathcal{A}_{\text{asym}} = \mathcal{A}_{\text{obl}}$ und $\mathcal{C}_{\text{pro}} = \mathcal{C}_{\text{asym}} = \mathcal{C}_{\text{obl}}$; die Konstante \mathcal{B} wird von links nach rechts größer.⁷²⁾



nach der Rotationsquantenzahl J und der Quantenzahl m_J klassifiziert werden können. Aber ungleich dem Hamilton-Operator eines symmetrischen Kreisels vertauscht der Hamilton-Operator des asymmetrischen Kreisels nicht mehr mit einer der molekülfesten Komponenten von $\hat{\mathbf{J}}$; die Eigenzustände des asymmetrischen Kreisels lassen sich nicht mehr nach der Quantenzahl k_J klassifizieren. Zur numerischen Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen ist es üblich den Hamilton-Operator in Gleichung (2.63) in der Form

$$\hat{H}^{\text{Rot}} = \frac{1}{2\hbar^2} (\mathcal{A} + \mathcal{C}) \hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{1}{2} (\mathcal{A} - \mathcal{C}) \hat{\mathbb{H}} \quad (2.69)$$

zu schreiben, sodass der Operator

$$\hat{\mathbb{H}} = \frac{\hat{J}_a^2}{\hbar^2} + \kappa \frac{\hat{J}_b^2}{\hbar^2} - \frac{\hat{J}_c^2}{\hbar^2} \quad (2.70)$$

die gesamte »Asymmetrie« des Kreisels enthält. Die Größe

$$\kappa \equiv \frac{2\mathcal{B} - \mathcal{A} - \mathcal{C}}{\mathcal{A} - \mathcal{C}} \quad (2.71)$$

bezeichnet man daher auch als »Asymmetrie-Parameter«. Sein Wert zeigt an, wie sehr sich der behandelte Rotor von einem prolates beziehungsweise oblates symmetrischen Kreisels unterscheidet. Es ist $-1 \leq \kappa \leq +1$, wobei $\kappa = -1$ dem Grenzfall des prolates symmetrischen Kreisels und $\kappa = +1$ dem Grenzfall des oblates symmetrischen Kreisels entspricht. Zur Lösung des Eigenwertproblems des Operators Gleichung (2.69) wird in der Regel das Ritz'sche Variationsverfahren angewandt, vergleiche Abschnitt 2, Paragraph 4 dieses Kapitels; als Basis dienen dabei sogenannte Wang-Funktionen

$$\Phi_{J, K_J, m_J}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{J, K_J, m_J} \pm \Phi_{J, -K_J, m_J}) \quad (2.72a)$$

Tabelle 2.3

Die Matrixelemente des Operators \hat{H} aus Gleichung (2.70) in der Basis der Wang-Funktionen, Gleichung (2.72), für die vier Matrizen \mathfrak{E}_+^{J,m_J} , \mathfrak{E}_-^{J,m_J} , \mathfrak{O}_+^{J,m_J} und \mathfrak{O}_-^{J,m_J} . Die Konstanten F , \mathfrak{H} , \mathfrak{G} sind in Tabelle 2.4 definiert; die Bedeutung von K_J ist durch die Wahl der Achsenkonvention bestimmt.

$$\mathfrak{E}_+^{J,m_J} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{0,0}^{J,m_J} & \sqrt{2} \mathbb{H}_{0,2}^{J,m_J} & 0 & \dots \\ \sqrt{2} \mathbb{H}_{0,2}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{2,2}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{2,4}^{J,m_J} & \\ 0 & \mathbb{H}_{2,4}^{J,m_J} & & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \mathfrak{E}_-^{J,m_J} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{2,2}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{2,4}^{J,m_J} & 0 & \dots \\ \mathbb{H}_{2,4}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{4,4}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{4,6}^{J,m_J} & \\ 0 & \mathbb{H}_{4,6}^{J,m_J} & & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\mathfrak{O}_+^{J,m_J} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{1,1}^{J,m_J} + \mathbb{H}_{-1,1}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{1,3}^{J,m_J} & 0 & \dots \\ \mathbb{H}_{1,3}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{3,3}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{3,5}^{J,m_J} & \\ 0 & \mathbb{H}_{3,5}^{J,m_J} & & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \mathfrak{O}_-^{J,m_J} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{1,1}^{J,m_J} - \mathbb{H}_{-1,1}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{1,3}^{J,m_J} & 0 & \dots \\ \mathbb{H}_{1,3}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{3,3}^{J,m_J} & \mathbb{H}_{3,5}^{J,m_J} & \\ 0 & \mathbb{H}_{3,5}^{J,m_J} & & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_{K_J, K_J}^{J,m_J} &= F \cdot J(J+1) + (\mathfrak{G} - F) \cdot K_J^2 \\ \mathbb{H}_{K_J, K_J \pm 2}^{J,m_J} &= \mathfrak{H} \sqrt{J(J+1) - K_J(K_J-1)} \sqrt{J(J+1) - (K_J-1)(K_J-2)} \\ \mathbb{H}_{K_J', K_J}^{J,m_J} &= 0 \quad \text{falls } K_J' \neq K_J, K_J \pm 2 \end{aligned}$$

für $K = |k| \neq 0$ und

$$\Phi_{J,0,m_J}^+ = \Phi_{J,0,m_J} \quad (2.72b)$$

das heißt spezielle Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels aus Gleichung (2.66). Die Bedeutung der Quantenzahl K_J hängt hier von der Wahl der Achsenkonvention ab, das heißt $K_J = K_a$ für die Typ I' -Konvention beziehungsweise $K_J = K_c$ für die Typ III' -Konvention. Wie beschrieben, erhält man die Eigenwerte und Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels bei einem solchen Vorgehen durch Diagonalisierung der Matrixdarstellung \mathbf{H}^{Rot} des Operators \hat{H}^{Rot} , Gleichung (2.69), in der Basis der Wang-Funktionen, Gleichung (2.72). Die Matrix \mathbf{H}^{Rot} weist wegen der Vertauschbarkeit von \hat{H}^{Rot} mit \hat{J}^2 und \hat{J}_Z eine charakteristische Blockstruktur auf und schreibt sich als

$$\mathbf{H}^{\text{Rot}} = \begin{pmatrix} \boxed{\mathbf{H}^{J=0, m_J=0}} & 0 & \dots \\ 0 & \boxed{\mathbf{H}^{J=1, m_J=-1}} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} = \bigoplus_{J=0}^{\infty} \bigoplus_{m_J=-J}^{+J} \mathbf{H}^{J,m_J} \quad (2.73)$$

mit

$$\mathbf{H}^{J,m_J} = \frac{J(J+1)}{2} (\mathfrak{A} + \mathfrak{C}) \mathbf{1}_{2J+1} + \frac{1}{2} (\mathfrak{A} - \mathfrak{C}) \mathbf{H}^{J,m_J}; \quad (2.74)$$

sie zerfällt in Blöcke zu verschiedenem J und verschiedenem m_J . Jede der Matrizen \mathbf{H}^{J,m_J} in Gleichung (2.74) zerfällt ihrerseits in die vier Blöcke

$$\mathbf{H}^{J,m_J} = \mathfrak{E}_+^{J,m_J} \oplus \mathfrak{E}_-^{J,m_J} \oplus \mathfrak{O}_+^{J,m_J} \oplus \mathfrak{O}_-^{J,m_J} \quad (2.75)$$

mit den Eigenschaften aus Tabelle 2.3. Für die Matrixelemente der vier Matrizen gilt demnach:

- ▶ Keines der Matrixelemente ist abhängig von m_J , das heißt, Matrizen \mathbf{H}^{J,m_J} zu gleichem J aber unterschiedlichem m_J sind identisch.
- ▶ Die Matrix-Elemente von \mathbf{H}^{J,m_J} sind neben den Quantenzahlen J und K_J allein durch den in Gleichung (2.71) definierten Asymmetrie-Parameter κ bestimmt. Ihre explizite Form ist wie die Bedeutung der Quantenzahl K_J abhängig von der Wahl der Achsenkonvention, siehe Tabelle 2.4.
- ▶ Zwischen zwei Wang-Zuständen Φ_{J,K_J,m_J}^\pm und Φ_{J,K'_J,m_J}^\pm existieren nur dann von null verschiedene Matrixelemente, wenn: (i) K_J und K'_J beide gerade oder beide ungerade sind und (ii) sie im Index \pm übereinstimmen. Daraus ergeben sich die vier Matrizen aus Gleichung (2.75): Alle Wang-Funktionen zu geradem K_J und mit dem Index + beziehungsweise – bilden die Basis zu den Matrizen \mathfrak{E}_+^{J,m_J} beziehungsweise \mathfrak{E}_-^{J,m_J} ; alle Wang-Funktionen zu ungeradem K_J und mit Index + beziehungsweise – bilden die Basis zu den Matrizen \mathfrak{O}_+^{J,m_J} beziehungsweise \mathfrak{O}_-^{J,m_J} .

Jede Blockstruktur, sei es Gleichung (2.74) oder Gleichung (2.75), hat zur Konsequenz, dass sich jeder einzelne Block getrennt von den übrigen diagonalisieren lässt. Das bedeutet: Die Eigenwerte der Matrix \mathbf{H}^{Rot} können für jedes J , jedes m_J , und für die vier Gruppen von Wang-Zuständen getrennt berechnet werden – die Lösung des Eigenwertproblems des asymmetrischen Kreisels entspricht also dem Fall, dass die unendlich dimensionale Matrix \mathbf{H}^{Rot} in Blöcke endlicher Dimension zerfällt, die sich numerisch exakt lösen lassen. Das Zerfallen der Matrix \mathbf{H}^{J,m_J} in die genannten Blöcke lässt sich auch mit Hilfe von Symmetrieargumenten verstehen und ist, wie in Kapitel 4 ausgeführt wird, bei der Identifikation der Kernspinisomere der hier behandelten starren Kreisels von zentraler Bedeutung. Die durch Diagonalisierung der Matrix \mathbf{H}^{J,m_J} gefundenen Eigenwerte $E_{J,\tau}$ und Eigenfunktionen Φ_{J,τ,m_J} werden neben den Quantenzahlen J und m_J gewöhnlich noch nach der »Asymmetrie-Quantenzahl«⁷³⁾ $\tau = K_a - K_c$ mit $\tau = -J, \dots, 0, \dots, +J$ klassifiziert. Diese Zahl erlaubt es, die $2J + 1$ Eigenfunktionen und Eigenwerte zu einem J nach wachsender Energie zu sortieren, so wie es in orange in Abbildung 2.7 illustriert ist. Dort sind schematisch die Eigenzustände eines asymmetrischen Kreisels bis $J = 2$ gezeigt und mit J_{K_a,K_c} bezeichnet. Man kann sehen, dass die Energie $E_{J,\tau}$ zu einem J desto höher sind, je größer τ ist. Zu erkennen ist auch, dass die Entartung der Zustände zu gleichem K_a beziehungsweise K_c bei einem asymmetrischen Kreisels aufgehoben wird. Den sich ergebenden Energieunterschied solcher Zustände bezeichnet man als Asymmetrieaufspaltung; sie ist umso größer, je größer J und je kleiner K_a beziehungsweise K_c ist, vergleiche ebenfalls Abbildung 2.7.

Alle genannten Eigenschaften des symmetrischen und asymmetrischen Kreisels werden später helfen, die Ergebnisse zur kernspinselektiven Ausrichtung des Propadiens, der Isotopologie des Ethens und des Tetrafluorethens im Detail zu verstehen.

§4: Zu den Kernspinzuständen eines Moleküls Am Beispiel des Para- und Orthowasserstoffs wurde in Kapitel 1, Abschnitt 2 gezeigt, dass für die Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls unter anderem die Gesamtspinquantenzahl \mathcal{I} eine Rolle spielt. Wie im ersten Paragraph dieses Abschnitts beschrieben, erhält man die verschiedenen Werte von \mathcal{I} aus den Kernspinquantenzahlen \mathcal{I}_i der einzelnen Kernspins i . Diese Quantenzahlen sind je nach Kern unterschiedlich; eine Liste mit den Werten für \mathcal{I}_i der für diese Arbeit relevanten Kerne ist in Tabelle 2.5 gezeigt.

73) Diesen Begriff findet man häufig in der Literatur zur Rotationsspektroskopie. Jedoch ist τ keine echte Quantenzahl, da sie keine Symmetrieeigenschaft des asymmetrischen Kreisels widerspiegelt. Vergleiche auch Kapitel 3.

Tabelle 2.4

Die Werte der Konstanten aus Tabelle 2.3 in Abhängigkeit von der Zuordnung der Hauptträgheitsachsen zu den molekülfesten Achsen.

	I^r	II^r	III^r
F	$1/2(\kappa - 1)$	0	$1/2(\kappa + 1)$
G	1	κ	-1
H	$-1/4(\kappa + 1)$	$1/2$	$1/4(\kappa - 1)$

Tabelle 2.5

Eine Übersicht der Kernspinnquantenzahlen \mathcal{I}_i der für diese Arbeit relevanten Kerne und die Anzahl $g_{\mathcal{I}_i}$ der Spinzustände.⁷⁴⁾

Kern	^1H	^2H	^{12}C	^{19}F	^{11}B	^{16}O
\mathcal{I}_i	$1/2$	1	0	$1/2$	$3/2$	0
$g_{\mathcal{I}_i}$	2	3	1	2	4	1

Für die Quantenzahlen \mathcal{I}_i und $m_{\mathcal{I}_i}$ jedes Kerns gelten die gleichen Regeln wie für die Quantenzahlen aller Drehimpulse: Zu einem vorgegebenen \mathcal{I}_i gibt es $g_{\mathcal{I}_i} = 2\mathcal{I}_i + 1$ mögliche Werte für $m_{\mathcal{I}_i}$, die man oft auch als Einstellmöglichkeiten des Spins $\hat{\mathcal{I}}_i$ bezeichnet. Die Eigenfunktionen $\Phi_{\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i}}(\Sigma_i)$ sind im Falle des Spins jedoch besonders: Sie sind abstrakte Funktionen einer abstrakten Spinvariablen

$$\Sigma_i = \{-\mathcal{I}_i, -\mathcal{I}_i + 1, \dots, \mathcal{I}_i - 1, \mathcal{I}_i\} \quad (2.76)$$

und definiert als

$$\Phi_{\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i}}(\Sigma_i) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \Sigma_i = m_{\mathcal{I}_i} \\ 0 & \text{falls } \Sigma_i \neq m_{\mathcal{I}_i} \end{cases} \quad (2.77)$$

Ebenso wie die Eigenfunktionen der bislang besprochenen Rotationsdrehimpulse sind sie paarweise orthogonal zueinander, das heißt, sie erfüllen die Bedingung⁷⁵⁾

$$\sum_{\Sigma_i} \Phi_{\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i}}(\Sigma_i) \Phi_{\mathcal{I}_i, m'_{\mathcal{I}_i}}(\Sigma_i) = \delta_{m_{\mathcal{I}_i}, m'_{\mathcal{I}_i}} \quad (2.78)$$

Sie werden in der Regel als Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathcal{I}}^2, \hat{\mathcal{I}}_Z$ gewählt; man bezeichnet sie deshalb auch als raumquantisiert. Unter gewissen Umständen ist diese Art der Beschreibung des Spins nicht angemessen, und seine Berücksichtigung muss anders erfolgen.⁷⁶⁾

Wie in Paragraph 1 beschrieben, können die möglichen Gesamtspinnquantenzahlen \mathcal{I} durch

74) Die Werte für die Kernspinnquantenzahlen von sehr vielen Nukliden können im Internet unter: <http://atom.kaeri.re.kr/> (Zugriff am 21. April 2012) gefunden werden.

75) Gelegentlich findet man statt der Summation eine »Integration« über die Spinvariablen Σ , oft aus Gründen der Übersicht. So zum Beispiel in Szabo/Ostlund (1996) für den Elektronenspin.

76) Dies ist eine Frage des sogenannten Kopplungsfalles. Sehr ausführlich wird diese Problematik in Brown/Carrington (2003: Kapitel 6, Abschnitt 7) behandelt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Spin stets raumquantisiert angenommen.

Tabelle 2.6

Eine Übersicht der Gesamtspinquantenzahlen \mathcal{I} und der Zahl $g_{\mathcal{I}}$ der zugehörigen Spinzustände der hier untersuchten Systeme. Die Zahl in eckigen Klammern gibt die Häufigkeit der jeweiligen Gesamtspinquantenzahl an.

System	$^1\text{H}_2$	$^1\text{H}_3$	$^1\text{H}_4$	$^2\text{H}_2$	$^{19}\text{F}_2$	$^{16}\text{O}_2$	$^{11}\text{B}_2$
\mathcal{I}	1, 0	3/2, 1/2[2]	2, 1[3], 0[2]	2, 1, 0	2, 1[3], 0[2]	0	3, 2, 1, 0
$g_{\mathcal{I}}$	4	8	16	9	16	1	16

die sukzessive Kopplung der einzelnen Kernspins $\hat{\mathcal{I}}_i$ gefunden werden. Die Werte der Gesamtspinquantenzahl \mathcal{I} für die Spinsysteme der hier untersuchten Moleküle ist in Tabelle 2.6 angegeben, ebenso wie die Anzahl der Gesamtspinzustände $g_{\mathcal{I}} = (g_{\mathcal{I}_i})^{n_{\text{Spins}}}$, wobei n_{Spins} der Anzahl der Spins entspricht. Die zu diesen Gesamtspinzuständen gehörigen Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathcal{I}}^2$ und $\hat{\mathcal{I}}_Z$ können entweder durch die sukzessive Anwendung von Gleichung (2.46) oder mit Hilfe der Molekülsymmetrie-Gruppe bestimmt werden. Für das Beispiel eines Spinsystems aus zwei Spin-1/2-Teilchen ist ersteres Verfahren in Beispiel 2.1 erläutert, die letztere Variante kommt in den Kapiteln 4, 6, 7 und 8 zur Anwendung.

Beispiel 2.1

Kopplung zweier Drehimpulse am Beispiel zweier Spin-1/2-Teilchen.

Ein einzelner Kernspin $\mathcal{I}_i = 1/2$ hat die zwei Einstellmöglichkeiten $m_{\mathcal{I}_i} = \pm 1/2$, zu denen die Eigenfunktionen

$$\Phi_{1/2, 1/2}(\Sigma_i) \equiv \alpha(\Sigma_i) \quad \text{und} \quad \Phi_{1/2, -1/2}(\Sigma_i) \equiv \beta(\Sigma_i) \quad (2.79)$$

gehören. Setzt sich ein System aus zwei solchen Spins zusammen, so erhält man die möglichen Kernspinquantenzahlen aus der Clebsch-Gordan-Reihe, Gleichung (2.45), mit dem Ergebnis

$$\mathcal{I} = 1, 0, \quad (2.80)$$

das heißt, es existieren $(2 \cdot 1/2 + 1)^2 = 4$ Gesamtspinzustände. Die zu diesen Quantenzahlen \mathcal{I} und $m_{\mathcal{I}}$ gehörenden Eigenfunktionen lassen sich aus den vier möglichen Produktfunktionen

$$\alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2) \quad \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) \quad \alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) \quad \alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2) \quad (2.81)$$

gewinnen. Durch Anwendung von Gleichung (2.46) erhält man zum Beispiel für $\mathcal{I} = 1$ und $m_{\mathcal{I}} = 1$

$$\Phi_{1,1}(\Sigma_1, \Sigma_2) = \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2), \quad (2.82)$$

sofern man die Auswahlregel Gleichung (2.48) und

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & -1 \end{pmatrix} = -1/\sqrt{3} \quad (2.83)$$

beachtet. Die Funktionen zu den übrigen Spinzuständen erhält man entsprechend; das Ergebnis sind die vier Spinfunktionen aus Gleichung (1.5) und Gleichung (1.6).

Jeder quantenmechanische Drehimpuls muss den Vertauschungsrelationen aus Gleichung (2.42) genügen. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses eines Systems lassen sich durch die sukzessive Kopplung aller Einzeldrehimpulse mit Hilfe von Gleichung (2.45) und Gleichung (2.46) bestimmen. Durch Anwendung dieses Verfahrens können beispielsweise die Gesamtkernspinzustände eines Moleküls ermittelt werden. Zur Behandlung von Torsionen eines Moleküles eignet sich der ebene, starre Rotator. Für den Fall, dass die Torsionsbarriere verschwindet, entsprechen die Eigenfunktionen und Eigenwerte denen aus Gleichung (2.51a) beziehungsweise Gleichung (2.51b); für eine endliche Torsionsbarriere lassen sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens bestimmen, vergleiche Details 2.2. Rotationen eines Moleküls können

mit Hilfe des dreidimensionalen starren Rotators behandelt werden. Im Falle eines symmetrischen Kreisels lassen sich die Eigenfunktionen und Eigenwerte analytisch angeben, vergleiche Gleichung (2.66) und Gleichung (2.68); für die Berechnung der Eigenfunktionen und Eigenwerte eines asymmetrischen Kreisels ist die Anwendung des Ritz'schen Variationsverfahrens mit den Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels als Testfunktionen üblich.

Die systematische Bestimmung der Eigenzustände eines Moleküls ist der erste Schritt zur Identifikation dessen Kernspinisomere. Ein nächster ist die Bestimmung der Symmetrie des Moleküls. Welche Konzepte es im Zusammenhang mit molekularen Symmetrien gibt und welches sich davon zur Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküls eignet, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

»Gewissheit gibt allein die Mathematik.
Aber leider streift sie nur den Oberrock
der Dinge. Wer je ein gründliches Erstaunen
über die Welt empfunden, will mehr.
Er philosophiert.«

Wilhelm Busch

3

Molekulare Symmetrien

3.1 Symmetrien des molekularen Hamilton-Operators Symmetrien begegnen uns im Alltag überall. Vermutlich wüsste jeder auf die Frage nach einem symmetrischen Objekt, sofort eine Antwort zu geben. Eine häufige wäre sicher »ein Fußball«. Was diesen so symmetrisch macht, wüsste man wahrscheinlich auch: Man kann ihn um einen bestimmten, je nach Art des Fußballs verschiedenen Winkel drehen, ohne im Nachhinein sagen zu können, ob er tatsächlich gedreht wurde. Seine Symmetrie ist also Ergebnis seiner Unveränderlichkeit, seiner Invarianz unter Drehungen. Formuliert man es allgemein, so hat ein Objekt genau dann eine Symmetrie, wenn es Operationen gibt, die es invariant lassen. Man sagt dann, das Objekt sei symmetrisch bezüglich seiner Symmetrioperationen. Die abstrakten Begriffe »Objekt« und »Operationen« fallen hier nicht umsonst. Denn nicht nur Gegenstände aus dem Alltag sind mitunter symmetrisch – auch für mathematische Ausdrücke kann es Symmetrioperationen geben. Zum Beispiel wird die Funktion $f(x) = x^2$ nicht verändert, ersetzt man x durch $-x$. Neben geometrischen Symmetrien, das heißt der Invarianz eines Objektes unter Drehungen und/oder Spiegelungen sind es vor allem solche Arten von Symmetrioperationen, die für die Naturwissenschaften interessant sind. Überhaupt spielen Symmetrien dort eine ganz besondere Rolle: Sie sind oft mit einer Erhaltungsgröße des betrachteten Systems verbunden. Seien es Impuls- oder Drehimpulserhaltung in der klassischen Mechanik, die Ladungserhaltung in der Elektrodynamik, oder die Erhaltung der Energie in jeder physikalischen Teildisziplin – keinem Gebiet der Physik ist das Prinzip der Erhaltungsgröße und das damit verbundene Konzept von Symmetrioperationen fremd.¹⁾

Dies gilt auch für die Quantenmechanik. Das mathematische Objekt, dessen Symmetrien dort von Bedeutung sind, ist der Hamilton-Operator \hat{H} . Jeder Operator \hat{A} , der mit \hat{H} vertauscht

$$[\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} = 0 \quad \text{beziehungsweise} \quad \hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}, \quad (3.1)$$

1) Die Details zu den genannten Erhaltungssätzen können in beinahe jedem Buch der höheren Physik nachgelesen werden, zum Beispiel in Rebhan (1999) und Rebhan (2005).

Tabelle 3.1

Übersicht zu den Symmetrien und den Symmetriegruppen des molekularen Hamilton-Operators in den hier besprochenen Näherungen. Symmetrien haben stets Symmetrietiketten zur Folge, die sich auf die Darstellungen Γ der mit den Symmetrieeigenschaften verbundenen Symmetriegruppen beziehen.²⁾

Eigenschaft	Gruppe	Operationen	Symmetrietikett
Homogenität des Raumes	T_3	Verschiebung des Schwerpunktsystems	$k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}$
Isotropie des Raumes	$SO(3)$	Drehungen des Schwerpunktsystems	F, m_F
Ununterscheidbarkeit von Elektronen identischen Kernen	$S_n^{(El)}$ G^{VKP}	Permutationen	$\Gamma_{as}^{(El)}$ Γ^{Sym}
Erhaltung der Parität	ϵ	Vorzeichenwechsel aller Koordinaten im Schwerpunktsystem	Parität \pm
Zeitumkehrinvarianz		Umkehr der Bewegungsrichtung	

ist eine Symmetrieoperation von \hat{H} . Insbesondere die zweite Beziehung in Gleichung (3.1) unterstreicht diese Aussage: Der Hamilton-Operator wird durch die Wirkung von \hat{A} nicht verändert; er ist invariant unter der Anwendung von \hat{A} . Die Symmetrien, die für diese Arbeit relevant sind, sind die des molekularen Hamilton-Operators \hat{H}^{Mol} . In den in Kapitel 2 besprochenen Näherungen weist dieser Operator eine ganze Reihe von Symmetrieeigenschaften auf, die in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Er bleibt demnach unverändert unter:

□ Translationen des Schwerpunkts

Befindet sich ein einzelnes Molekül in einem feldfreien Raum, so bleibt sein Hamilton-Operator durch beliebige Verschiebungen des Schwerpunkts unverändert. Aus dieser Unveränderlichkeit folgen drei Quantenzahlen $k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}$ zur Klassifikation der molekularen Eigenfunktionen, die proportional zu den Eigenwerten des Gesamtimpulses $\hat{p}_0 = (\hat{p}_{x_0}, \hat{p}_{y_0}, \hat{p}_{z_0})$ sind, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3. Mit der Invarianz des molekularen Hamilton-Operators unter Verschiebungen ist also die Erhaltung des Gesamtimpuls des Schwerpunkts des Moleküls verbunden. Der Grund für diese Eigenschaft des Hamilton-Operators ist die Homogenität des Raumes³⁾.

□ Rotationen des Schwerpunkts

Da der Raum nicht nur homogen, sondern auch isotrop⁴⁾ ist, vertauscht der molekulare Hamilton-Operator mit den Operatoren \hat{F}^2 und \hat{F}_Z , das heißt mit dem Quadrat des Gesamtdrehimpulses und einer dessen Komponenten, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4. Es lässt sich zeigen, dass diese beiden Operatoren Drehungen des Schwerpunkts um beliebige Winkel erzeugen, das heißt, der molekulare Hamilton-Operator ist invariant unter Drehungen des Schwerpunkts. Die Konsequenz dieser Invarianz ist, dass jeder molekulare Eigenzustand nach den halb- oder ganzzahligen Drehimpulsquantenzahlen F und m_F klassifiziert werden kann. Der Gesamtdrehimpuls selbst setzt sich in komplizierter Weise aus den Einzeldrehimpulsen aller Quantenteilchen des Moleküls zusammen.⁵⁾

2) Diese Tabelle ist adaptiert aus Bunker/Jensen (1998: Kapitel 7, S. 145).

3) Das heißt: kein Punkt des Raumes ist ausgezeichnet. Diese Homogenität wird durch die Anwesenheit externer elektrischer und/oder magnetischer Felder in der Regel reduziert oder ganz aufgehoben. Vergleiche Kapitel 5.

4) Das heißt: keine Richtung des Raumes ist ausgezeichnet. Auch diese Symmetrieeigenschaft wird durch die Anwesenheit externer elektrischer und magnetischer Felder in der Regel reduziert oder aufgehoben. Vergleiche Kapitel 5.

5) Eine Übersicht ist in Bunker/Jensen (1998: S. 223 ff.) zu finden. Die damit verbundenen Probleme werden im Verlauf des zitierten Buches im Detail diskutiert.

□ Vertauschung von identischen Quantenobjekten

Wie mehrfach angesprochen, sind Elektronen und identische Kerne im Sinne der Quantenmechanik ununterscheidbar. Als Resultat dieser Ununterscheidbarkeit darf sich der molekulare Hamilton-Operator nicht ändern, vertauscht man zwei Elektronen oder ein Paar identischer Kerne. Der molekulare Hamilton-Operator ist also invariant unter der Permutation identischer Quantenteilchen. Die Konsequenzen aus dieser Permutationsinvarianz werden jedoch nicht durch Quantenzahlen charakterisiert, sondern durch eine andere Art der Bezeichnung, sogenannte irreduzible Darstellungen Γ , vergleiche Abschnitt 3 dieses Kapitels. Auch ist mit dieser Symmetrieeigenschaft keine direkt beobachtbare Erhaltungsgröße verbunden. Sie äußert sich nur indirekt anhand von sogenannten Auswahlregeln.⁶⁾

□ Inversionen

In der hier zugrunde liegenden Näherung, das heißt unter der Annahme allein die Coulombwechselwirkung wirke zwischen allen Quantenteilchen des Moleküls, ist der molekulare Hamilton-Operator invariant unter der Inversion, der Umkehr des Vorzeichens aller laborfester kartesischer Koordinaten bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls. Die Konsequenz daraus ist, dass sich jeder molekulare Zustand durch eine bestimmte, das heißt gerade (+) oder ungerade (-) Parität auszeichnet. Wird neben der Coulombwechselwirkung auch die schwache Wechselwirkung berücksichtigt, so ist die Parität keine Symmetrieeigenschaft mehr. In Experimenten an Atomen konnten Paritätsverletzungen bereits beobachtet werden; für Moleküle steht der experimentelle Nachweis noch aus.⁷⁾

□ Zeitumkehr

Schließlich ist der Hamilton-Operator eines einzelnen (!) Moleküls⁸⁾ invariant unter Zeitumkehr, das heißt der Umkehr sämtlicher Bewegungsrichtungen des Systems. Zwar spielt diese Symmetrieeigenschaft in der theoretischen Beschreibung von Molekülen bisweilen eine untergeordnete Rolle, da ihre Berücksichtigung in der Regel zu keinen neuen Symmetrietiketten führt. Bei ausgewählten Fragestellungen jedoch kann sie sich als außerordentlich nützlich erweisen, wie in Kapitel 6 noch einmal unterstrichen wird. Dort werden auch die Konsequenzen der Zeitumkehrinvarianz des molekularen Hamilton-Operators diskutiert. Wie schon bei Permutations- und Inversionsinvarianz ist mit der Zeitumkehr keine Erhaltungsgröße nach klassischem Verständnis verbunden.

Jede der hier genannten Symmetrieeigenschaften lässt sich durch einen Satz von Operatoren quantifizieren: Translationen durch Verschiebeoperatoren \hat{T} , Rotationen durch Drehoperatoren \hat{R} , Permutationen durch Permutationsoperatoren \hat{P} , Inversionen durch die Inversionsoperation $(1)^*$ ⁹⁾, die Zeitumkehr durch den Zeitumkehroperator $\hat{\Theta}$. All diese Operatoren haben eines gemeinsam: Sie lassen Erwartungswerte – und somit Messergebnisse – unverändert. Notwendigerweise sind sie als solche Operatoren unitär oder anti-unitär.¹⁰⁾ Sie haben außer-

6) Zu einer Diskussion des Zusammenhangs von Erhaltungsgröße und Symmetrieeigenschaft eines Systems, siehe Zülicke (1978: Kapitel 6, Abschnitt 3) oder Heine (1993: Paragraph 14). Tatsächlich lässt sich nur dann ein Zusammenhang zwischen beidem herstellen, wenn die Symmetrieeoperationen kontinuierliche Gruppen bilden.

7) Einen Überblick zu Arbeiten, die eine solche Paritätsverletzung an Atomen nachweisen, gibt Bunker/Jensen (2009).

8) Makroskopische Systeme sind der Erfahrung nach nicht invariant unter Zeitumkehr, wie zum Beispiel der zweite Hauptsatz der Thermodynamik aussagt. Wie und warum die Eigenschaft der Zeitumkehr »verloren geht«, ist noch nicht abschließend geklärt. Sehr ausführlich ist dazu Diu/Guthmann/Lederer/Roulet (1994: Teil IV).

9) Häufig wird diese Operation auch als Paritätsoperator \hat{I} bezeichnet. Auch die Bezeichnung \mathcal{E}^* ist geläufig.

10) Die Tatsache, dass Symmetrieeoperatoren durch unitäre oder anti-unitäre Operatoren beschrieben werden können, wird in Wigner (1959: Kapitel 20 und 26) gezeigt. Dort findet sich auch eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften solcher Operatoren.

dem die wichtige Eigenschaft, dass sie Gruppen bilden, was es erlaubt, die Eigenzustände des molekularen Hamilton-Operators mit Symmetrietiketten in Form irreduzibler Darstellungen zu verbinden, wie in Tabelle 3.1 gezeigt ist. Deshalb sind Gruppen und insbesondere ihre Darstellungen für die molekulare Quantenmechanik auch so bedeutend: In der Spektroskopie liefern sie Aufschluss über beobachtbare und nicht-beobachtbare, »erlaubte« und »verbotene« Übergänge und erklären das Verhältnis ihrer Intensitäten ¹¹⁾; in der Quantenchemie finden sie Anwendung zur Konstruktion geeigneter Basisfunktionen ¹²⁾ oder liefern in Form des Jahn-Teller oder Renner-Teller-Effektes eine Erklärung für Strukturverzerrungen von Molekülen ¹³⁾; oder werden in der Theoretisch-Organischen Chemie zur Entscheidung über »erlaubte« oder »verbotene« Reaktionen ¹⁴⁾ herangezogen.

Was Symmetrien für diese Arbeit so besonders macht, ist die Tatsache, dass sie nicht als bloßes Hilfsmittel zum besseren Verständnis der erhaltenen Ergebnisse dienen. Ohne ihre Berücksichtigung wäre die Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls – und dementsprechend alle Folgeuntersuchungen – gar nicht möglich. Um Symmetrien auf mathematischer Ebene überhaupt verstehen zu können, braucht man das Konzept der mathematischen Gruppe. Einige Eigenschaften solcher Gruppen werden im folgenden Abschnitt erläutert. Anschließend wird der Begriff der Darstellung einer Gruppe eingeführt und einige ihrer Eigenschaften angegeben. Beide Konzepte sind notwendig, um das zur Identifikation von Kernspinisomeren von Molekülen verwendete Konstrukt der molekularen Symmetriegruppe, das im letzten Punkt dieses Kapitels besprochen wird, zu verstehen.

3.2 Grundbegriffe der abstrakten Gruppentheorie Mit Objekten, die Gruppen bilden, hat man es ständig zu tun. Zum Beispiel mit Zahlen. So bildet die Menge der ganzen Zahlen $M = \{0, +1, -1, +2, -2, \dots\}$ bezüglich der Addition eine Gruppe: Addiert man zwei ganze Zahlen erhält man wieder eine ganze Zahl – die Menge der ganzen Zahlen ist bezüglich der Addition abgeschlossen; addiert man die Zahl null zu einer beliebigen ganzen Zahl, so ändert sich die Zahl nicht – die Null ist das neutrale Element bezüglich der Addition ganzer Zahlen; zu jeder beliebigen ganzen Zahl findet man durch Umkehrung ihres Vorzeichens diejenige Zahl, die bei einer Addition zur ursprünglichen Zahl die Null, das neutrale Element, ergibt – zu jeder ganzen Zahl existiert ein inverses Element; und es spielt keine Rolle, ob man im Falle der Addition dreier ganzer Zahlen zunächst die ersten beiden oder die letzten beiden zusammenzählt, bevor man zum Ergebnis die noch fehlende Zahl hinzuaddiert – die Addition ganzer Zahlen ist assoziativ. ¹⁵⁾ Diese vier Eigenschaften – Abgeschlossenheit, Existenz eines neutralen Elementes, Existenz eines inversen Elementes und Assoziativität – sind es, die eine Menge von Objekten, zusammen mit einer Regel, wie diese Elemente zu verknüpfen sind, zur Gruppe erklären.

Interessant sind Gruppen sicher nicht allein aufgrund dieser vier genannten Axiome. So gibt es Strukturen, die Gruppen eindeutig festlegen; Mengen innerhalb von Gruppen mit besonderen Eigenschaften; sowie zahlreiche Regeln für Gruppen und ihre besonderen Mengen.

11) Vergleiche zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 14).

12) An einfachen Beispielen wird dies in Bishop (1993: Kapitel 10 bis 12), McWeeny (2002: Kapitel 7) beziehungsweise Tinkham (2003: Kapitel 7) oder auch Atkins/Friedman (2005: Kapitel 8) besprochen. Eine allgemeinere Diskussion gibt Zülicke (1978: Kapitel 6, Abschnitt 5).

13) Vergleiche zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 13, Abschnitt 4).

14) Zum Beispiel in Form der Woodward-Hoffmann-Regeln, die in Lowry/Richardson (1980: Kapitel 9 bis 12) ausführlich besprochen.

15) Nicht alle Mengen von Zahlen formen bezüglich jeder denkbaren Verknüpfung Gruppen. So bildet die Menge ganzer Zahlen zum Beispiel keine Gruppe bezüglich der Multiplikation, da sich nicht für jede ganze Zahl das Inverse bezüglich der Multiplikation bilden lässt.

Was nun folgt, findet man in der Literatur unter abstrakter Gruppentheorie diskutiert und kann zum Beispiel in den vielen zitierten Büchern im Detail studiert werden.¹⁶⁾ Was dieser Abschnitt leisten soll, ist eine kurze Erläuterung der soeben genannten Konzepte zu geben und einige ihrer wichtigsten Eigenschaften zu nennen.

Die wichtigsten Vokabeln der Gruppentheorie werden erläutert, unter ihnen: die Präsentation einer Gruppe, zyklische und abelsche Gruppen, Untergruppen, Klassen einer Gruppe, Homo- und Isomorphismus von Gruppen, sowie direkte und semi-direkte Produkte von Gruppen. Die genannten Konzepte werden durchgehend mit Hilfe von Permutationsgruppen illustriert. Den Abschluss dieses Abschnittes bildet eine knappe Diskussion der Symmetriegruppen des molekularen Hamilton-Operators.

Eine umfassende Darstellung ist hier nicht möglich – es werden nur die später auch verwendeten Eigenschaften genannt; Beweise fehlen grundsätzlich. Zudem wird sich auf endliche Gruppen beschränkt, da die Besonderheiten unendlicher Gruppen für das Verstehen dieser Arbeit nicht nötig sind und ihre mathematische Behandlung deutlich komplizierter ausfällt als für endliche Gruppen. Viele der nun vorgestellten Konzepte werden anhand von Permutationen illustriert; sie sind diejenigen Symmetrieoperationen, die zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls führen. Was Permutationen sind und welche ihrer Eigenschaften hier verwendet werden, ist in Beispiel 3.1 zusammengefasst.

§1: Was Gruppen festlegt In mathematisch-abstraktem Sinne versteht man unter einer Gruppe G eine Menge mit den Elementen g_1, g_2, g_3, \dots , die mit einer erklärten Verknüpfung \circ die eingangs genannten Gruppenaxiome erfüllt. Die Anzahl der Elemente in einer Gruppe entspricht ihrer Ordnung $\#G$. Ist diese Zahl endlich, spricht man von einer endlichen Gruppe, andernfalls von einer unendlichen Gruppe.

Tabelle 3.2

Die allgemeine Form einer Gruppentafel. Elemente, die rechts stehen, wirken zuerst. Das Symbol e repräsentiert das neutrale Element.

G	$g_1 = e$	g_2	g_3	...
$g_1 = e$	$e \circ e$	$e \circ g_2$	$e \circ g_3$...
g_2	$g_2 \circ e$	$g_2 \circ g_2$	$g_2 \circ g_3$...
g_3	$g_3 \circ e$	$g_3 \circ g_2$	$g_3 \circ g_3$...
...

Jede Gruppe wird eindeutig durch ihre Gruppentafel festgelegt. In einer solchen Tafel werden alle mögliche Verknüpfungen zweier Gruppenelemente in Form einer quadratischen Tabelle dargestellt, wie zum Beispiel in Tabelle 3.2 zu sehen ist. Jede Zeile und jede Spalte einer Gruppentafel darf jedes Gruppenelement genau einmal enthalten – andernfalls handelte es sich nicht um eine Gruppe.

Nun ist es insbesondere für größere Gruppen sehr umständlich, stets die gesamte Gruppentafel aufzuschreiben. Deshalb wird oft statt der Gruppe selbst die Präsentation der Gruppe

16) Die folgenden Bücher diskutieren Gruppen in Hinblick auf ihre Anwendung auf naturwissenschaftliche Fragestellungen: Cotton (1971: Kapitel 2), Hamermesh (1989: Kapitel 1), McWeeny (2002: Kapitel 1), Jaffé/Orchin (2002: Kapitel 4), Tinkham (2003: Kapitel 2), Bishop (1993: Kapitel 3) oder Harris/Bertolucci (1989: Kapitel 1). Ausführlicher sind zum Beispiel Steinborn (1993: Kapitel 3) oder das didaktisch unkonventionelle Buch von Mirman (2007: Kapitel 1 bis 4).

17) Vergleiche dazu auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 1), Hamermesh (1989: Kapitel 1 und 7) und Mirman (2007: Kapitel 8 und 9).

Beispiel 3.1

*Einige wichtige Definitionen und Eigenschaften von Permutationen.*¹⁷⁾

Ein zweites und sehr wichtiges Beispiel für gruppenbildende mathematische Operationen sind Permutationen, das heißt die Umordnung eines geordneten Satzes von Zahlen. Für n verschiedene Zahlen existieren $n!$ mögliche Vertauschungen. So gibt es $3! = 6$ Möglichkeiten, die Zahlen 1, 2, 3 unterschiedlich anzuordnen:

$$123 \quad 132 \quad 213 \quad 321 \quad 231 \quad 312. \quad (3.2)$$

Jede der hier angegebenen Möglichkeiten kann mit Hilfe der Permutationen

$$(1) \quad (23) \quad (12) \quad (13) \quad (123) \quad (132) \quad (3.3)$$

aus der ersten Anordnung in Gleichung (3.2) erzeugt werden. Hier werden Permutationen passiv interpretiert, das heißt zum Beispiel, (123) wird gedeutet als: 1 wird ersetzt durch 2, 2 wird ersetzt durch 3 und 3 wird ersetzt durch 1. Die in Gleichung (3.3) angegebene Art, Permutationen zu schreiben, nennt man Zyklenschreibweise. Die Anzahl der Zahlen in einem Zyklus entspricht der Länge des Zyklus. Zyklen der Länge zwei nennt man Transpositionen. Hat ein Zyklus die Länge eins, lässt er die Reihenfolge der Zahlen, auf die er angewendet wird, unverändert. Jeder Zyklus der Länge s mit den Zahlen Z_1, Z_2, \dots, Z_s kann als Produkt von $s - 1$ Transpositionen geschrieben werden. Zwar ist diese Zerlegung nicht eindeutig, jedoch lässt sich jede Permutation stets schreiben als

$$(Z_1 Z_2 \dots Z_s) = (Z_1 Z_2)(Z_2 Z_3) \dots (Z_{s-1} Z_s), \text{ wie zum Beispiel } (123) = (12)(23), \quad (3.4)$$

wobei die Operationen von rechts nach links durchgeführt werden. Falls $s - 1$ eine gerade Zahl ist heißt die Permutation gerade, falls $s - 1$ ungerade ist, ungerade. Permutationen, die durch zyklische Vertauschungen ihrer Elemente auseinander hervorgehen, sind identisch; zum Beispiel $(123) = (231) = (312)$. Möchte man die Wirkung einer Permutation umkehren, also das Inverse dieser Permutation finden, so muss lediglich die Reihenfolge der Elemente des Zyklus umgekehrt werden, das heißt:

$$(Z_1 Z_2 \dots Z_{s-1} Z_s)^{-1} = (Z_s Z_{s-1} \dots Z_2 Z_1). \quad (3.5)$$

Man findet so zum Beispiel, dass $(123)^{-1} = (132)$, wenn man beachtet, dass Zahlen innerhalb einer Permutation zyklisch vertauscht werden können und sich darauf verständigt, dass die kleinste Zahl in einer Permutation stets vorn stehen soll. Alle hier genannten Eigenschaften und Konventionen werden in dieser Arbeit durchgängig verwendet.

angegeben. Diese enthält die minimale Anzahl von Generatoren der Gruppe – dies sind Elemente der Gruppe, mit Hilfe derer sich alle übrigen Elemente der Gruppe erzeugen lassen –, sowie die minimale Anzahl an Relationen zwischen den Generatoren, die zur Konstruktion der Gruppe nötig sind.¹⁸⁾ Typischerweise werden als Relationen die Ordnungen der Generatoren und ihrer Produkte angegeben. Die Ordnung eines Elements zeigt an, wie oft man es mit sich selbst verknüpfen muss, um das neutrale Element zu erhalten. Generatoren – und damit auch Präsentationen von Gruppen – sind nicht eindeutig; in der Regel lässt sich dieselbe Gruppe aus verschiedenen Sätzen von Generatoren erzeugen. Das Konzept der Präsentation ist am Beispiel der symmetrischen Gruppe S_3 in Beispiel 3.2 veranschaulicht.

§2: Gruppen mit besonderen Eigenschaften Einige Gruppen sind insofern besonders, als dass sie Eigenschaften haben, die ihre Behandlung und die ihrer Darstellungen erheblich erleichtert. Die beiden Typen von Gruppen, die hier genannt werden sollen, sind abelsche und zyklische Gruppen.

Gruppen, in denen die Reihenfolge der Verknüpfung zweier Elemente keine Rolle spielt, das heißt $g_i \circ g_j = g_j \circ g_i$ für jedes Paar von Gruppenelementen, heißen abelsch. Man nennt sie auch kommutative Gruppen. Abelsche Gruppen lassen sich leicht anhand ihrer Gruppentafel erkennen: sie ist symmetrisch zu ihrer Hauptdiagonalen.

Zyklische Gruppen sind Spezialfälle abelscher Gruppen. Eine Gruppe ist genau dann zyklisch, wenn sich ihre Elemente von nur einem einzigen Generator erzeugen lassen. Die

¹⁸⁾ Den kleinstmöglichen Satz von Generatoren nennt man auch Basis der Gruppe; die Anzahl der Generatoren in einer Basis entspricht dem Rang der Gruppe.

Beispiel 3.2

Konzept der Präsentation von Gruppen illustriert anhand der symmetrischen Gruppe S_3 .

Alle möglichen Permutationen der Zahlen $1, \dots, n$ bilden zusammen die symmetrische Gruppe S_n mit der Ordnung $n!$. Die Verknüpfung \circ zweier Permutationen P_i und P_j ist deren Hintereinanderausführung. Die in Beispiel 3.1 besprochenen sechs möglichen Permutationen dreier Zahlen bilden zusammen die Gruppe

$$S_3 = \{(1), (12), (23), (13), (123), (132)\} \quad (3.6)$$

mit dem neutralen Element (1). Eine der möglichen Präsentationen dieser Gruppe ist

$$S_3 = \langle (23), (123) \mid (23)^2 = (123)^3 = (1) \rangle; \quad (3.7)$$

eine andere, für symmetrische Gruppen oft benutzte,

$$S_3 = \langle (12), (23) \mid (12)^2 = (23)^2 = ((12)(23))^3 = (1) \rangle. \quad (3.8)$$

Im ersten Fall sind als Generatoren der Gruppe (12) und (123) gewählt, im zweiten Fall heißen die Generatoren (12) und (23).

Präsentation solcher Gruppen lässt sich in allgemeiner Weise als

$$G_n^{\text{Zyk}} = \langle g_0 \mid g_0^n = e \rangle \quad (3.9)$$

angeben, wobei e hier das neutrale Element bezeichnet, g_0^n die n -fache Verknüpfung von g_0 mit sich selbst bedeutet und n der Gruppenordnung entspricht. Interessant ist, dass sämtliche Gruppen, deren Gruppenordnung einer Primzahl entspricht, zyklisch und die einzige abstrakte Gruppe dieser Ordnung sind. Abelsche und zyklische Gruppen werden später noch von Bedeutung sein.

§3: Strukturen in Gruppen Gibt es eine Menge U innerhalb einer Gruppe, die ihrerseits die Gruppenaxiome erfüllt, so nennt man U Untergruppe von G . Jede Gruppe hat sich selbst und das neutrale Element e als Untergruppe; beide werden daher als triviale Untergruppen bezeichnet, alle übrigen Untergruppen dagegen als echte Untergruppen. Das Verhältnis der Ordnung der Gruppe G zur Ordnung der Untergruppe U bezeichnet man als Index von U . Er ist bei endlichen Gruppen stets eine natürliche Zahl. Eine besondere Untergruppe ist das Zentrum von G . So bezeichnet man diejenige Menge, die alle Elemente enthält, die mit allen Gruppenelementen kommutieren. Bei abelschen Gruppen entspricht das Zentrum also der Gruppe selbst. Ein Element einer Gruppe kann in mehreren Untergruppen liegen; zum Beispiel muss das neutrale Element in jeder Untergruppe enthalten sein.

Anders ist dies bei den (Äquivalenz-)Klassen¹⁹⁾ einer Gruppe. Unter einer Klasse versteht man die Menge aller Elemente einer Gruppe, die zueinander konjugiert sind. Konjugiert sind zwei Elemente g_i und g_j einer Gruppe G genau dann, wenn für mindestens ein Element g_x aus G

$$g_x^{-1} \circ g_i \circ g_x = g_j \quad (3.10)$$

gilt, sich also g_i und g_j durch eine Äquivalenzrelation ineinander überführen lassen. Das Element g_x muss dabei nicht der selben Klasse wie g_i und g_j angehören. Kein Element kann gleichzeitig in zwei verschiedenen Klassen liegen, das heißt, jede Gruppe lässt sich eindeutig in ihre Klassen zerlegen. Analog zu Gruppen und Untergruppen bezeichnet man die Zahl

19) Der Begriff der Klasse ist in der Gruppentheorie nicht eindeutig belegt: Außer den hier besprochenen Äquivalenzklassen gibt es noch sogenannte Nebenklassen. Wenn im weiteren Verlauf der Arbeit von Klassen gesprochen wird, so sind stets Äquivalenzklassen gemeint.

der Elemente einer Klasse K_i als Ordnung $\#K_i$ der Klasse. Auch diese Zahl muss die Ordnung der Gruppe in eine natürliche Zahl teilen. Für Klassen gelten recht nützliche Regeln: Alle Elemente einer Klasse haben dieselbe Ordnung; jegliche Potenzen der Elemente einer Klasse liegen wieder in einer, möglicherweise aber anderen Klasse; jedes Element des Zentrums der Gruppe bildet eine Klasse für sich. Klassen spielen im Zusammenhang mit den Darstellungen von Gruppen eine sehr wichtige Rolle, wie später illustriert wird.

Statt des Konjugierten eines Elementes lässt sich auch das Konjugierte einer Untergruppe U bilden. Diese sogenannte konjugierte Untergruppe \tilde{U} ist definiert als

$$\tilde{U} = g_i^{-1} \circ U \circ g_i, \quad (3.11)$$

das heißt als die Menge der Elemente $g_i^{-1} \circ u_k \circ g_i$ mit u_k aus U , die durch Konjugation der Elemente von U hervorgehen. Das Element g_i liegt dabei nicht in U . Ist $\tilde{U} = U$ für alle Elemente aus G , so heißt U invariante Untergruppe, selbst-konjugierte Untergruppe oder Normalteiler von G . Hat eine Gruppe keine echte invariante Untergruppe heißt sie »einfach«. Invariante Untergruppen sind deshalb nützlich, weil sie alle Elemente einer oder mehrerer Klassen enthalten. Dies ist für die später besprochene Zerlegung von Gruppen in kleinere Gruppen von Bedeutung. Alle genannten Konzepte sind in Beispiel 3.3 anhand der Gruppe S_3 erläutert.

Beispiel 3.3

Beispiele der in Paragraph 3 genannten Strukturen in Gruppen – Untergruppen, Klassen, Normalteiler, Zentrum – für die symmetrische Gruppe S_3 .

Die in Beispiel 3.2 besprochene Gruppe S_3 hat die echten Untergruppen

$$A_3 = \{(1), (123), (132)\} \quad S_2^{12} = \{(1), (12)\} \quad S_2^{23} = \{(1), (23)\} \quad S_2^{13} = \{(1), (13)\}; \quad (3.12)$$

A_3 steht dabei für die Alternierende Gruppe, der Untergruppe von S_3 , die alle geraden Permutationen enthält. Jede dieser Untergruppen ist zyklisch; zum Beispiel lässt sich A_3 als

$$A_3 = \langle (123) \mid (123)^3 = (1) \rangle \quad (3.13)$$

präsentieren. Als Klassen von S_3 lassen sich

$$K_1 = \{(1)\} \quad K_2 = \{(123), (132)\} \quad K_3 = \{(12), (23), (13)\} \quad (3.14)$$

identifizieren, so dass sich diese Gruppe gemäß

$$S_3 = \{(1)\} \cup \{(123), (132)\} \cup \{(12), (23), (13)\} \quad (\text{das Zeichen } \cup \text{ bedeutet zusammenfügen}) \quad (3.15)$$

zerlegen lässt. Durch Vergleich mit Gleichung (3.12) wird deutlich: A_3 ist der einzige, nicht-triviale Normalteiler von S_3 . Da außer der Identität keines der Elemente von S_3 mit allen übrigen kommutiert, liegt im Zentrum von S_3 lediglich das neutrale Element (1).

§4: Abbildungen von Gruppen auf Gruppen Bislang ging es nur um eine einzelne Gruppe und die Strukturen in ihr. Mitunter ist es jedoch hilfreich zu wissen, ob es Beziehungen zwischen der untersuchten Gruppe $G = \{g_1 = e, g_2, \dots, g_n\}$ und einer zweiten Gruppe $G' = \{g'_1 = e', g'_2, \dots, g'_n\}$ gibt. Insbesondere die Möglichkeit, Elemente der Gruppe G auf die Elemente von G' abzubilden, ist von Belang. Abbildungen von Gruppen lassen sich analog zu mathematischen Funktionen schreiben als

$$f : G \rightarrow G'. \quad (3.16)$$

Man findet deshalb für die Elemente von G' oft auch die Bezeichnung $f(g_1), f(g_2), \dots$, das heißt, die Elemente von G' sind die Bilder der Elemente von G . Hier sollen zwei Fälle von

Abbildungen zwischen Gruppen genannt und charakterisiert werden: der Isomorphismus und der Homomorphismus.²⁰⁾

Ein Isomorphismus zwischen zwei Gruppen besteht, wenn sich alle Elemente der Gruppe G eindeutig auf die Elemente von G' und umgekehrt abbilden lassen, das heißt:

$$g_i \circ g_j = g_k \quad \longleftrightarrow \quad f(g_i \circ g_j) = f(g_i) * f(g_j) = f(g_k), \quad (3.17)$$

wobei $*$, die Gruppenoperation in G' , nicht dieselbe wie in G sein muss. Man sagt aufgrund der Form von Gleichung (3.17) auch, ein Isomorphismus sei eine strukturerhaltende Abbildung. Die beiden Gruppen sind in einem solchen Fall als zwei unterschiedliche Realisierungen derselben abstrakten Gruppe zu verstehen – die Gruppenelemente mögen verschiedene Bedeutungen haben, doch ihre abstrakten Beziehungen sind identisch. Notwendige Voraussetzung ist für einen Isomorphismus, dass beide Gruppen dieselbe Ordnung haben. Man schreibt für isomorphe Gruppen $G \cong G'$. Eine Schreibweise für die Abbildung isomorpher Gruppen aufeinander ist

$$G \xrightarrow{f} G' : \begin{pmatrix} g_1 & g_2 & \dots & g_n \\ g'_1 & g'_2 & \dots & g'_n \end{pmatrix}; \quad (3.18)$$

sie wird auch in Beispiel 3.4 benutzt, in dem das Konzept des Iso- und Homomorphismus zweier Gruppen illustriert wird.

Auch ein Homomorphismus ist eine strukturerhaltende Abbildung zweier Gruppen. Nur werden dabei mindestens zwei Elemente aus G auf ein einziges Element in G' abgebildet; die Abbildung f ist nicht mehr umkehrbar, siehe auch Beispiel 3.4.

Beispiel 3.4

Das Konzept des Iso- und Homomorphismus am Beispiel der Untergruppen der symmetrischen Gruppe S_3 .

Die in Beispiel 3.3 gefundenen echten Untergruppen $S_2^{12}, S_2^{23}, S_2^{13}$ der Gruppe S_3 sind alle isomorph zueinander – die Abbildungen könnten sein

$$S_2^{12} \xrightarrow{f_1} S_2^{23} : \begin{pmatrix} (1) & (12) \\ (1) & (23) \end{pmatrix} \quad S_2^{12} \xrightarrow{f_2} S_2^{13} : \begin{pmatrix} (1) & (12) \\ (1) & (13) \end{pmatrix} \quad S_2^{23} \xrightarrow{f_3} S_2^{13} : \begin{pmatrix} (1) & (23) \\ (1) & (13) \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

–, und isomorph zur symmetrischen Gruppe S_2 . Dagegen erhält man durch die Zuordnung

$$\{(1), (123), (132)\} \xrightarrow{f_4} \{(1)\} \quad \{(12), (23), (13)\} \xrightarrow{f_4} \{(23)\} \quad (3.20)$$

eine homomorphe Abbildung f_4 von S_3 auf S_2^{23} .

§5: Gruppen als Produkte Häufig lässt sich eine Gruppe mit Hilfe von Produkten ihrer Untergruppen konstruieren, was die Analyse der Struktur der Gruppe und ihrer Darstellungen oft erleichtert. Die beiden Formen von Gruppenprodukten, die hier besprochen werden sollen, sind das direkte und das semi-direkte Produkt.²¹⁾

Eine Gruppe G lässt sich als direktes Produkt der beiden Untergruppen U und \bar{U} mit den Elementen e, u_2, \dots beziehungsweise e, \bar{u}_2, \dots ausdrücken, wenn sich jedes Element von G auf genau eine Weise als Verknüpfung der Elemente aus U und \bar{U} schreiben lässt und die Reihenfolge der Verknüpfung dieser Elemente keine Rolle spielt.²²⁾ Man schreibt dann

$$G = U \otimes \bar{U} = \bar{U} \otimes U, \quad (3.21)$$

20) Es existieren noch einige weitere nützliche Möglichkeiten zur Abbildung einer Gruppe auf eine, nicht notwendigerweise andere Gruppe. Vergleiche dazu zum Beispiel Mirman (2007: Kapitel III, Abschnitt 4).

21) Diese Art der Produkte – Produkte aus Untergruppen einer Gruppe – bezeichnet man auch als innere Produkte, Produkte zweier Gruppen bezeichnet man dagegen als äußere Produkte. Dies wird hier nicht unterschieden.

22) Was aber nicht bedeutet, dass U oder \bar{U} oder G abelsche Gruppen sein müssen!

wobei \otimes die Operation des direkten Produkts bezeichnet. Die Ordnung der Gruppe G ist $\delta_G = \delta_U \delta_{\bar{U}}$. Die beiden Gruppen U und \bar{U} werden gewöhnlich direkte Faktoren von G genannt. Sie sind Normalteiler von G und enthalten bis auf die Identität kein gemeinsames Element. Lässt sich eine Gruppe als ein direktes Produkt schreiben, so hat dies auch Konsequenzen für die Klassenstruktur von G : Ist K_i eine Klasse in U und \bar{K}_j eine Klasse in \bar{U} , so bildet die Verknüpfung beider Klassen eine Klasse in G . Für abelsche Gruppen haben direkte Produkte eine ganz besondere Bedeutung, da sich jede abelsche Gruppe als direktes Produkt ihrer zyklischen Untergruppen schreiben lässt.²³⁾

Bei einem semi-direkten Produkt wird die Forderung nach der paarweisen Vertauschbarkeit der Elemente beider Untergruppen fallengelassen. Zwar ist die Gruppenordnung ebenfalls $\delta_G = \delta_U \delta_{\bar{U}}$ und auch hier dürfen U und \bar{U} lediglich das neutrale Element gemeinsam haben. Jedoch ist nun nur noch eine der beiden Gruppen ein Normalteiler von G . Man schreibt für Gruppen, die sich als semi-direktes Produkt darstellen lassen,

$$G = U \circledast \bar{U}, \quad (3.22)$$

wobei hier U die invariante Untergruppe²⁴⁾ und \circledast die Operation des semi-direkten Produktes ist. Jede Gruppe, die sich in Form eines semi-direkten Produktes schreibt, ist nicht abelsch. Die Möglichkeiten, die Gruppe S_3 in Form von Produkten zu schreiben, wird in Beispiel 3.5 untersucht.

Ob eine Gruppe sich in Form von Produkten schreiben lässt, kann auch systematisch bestimmt werden.²⁵⁾ Es sei abschließend darauf hingewiesen, dass nicht alle Gruppen in Produkte zerlegbar sind. So ist eine Zerlegung zyklischer Gruppen ungerader Ordnung stets unmöglich.

Beispiel 3.5

Ein Beispiel für ein semi-direktes Produkt von Gruppen, die die symmetrische Gruppe S_3 erzeugen.

Da die Gruppe S_3 nur eine echte invariante Untergruppe aufweist, kann sie nicht in Form eines direkten Produktes ihrer echten Untergruppen geschrieben werden. Jedoch ist es mit Hilfe der invarianten Untergruppe A_3 möglich, S_3 als das semi-direkte Produkt

$$S_3 = A_3 \circledast S_2^{12} \quad (3.23)$$

zu schreiben.

§6: Symmetriegruppen des molekularen Hamilton-Operator Nun da die notwendigen Begriffe der Gruppentheorie besprochen wurden, soll noch einmal auf Tabelle 3.1 eingegangen werden. Wie dort zu sehen ist, bilden die in Abschnitt 3 dieses Kapitels vorgestellten Symmetrioperationen²⁶⁾ des molekularen Hamilton-Operators Gruppen: Die Menge aller Translationsoperatoren, die das Schwerpunktsystem e_X, e_Y, e_Z verschieben, bilden die dreidimensionale Translationsgruppe T_3 ²⁷⁾; die Menge aller Rotationsoperatoren, die das Schwerpunktsystem

23) So die Aussage des Hauptsatzes über endliche abelsche Gruppen. Es gilt weiter: Die Ordnungen der zyklischen Gruppen sind Potenz einer Primzahl.

24) Die umgekehrte Reihenfolge der Verknüpfung findet man auch.

25) Vergleiche dazu Mirman (2007: Kapitel III, Abschnitt 6 und Kapitel IV, Abschnitt 9).

26) Alle Symmetrioperationen werden hier als passiv aufgefasst, das heißt, statt das Molekül zu transformieren und das jeweilige Koordinatensystem durch die Symmetrioperation unverändert zu lassen, wird das Koordinatensystem transformiert und das Molekül bleibt unverändert.

27) Die Translationsgruppe T_3 wird zum Beispiel in Steinborn (1993: Kapitel 6, Abschnitt 2) besprochen.

rotieren, bilden die eigentliche Drehgruppe des dreidimensionalen Raumes $SO(3)$ ²⁸⁾; die Gesamtheit der Permutationen²⁹⁾ aller Elektronen bilden die symmetrische Gruppe S_n^{El} ³⁰⁾; alle Permutationen identischer Kerne des Moleküls bilden die vollständige Kernpermutationsgruppe G^{VKP} ³¹⁾; die Inversion $(1)^*$ aller laborfesten Koordinaten aller Quantenteilchen des Moleküls an dessen Schwerpunkt und die Identität bilden die Inversionsgruppe ϵ . Diese Gruppen lassen sich in zwei Arten unterscheiden: T_3 und $SO(3)$ sind Gruppen unendlicher Ordnung, während es sich bei S_n^{El} , G^{VKP} und ϵ um endliche Gruppen handelt.³²⁾ Elemente verschiedener Gruppen kommutieren miteinander, sodass sich die vollständige Symmetriegruppe eines Moleküls G^{Mol} als das direkte Produkt

$$G^{Mol} = T_3 \otimes SO(3) \otimes S_n^{El} \otimes G^{VKP} \otimes \epsilon \quad (3.24)$$

schreiben lässt, wobei gelegentlich die Gruppen G^{VKP} und ϵ zur vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe G^{VKPI} zusammengefasst werden.³³⁾ Die vollständige Permutationsinversionsgruppe erweist sich häufig jedoch als wenig praktikabel und es wird statt ihrer die in Abschnitt 4 dieses Kapitels besprochene MS-Gruppe verwendet.

Gruppen sind abstrakte mathematische Strukturen, die in Form der vier Gruppenaxiome – Abgeschlossenheit, Existenz eines neutralen und eines inversen Elementes sowie Assoziativität bezüglich einer erklärten Verknüpfung – gewisse Regeln erfüllen müssen. Sie sind eindeutig durch ihre Präsentation festgelegt. Innerhalb von Gruppen gibt es verschiedene Strukturen mit besonderen Eigenschaften: Untergruppen, das heißt (kleinere) Mengen innerhalb der Gruppe, die selbst die Gruppenaxiome erfüllen; Klassen, das heißt Mengen zueinander konjugierter Elemente; und Normalteiler, das heißt Untergruppen, die alle Elemente einer beziehungsweise mehrerer Klassen enthalten. Zwischen zwei Gruppen können sich in Form des Iso- und Homomorphismus spezielle Abbildungen herstellen lassen. Ferner ist es gelegentlich möglich, Gruppen als direkte oder semi-direkte Produkte ihrer Untergruppen zu schreiben. Gruppen sind für das Verständnis der Symmetrien des molekularen Hamilton-Operators unverzichtbar: Eine Vielzahl von Operationen, die ihn invariant lassen – Rotationen, Translationen, Permutationen, Inversionen, Zeitumkehr –, bilden Gruppen.

In Abschnitt 1 dieses Kapitels wurde es bereits gesagt: Mit jeder der genannten Gruppen sind Symmetrietiketten verbunden. Die Eigenschaften solcher irreduziblen Darstellungen, die in den Naturwissenschaften von noch größerer Bedeutung sind als die Gruppen selbst, werden nun im Detail besprochen.

28) $SO(n)$ steht für spezielle orthogonale Gruppe n -ten Grades. Orthogonal heißt diese Gruppe, weil sie durch orthogonale Matrizen dargestellt werden kann, siehe unten; speziell, weil für reine Drehungen nur orthogonale Matrizen der Determinante +1 in Frage kommen und orthogonale Matrizen mit Determinante -1 ausgeschlossen werden müssen. Die Rotationsgruppe wird zum Beispiel in Hamermesh (1989: Kapitel 8 und 9), Tinkham (2003: Kapitel 5) und Wigner (1959: Kapitel 14, 15 und 21) besprochen.

29) Im Folgenden werden Permutation und Permutationsoperator synonym verwendet.

30) Die Eigenschaften der symmetrischen Gruppe wird zum Beispiel in Hamermesh (1989: Kapitel 7) besprochen.

31) Siehe Hamermesh (1989: Kapitel 7) und Bunker/Jensen (1998: Kapitel 1 bis 3) sowie Abschnitt 4 dieses Kapitels.

31) Siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 7, Abschnitt 3).

32) Die Zeitumkehr bildet zusammen mit der Identität eine endliche Gruppe, die hier jedoch ignoriert wird. Die Eigenschaften der Zeitumkehr wird in Wigner (1959: Kapitel 26), Bunker/Jensen (1998: Kapitel 7, Abschnitt 4) und Tinkham (2003: Kapitel 5) besprochen. Vergleiche auch Kapitel 6, Abschnitt 2, Paragraph 3.

33) Gelegentlich findet man für die Gruppe G^{Mol} die Bezeichnung »vollständige« Punktgruppe des Moleküls. Diese Bezeichnung ist jedoch irreführend, da die Gruppe G^{Mol} (oft) nichts mit einer Punktgruppe zu tun hat. Vergleiche Bunker/Jensen (1998: Kapitel 4, Abschnitt 5)

3.3 Zur Darstellung von Gruppen Gleichungen in möglichst allgemeiner Form angeben zu können, ist eines der Hauptanliegen der theoretischen Zweige von Naturwissenschaften – abstrakte, *darstellungsfreie* Gleichungen vermitteln eine universelle Gültigkeit; ihre Formulierung ist nicht auf einen bestimmten Satz von Koordinaten festgelegt. Für das theoretische Verständnis dieser Gleichungen und für mathematische Umformungen ist dies auch oft von Vorteil. Möchte man jedoch mit Hilfe einer Theorie Aussagen über die möglichen Messwerte von Observablen treffen und diese interpretieren, muss sie letztendlich konkrete Zahlen liefern. Wie man in der Quantenmechanik den abstrakten Größen einen Zahlwert verleiht, wurde bereits im zweiten Kapitel angesprochen: indem man einen Satz von Basisfunktionen $\xi_1, \dots, \xi_{\mathfrak{d}_V}$ wählt. Nach dieser Wahl wird jede Wellenfunktion durch \mathfrak{d}_V und Operatoren durch \mathfrak{d}_V^2 Zahlen repräsentiert, die man Darstellung der Wellenfunktion beziehungsweise des Operators nennt. Dies ist auch für die im letzten Abschnitt vorgestellten Symmetrioperationen nicht anders: Hat man eine Basis gewählt, werden auch sie anstatt von abstrakten Symbolen durch Matrizen repräsentiert. Welche Eigenschaften diese Matrizen haben, wie sie sich erzeugen lassen und in welcher Beziehung sie zu den Eigenfunktionen des Hamilton-Operators stehen, ist Gegenstand der Darstellungstheorie, dem Thema dieses Abschnitts.

Die Begriffe der reduziblen und irreduziblen Darstellung einer Gruppe werden erläutert. Wichtige Eigenschaften dieser Darstellungen werden genannt; insbesondere wird das Charaktersystem einer Darstellung als wichtiges Merkmal ihrer Identifikation eingeführt. Charaktersysteme der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe werden in Form von Charaktertafeln angegeben; einige der wichtigsten Eigenschaften dieser Tafeln werden besprochen und anhand einfacher Beispiele illustriert. Das Verfahren der Korrelation der Darstellungen verschiedener Gruppen wird vorgestellt und auf einfache Beispiele angewandt. Ferner wird erläutert, wie sich symmetriegerechte Basisfunktionen mit Hilfe von Projektions- und Transferoperatoren konstruieren lassen. Schließlich wird der Bezug zwischen Darstellungstheorie und Quantenmechanik hergestellt. Alle hier besprochenen Aspekte sind bekannt und können in den zitierten Literaturstellen nachgelesen werden.

§1: Was Darstellungen sind und wie sie sich charakterisieren lassen Unter einer \mathfrak{d}_Γ -dimensionalen Darstellung Γ einer Gruppe der Ordnung \mathfrak{d}_G versteht man die Abbildung eines Satzes von \mathfrak{d}_G quadratischen, \mathfrak{d}_Γ -dimensionalen Matrizen $\mathbf{D}^\Gamma[g_1], \mathbf{D}^\Gamma[g_2], \dots, \mathbf{D}^\Gamma[g_{\mathfrak{d}_G}]$ auf die Elemente der Gruppe, die bezüglich der Matrixmultiplikation dieselben Verknüpfungsregeln wie die Gruppenelemente erfüllen³⁴⁾, das heißt:

$$\mathbf{D}^\Gamma[g_i] \cdot \mathbf{D}^\Gamma[g_j] = \mathbf{D}^\Gamma[g_k], \text{ falls } g_i \circ g_j = g_k. \quad (3.25)$$

Die Besonderheit der darstellenden Matrizen endlicher Gruppen ist, dass sie unitär gewählt werden können, sodass jede Matrix der Darstellung die Bedingung $(\mathbf{D}^\Gamma)^{-1} = (\mathbf{D}^\Gamma)^\dagger$ erfüllt, wobei $(\mathbf{D}^\Gamma)^{-1}$ die Inverse und $(\mathbf{D}^\Gamma)^\dagger$ die Hermitesch-adjungierte zu \mathbf{D}^Γ ist. Zwei Beispiele für mögliche Darstellungen der Gruppe A_3 sind in Beispiel 3.6 gezeigt.

Unter den vielen Möglichkeiten, Darstellungen von Gruppen zu wählen, sind die sogenannten irreduziblen Darstellungen von zentraler Bedeutung. Diese Darstellungen zeichnet aus,

34) Die Matrizen $\mathbf{D}^\Gamma[g_1], \mathbf{D}^\Gamma[g_2], \dots, \mathbf{D}^\Gamma[g_{\mathfrak{d}_G}]$ bilden also ebenfalls eine Gruppe bezüglich der Matrixmultiplikation. Die hier angegebene ist die übliche Definition der Darstellung einer Gruppe. Es kann jedoch sinnvoll sein, stattdessen lediglich $\mathbf{D}^\Gamma[g_i] \cdot \mathbf{D}^\Gamma[g_k] = \omega \mathbf{D}^\Gamma[g_k]$ von den darstellenden Matrizen zu fordern, wobei ω eine komplexe Zahl des Betrags eins ist. Man spricht dann von einer projektiven Darstellung, vergleiche zum Beispiel Hamermesh (1989: Kapitel 12). Projektive Darstellung finden beispielsweise Anwendung bei der Behandlung von Systemen mit halbzahligen Spin.

Beispiel 3.6

Zwei mögliche Darstellungen der Gruppe A_3 .

Die folgenden beiden Sätze von Matrizen bilden die Darstellungen Γ_1 und Γ_2 der Gruppe A_3 , vergleiche Beispiel 3.3,

$$\mathbf{D}^{\Gamma_1}[(1)] = 1 \qquad \mathbf{D}^{\Gamma_1}[(123)] = 1 \qquad \mathbf{D}^{\Gamma_1}[(132)] = 1 \qquad (3.26)$$

$$\mathbf{D}^{\Gamma_2}[(1)] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}^{\Gamma_2}[(123)] = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}^{\Gamma_2}[(132)] = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \qquad (3.27)$$

da sie dieselben Rechenregeln, wie die Gruppenelemente selbst erfüllen. Für die Darstellung Γ_2 gilt zum Beispiel

$$\mathbf{D}^{\Gamma_2}[(123)] \cdot \mathbf{D}^{\Gamma_2}[(132)] = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{D}^{\Gamma_2}[(1)], \qquad (3.28)$$

im Einklang mit $(123)(132) = (1)$.

dass sich ihre Matrizen nicht in Matrizen kleinerer Dimensionen zerlegen lassen. Dementsprechend ist umgekehrt eine Darstellung reduzibel, wenn eben eine solche Zerlegung möglich ist und jede Matrix der Darstellung die Gestalt

$$\mathbf{D}^{\Gamma} = \begin{pmatrix} \boxed{\mathbf{D}^{\Gamma_1}} & 0 & \dots \\ 0 & \boxed{\mathbf{D}^{\Gamma_2}} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} = \mathbf{D}^{\Gamma_1} \oplus \mathbf{D}^{\Gamma_2} \oplus \dots \quad \text{mit } \mathbf{D}^{\Gamma_1}, \mathbf{D}^{\Gamma_2}, \dots \text{ irreduzibel} \qquad (3.29)$$

annimmt, beziehungsweise in eine solche überführt werden kann. Dies ist genau dann möglich, wenn sich *eine* Matrix \mathbf{T} finden lässt, die *jede* Matrix der Darstellung Γ durch eine Ähnlichkeitstransformation

$$\mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{D}^{\Gamma} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{D}^{\Gamma} \qquad (3.30)$$

in die Form Gleichung (3.29) umrechnet, das heißt \mathbf{D}^{Γ} und \mathbf{D}^{Γ} zueinander äquivalent sind. Die Zerlegung einer reduziblen Darstellung in ihre irreduzible Bestandteile, auch Ausreduktion genannt, ist für endliche Gruppen stets vollständig und eindeutig möglich, das heißt

$$\Gamma = a_{\Gamma_1} \Gamma_1 \oplus a_{\Gamma_2} \Gamma_2 \oplus \dots; \qquad (3.31)$$

$a_{\Gamma_1}, a_{\Gamma_2}, \dots$ sind natürliche Zahlen, die angeben, wie häufig die reduzible Darstellung Γ die irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ enthält. Sie lassen sich systematisch mit Hilfe von

$$a_{\Gamma_\alpha} = \frac{1}{\mathfrak{d}_G} \sum_{r=1}^{\mathfrak{d}_G} \zeta^{\Gamma_\alpha}[g_r]^* \zeta^{\Gamma}[g_r]; \qquad (3.32)$$

berechnen. Die Größen $\zeta^{\Gamma_\alpha}[g_r]$ beziehungsweise $\zeta^{\Gamma}[g_r]$ bezeichnen hier die Charaktere der Matrizen der jeweiligen irreduziblen Darstellung $\mathbf{D}^{\Gamma_\alpha}$ beziehungsweise der reduziblen Darstellung \mathbf{D}^{Γ} für das Gruppenelement g_r .

Charaktere spielen in der Darstellungstheorie eine wichtige Rolle. Definiert ist der Charakter einer Matrix der Dimension \mathfrak{d}_Γ als die Summe ihrer Diagonalelemente, das heißt:

$$\zeta^{\Gamma}[g_i] = \sum_{k=1}^{\mathfrak{d}_\Gamma} \mathbf{D}_{kk}^{\Gamma}[g_i]; \qquad (3.33)$$

die Gesamtheit der Charaktere einer Darstellung bezeichnet man als Charaktersystem. Charaktere sind Funktionen der Klasse einer Gruppe, das heißt, sie sind für alle Matrizen, die Elemente derselben Klasse repräsentieren, identisch. Haben zwei irreduzible Darstellungen dasselbe Charaktersystem, sind sie zueinander äquivalent und lassen sich mit Hilfe einer

Ähnlichkeitstransformation ineinander überführen, vergleiche Gleichung (3.30). Umgekehrt haben zueinander inäquivalente Darstellungen unterschiedliche Charaktersysteme. Das Charaktersystem eignet sich also dazu zwei irreduzible Darstellungen, die sich nicht ineinander überführen lassen, zweifelsfrei als unterschiedlich zu identifizieren.

Für die irreduziblen Darstellungen einer Gruppe G gelten eine Vielzahl von Regeln³⁵⁾, zum Beispiel:

- ▶ Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen entspricht der Anzahl der Klassen n_K der Gruppe.
- ▶ Es existiert stets genau eine irreduzible Darstellung, die jedem Gruppenelement die Zahl 1 zuordnet.
- ▶ Die Dimensionen d_{Γ_α} der irreduziblen Darstellungen Γ_α sind durch die Bedingung

$$\sum_{\alpha=1}^{n_K} d_{\Gamma_\alpha}^2 = d_G. \quad (3.34)$$

festgelegt. Eine Konsequenz dieser Bedingung ist, dass für abelsche Gruppen ausschließlich eindimensionale irreduzible Darstellungen möglich sind.

- ▶ Eine Darstellung Γ_α ist genau dann irreduzibel, falls für ihr Charaktersystem gilt:

$$\sum_{r=1}^{d_G} |\zeta^{\Gamma_\alpha}[g_r]|^2 = d_G. \quad (3.35)$$

Es ist möglich, die Charaktersysteme sämtlicher irreduzibler Darstellungen einer Gruppe zu berechnen und universell anzugeben. Gewöhnlich geschieht dies in Form von quadratischen Tabellen, die man als Charaktertafeln bezeichnet. Sie werden nun besprochen.

Tabelle 3.3

Die Charaktertafel der Gruppe A_3 . Jede Zeile entspricht einer irreduziblen Darstellung; in den Spalten ist der Charakter der jeweiligen Klasse angegeben. Es ist $\kappa_3 \equiv \exp(2\pi i/3)$; d_K gibt die Ordnung der jeweiligen Klasse K an.

A_3	(1)	(123)	(132)
d_K	1	1	1
A	1	1	1
E_1	1	κ_3^*	κ_3
E_2	1	κ_3	κ_3^*

§2: Charaktertafeln, direkte Produkte von Darstellungen, Korrelationen Eine Charaktertafel ist die Anordnung aller möglichen irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{n_K}$ einer Gruppe G und deren Charaktere für je ein Element einer Klasse in Form einer quadratischen Tabelle. Als ein Beispiel zeigt Tabelle 3.3 die Charaktertafel der Gruppe A_3 . Da diese Gruppe drei Klassen hat, gibt es drei irreduzible Darstellungen. Jede Zeile der Charaktertafel entspricht einer von ihnen, jede Spalte einer Klasse. Wie auch sonst üblich, ist in der ersten Zeile die eindimensionale totalsymmetrische Darstellung gezeigt, die hier mit A bezeichnet wird. Die übrigen irreduziblen Darstellungen, E_1 und E_2 , sind ebenfalls eindimensional, wie sich

35) Sie alle folgen aus dem großen Orthogonalitätstheorem, welches man zum Beispiel in Bishop (1993: Kapitel 7, Anhang 1), Tinkham (2003: Kapitel 3), Hamermesh (1989: Kapitel 3), McWeeny (2002: Kapitel 5) oder Mirman (2007: Kapitel 7) hergeleitet findet.

am Charakter der Identität ablesen lässt; darüber hinaus sind sie komplex und zueinander komplex-konjugiert. Dass A_3 nur eindimensionale irreduzible Darstellungen aufweist, wird mit den im letzten Paragraphen angegebenen Regeln verständlich: Als zyklische Gruppe ist A_3 abelsch. Für viele Gruppen, die bei physikalischen und/oder chemischen Fragestellungen zur Anwendung kommen, findet man die Charaktertafeln in zahlreichen Büchern dokumentiert.³⁶⁾ Wie sie sich aus dem großen Orthogonalitätstheorem errechnen, ist an einfachen Beispielen ebenfalls in der Literatur beschrieben.³⁷⁾

Die Charaktertafeln größerer Gruppen lassen sich oft aus den Charaktertafeln ihrer Untergruppen gewinnen. Für Gruppen, die sich als direkte Produkte ihrer Untergruppen schreiben lassen, gilt zum Beispiel: Die Charaktertafel der vollständigen Gruppe G setzt sich aus den Produkten der Charaktersysteme ihrer invarianten Untergruppen U und \bar{U} zusammen. So gilt für den Charakter des Elements $u_i \circ \bar{u}_j$ der Gruppe G mit den irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{\alpha\bar{\alpha}}^G$

$$\zeta^{\Gamma_{\alpha\bar{\alpha}}^G}[u_i \circ \bar{u}_j] = \zeta^{\Gamma_{\alpha}^U}[u_i] \cdot \zeta^{\Gamma_{\bar{\alpha}}^{\bar{U}}}[\bar{u}_j]. \quad (3.36)$$

Von dieser Tatsache wird später noch oft Gebrauch gemacht; ein Beispiel ist in Beispiel 3.7 erläutert.³⁸⁾

Neben dem direkten Produkt der Darstellungen zweier Gruppen gibt es in Gestalt der sogenannten Produktdarstellung noch eine andere Form von direktem Produkt. Anders als im eben diskutierten Fall, wird diese Art des Produktes zwischen zwei Darstellungen $\Gamma_{\alpha}, \Gamma_{\alpha'}$ derselben Gruppe gebildet. Das direkte Produkt zweier Darstellungen, symbolisch: $\Gamma_{\alpha} \otimes \Gamma_{\alpha'} \equiv \Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}$, erhält man, indem das direkte Produkt ihrer darstellenden Matrizen

$$\mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}}[g_i] = \mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \otimes \mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i] \quad (3.41)$$

für jedes Element g_i gebildet wird. Das direkte Produkt zweier Matrizen ergibt sich aus der Multiplikation eines jeden Elementes von $\mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i]$ mit jedem Element von $\mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i]$, das heißt

$$\mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}}[g_i] = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{11}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \cdot \mathbf{D}_{11}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i] & \dots & \mathbf{D}_{1\delta_{\Gamma_{\alpha}}}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \cdot \mathbf{D}_{1\delta_{\Gamma_{\alpha'}}}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i] \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{D}_{\delta_{\Gamma_{\alpha}}1}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \cdot \mathbf{D}_{\delta_{\Gamma_{\alpha'}}1}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i] & \dots & \mathbf{D}_{\delta_{\Gamma_{\alpha}}\delta_{\Gamma_{\alpha}}}^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \cdot \mathbf{D}_{\delta_{\Gamma_{\alpha'}}\delta_{\Gamma_{\alpha'}}}^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i] \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

Die $\delta_{\Gamma_{\alpha}} \delta_{\Gamma_{\alpha'}} \times \delta_{\Gamma_{\alpha}} \delta_{\Gamma_{\alpha'}}$ -dimensionalen Matrizen $\mathbf{D}^{\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}}$ bilden ebenfalls eine Darstellung der Gruppe G , die Produktdarstellung $\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}$. Für die Charaktere dieser Darstellung gilt

$$\zeta^{\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}}[g_i] = \zeta^{\Gamma_{\alpha}}[g_i] \cdot \zeta^{\Gamma_{\alpha'}}[g_i]. \quad (3.43)$$

Im Allgemeinen ist $\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}$ reduzibel; ihre irreduziblen Bestandteile lassen sich dann mit Hilfe von Gleichung (3.32) bestimmen. Ein Beispiel dafür ist in Beispiel 3.7 gezeigt. Vom Konzept der Produktdarstellung wird im Laufe der Arbeit noch oft Gebrauch gemacht.

Zwei weitere wichtige Verfahren im Zusammenhang mit den irreduziblen Darstellungen von Gruppen sind die Korrelation und die inverse Korrelation. Bei beiden Prozeduren wird der Frage nachgegangen: Welche Beziehungen gibt es zwischen den irreduziblen Darstellungen

36) Zum Beispiel in Tinkham (2003: Anhang B) oder Bunker/Jensen (1998: Anhang A).

37) Zum Beispiel in Bishop (1993: Kapitel 7, Abschnitt 7).

38) Auch für Gruppen, die sich als semi-direktes Produkt ihrer Untergruppen schreiben lassen, ist es möglich, die Charaktertafel mit Hilfe des Verfahrens der induzierten Darstellungen aus den Charaktertafeln der Untergruppen zu konstruieren. Vergleiche dazu zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 16, Anhang 1 und 2).

39) Die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen weicht von der üblichen ab. Der Begründung für die hier verwendete Alternative wird in Kapitel 4 gegeben. Das hier angeführte Beispiel ist in Bunker/Jensen (2005: S. 154 f.) besprochen; zum direkten Vergleich ist $A_1^+, A_1^-, A_2^+, A_2^-, E^+$ und E^- durch $A_1', A_2', A_2'', A_1'', E'$ und E'' zu ersetzen.

Beispiel 3.7

Die Konstruktion der Charaktertafel der Gruppe $D_{3h}(M)$ als Beispiel für die Bestimmung der Charaktertafel einer Gruppe, die sich als direktes Produkt ihrer Untergruppen schreiben lässt, sowie ein Beispiel für eine Produktdarstellung.³⁹⁾

Die weiter unten im Text besprochene Molekülsymmetriegruppe $D_{3h}(M)$ schreibt sich als das direkte Produkt

$$D_{3h}(M) = C_{3v}(M) \otimes \epsilon = \{(1), (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^*\} \otimes \{(1), (1)^*\}, \quad (3.37)$$

wobei zum Beispiel $(1)^*(123) = (123)(1)^* \equiv (123)^*$ eine sogenannte Permutationsinversion \hat{P}^* bezeichnet, das heißt die Permutation \hat{P} der Kerne *zusammen* mit einer Inversion aller Koordinaten des Moleküls an dessen Schwerpunkt. Die Charaktertafeln der beiden Gruppen $C_{3v}(M)$ und ϵ sind

$C_{3v}(M)$	(1)	(123)	(23)*		ϵ	(1)	(1)*
\mathfrak{d}_K	1	2	3		\mathfrak{d}_K	1	1
A_1	1	1	1		A^+	1	1
A_2	1	1	-1		A^-	1	-1
E	2	-1	0				

wobei für jede Klasse beider Gruppen je nur ein Vertreter gezeigt ist. Mit ihrer Hilfe lässt sich unter Anwendung von Gleichung (3.36) die Charaktertafel der Gruppe $D_{3h}(M)$ gewinnen. Das Ergebnis ist

$D_{3h}(M)$	(1)	(123)	(23)	(1)*	(123)*	(23)*
\mathfrak{d}_K	1	2	3	1	2	3
A_1^+	1	1	1	1	1	1
A_1^-	1	1	-1	-1	-1	1
A_2^+	1	1	-1	1	1	-1
A_2^-	1	1	1	-1	-1	-1
E^+	2	-1	0	2	-1	0
E^-	2	-1	0	-2	1	0

zum Beispiel ergeben sich die Charaktere der Darstellung A_2^- aus

$$\zeta^{A_2^-} [(1)] = \zeta^{A_2} [(1)] \cdot \zeta^{A^-} [(1)] = 1 \cdot 1 = 1 \quad 2\zeta^{A_2^-} [(1)^*] = \zeta^{A_2} [(1)] \cdot \zeta^{A^-} [(1)^*] = 1 \cdot (-1) = -1 \quad (3.38a)$$

$$\zeta^{A_2^-} [(123)] = \zeta^{A_2} [(123)] \cdot \zeta^{A^-} [(1)] = 1 \cdot 1 = 1 \quad \zeta^{A_2^-} [(123)^*] = \zeta^{A_2} [(123)] \cdot \zeta^{A^-} [(1)^*] = 1 \cdot (-1) = -1 \quad (3.38b)$$

$$\zeta^{A_2^-} [(23)] = \zeta^{A_2} [(23)^*] \cdot \zeta^{A^-} [(1)^*] = -1 \cdot (-1) = 1 \quad \zeta^{A_2^-} [(23)^*] = \zeta^{A_2} [(23)^*] \cdot \zeta^{A^-} [(1)] = -1 \cdot 1 = -1 \quad (3.38c)$$

et cetera

Für das direkte Produkt der beiden Darstellungen $E^+ \otimes E^-$ der Gruppe $D_{3h}(M)$ erhält man das Charaktersystem

$\hat{\mathcal{O}}$	(1)	(123)	(23)	(1)*	(123)*	(23)*
$\zeta^{E^+ \otimes E^-} [\hat{\mathcal{O}}]$	4	1	0	-4	-1	0

Zerlegt man diese reduzible Darstellung unter Anwendung von Gleichung (3.32) in ihre irreduziblen Bestandteile, so ist das Ergebnis

$$E^+ \otimes E^- = A_1^- \oplus A_2^- \oplus E^- . \quad (3.40)$$

Γ_α^G der Gruppe $G = \{g_1, \dots, g_{\mathfrak{d}_G}\}$ und den irreduziblen Darstellungen Γ_β^U ihrer Untergruppe $U = \{u_1 = g_1, \dots, u_{\mathfrak{d}_U} = g_{\mathfrak{d}_U}\}$? Beim Verfahren der Korrelation wird jede Matrix aus der irreduziblen Darstellung Γ_α^G gestrichen, die auf ein Element von G abgebildet wird, das nicht Teil der Untergruppe U ist. Man erhält dann die im Allgemeinen reduzible Darstellung $\Gamma^U[\downarrow \Gamma_\alpha^G]$. Sie schreibt sich als

$$\Gamma^U[\downarrow \Gamma_\alpha^G] = a_{[\Gamma_\alpha|\Gamma_1]} \Gamma_1^U \oplus a_{[\Gamma_\alpha|\Gamma_2]} \Gamma_2^U \oplus \dots \quad (3.44)$$

Beispiel 3.8

Zur Korrelation und inversen Korrelation der Darstellungen zweier Gruppen, hier am Beispiel von $C_{3v}(M)$ und $D_{3h}(M)$.
Vergleiche auch Beispiel 3.7.

Man erhält die in Beispiel 3.7 definierte Gruppe $C_{3v}(M)$ aus der Gruppe $D_{3h}(M)$ durch Streichen der Operationen

$$(1)^* \quad (123)^* \quad (132)^* \quad (12) \quad (23) \quad (13) \quad (347)$$

Vergleicht man anschließend die so erhaltenden Darstellungen $\Gamma^{C_{3v}(M)}[\downarrow \Gamma_{\alpha}^{D_{3h}(M)}]$ mit den ebenfalls in Beispiel 3.7 gezeigten irreduziblen Darstellungen von $C_{3v}(M)$, so wird deutlich, dass jede Darstellung Γ_{α}^{\pm} aus $D_{3h}(M)$ mit der Darstellung Γ_{α} in $C_{3v}(M)$ korreliert. Fügt man umgekehrt zur Gruppe $C_{3v}(M)$ die Operationen aus Gleichung (3.47) hinzu, so spaltet jede Darstellung Γ_{α} aus $C_{3v}(M)$ in der Gruppe $D_{3h}(M)$ in die Darstellungen Γ_{α}^{\pm} auf. So erhält man als Ergebnis der Korrelation (links) und beziehungsweise inversen Korrelation (rechts) der Darstellungen beider Gruppen:

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">D_{3h}(M)</th> <th style="padding: 5px;">C_{3v}(M)</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₁⁺</td> <td style="padding: 5px;">A₁</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₁⁻</td> <td style="padding: 5px;">A₁</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₂⁺</td> <td style="padding: 5px;">A₂</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₂⁻</td> <td style="padding: 5px;">A₂</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E⁺</td> <td style="padding: 5px;">E</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E⁻</td> <td style="padding: 5px;">E</td> </tr> </table>	D _{3h} (M)	C _{3v} (M)	A ₁ ⁺	A ₁	A ₁ ⁻	A ₁	A ₂ ⁺	A ₂	A ₂ ⁻	A ₂	E ⁺	E	E ⁻	E	\cdot	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">C_{3v}(M)</th> <th style="padding: 5px;">D_{3h}(M)</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₁</td> <td style="padding: 5px;">A₁⁺ ⊕ A₁⁻</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A₂</td> <td style="padding: 5px;">A₂⁺ ⊕ A₂⁻</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">E⁺ ⊕ E⁻</td> </tr> </table>	C _{3v} (M)	D _{3h} (M)	A ₁	A ₁ ⁺ ⊕ A ₁ ⁻	A ₂	A ₂ ⁺ ⊕ A ₂ ⁻	E	E ⁺ ⊕ E ⁻	(3.48)
D _{3h} (M)	C _{3v} (M)																								
A ₁ ⁺	A ₁																								
A ₁ ⁻	A ₁																								
A ₂ ⁺	A ₂																								
A ₂ ⁻	A ₂																								
E ⁺	E																								
E ⁻	E																								
C _{3v} (M)	D _{3h} (M)																								
A ₁	A ₁ ⁺ ⊕ A ₁ ⁻																								
A ₂	A ₂ ⁺ ⊕ A ₂ ⁻																								
E	E ⁺ ⊕ E ⁻																								

Beide Tabellen lassen sich unter Verwendung von Gleichung (3.45) bestätigen.

und die Faktoren $a_{[\Gamma_{\alpha}|\Gamma_{\beta}]}$ können analog zu Gleichung (3.32) mit

$$a_{[\Gamma_{\alpha}|\Gamma_{\beta}]} = \frac{1}{d_U} \sum_{r=1}^{d_U} \zeta_{\Gamma_{\alpha}}^G [u_r] \zeta_{\Gamma_{\beta}}^U [u_r] \quad (3.45)$$

gefunden werden. Bei diesem Verfahren werden somit die irreduziblen Darstellungen Γ_{α}^G der Gruppe G mit den irreduziblen Darstellungen Γ_{β}^U von G nach U korreliert. Beim Verfahren der inversen Korrelation geht man den umgekehrten Weg; man korreliert die irreduziblen Darstellungen von G und U von U nach G. Gewöhnlich schreibt man

$$\Gamma^G[\uparrow \Gamma_{\beta}^U] = a_{[\Gamma_1|\Gamma_{\beta}]} \Gamma_1^G \oplus a_{[\Gamma_2|\Gamma_{\beta}]} \Gamma_2^G \oplus \dots \quad (3.46)$$

mit den in Gleichung (3.45) gefundenen Faktoren $a_{[\Gamma_{\alpha}|\Gamma_{\beta}]}$ und sagt, die Darstellung $\Gamma^G[\uparrow \Gamma_{\beta}^U]$ wird von der Darstellung Γ_{β}^U der Untergruppe U induziert. Beide Vorgehensweisen, die Korrelation und die inverse Korrelation der Darstellungen zweier Gruppen, sind in Beispiel 3.8 am Beispiel der Gruppen $C_{3v}(M)$ und $D_{3h}(M)$ illustriert. Einige der dort gefundenen Ergebnisse werden bei der Definition der Molekülsymmetriegruppe weiter unten in diesem Kapitel noch von Bedeutung sein. ⁴⁰⁾

§3: Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen Bisher wurde davon ausgegangen, dass die darstellenden Matrizen einer Gruppe bereits bekannt sind; die Frage, wie man sie erzeugt, wurde ignoriert. Die Matrizen einer Darstellung lassen sich aufschreiben, sobald das Verhalten der Basisfunktionen $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{d_n}$ unter den Symmetriepoperatoren bekannt ist, wie in Beispiel 3.9 für ein einfaches Beispiel illustriert. Eine so erhaltene Darstellung ist im Allgemeinen reduzibel, das heißt, die Funktionen $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{d_n}$ bilden eine Basis für eine d_n -dimensionale, reduzible Darstellung der Gruppe G, die sich gemäß Gleichung (3.31) unter

40) Häufig findet man für die Korrelation auch den Begriff Subduktion und für die inverse Korrelation die Bezeichnung Induktion einer Darstellung. Siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 5, Abschnitt 9 und Kapitel 16, Anhang 1).

Verwendung von Gleichung (3.32) in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegen lässt. Dies ist, wie Gleichung (3.30) klarstellt, mit einer Ähnlichkeitstransformation verbunden, das heißt einem Wechsel der Basis. Diese neue Basis $\tilde{\xi}_1, \tilde{\xi}_2, \dots, \tilde{\xi}_{\mathfrak{d}_n}$ schreibt sich als Linearkombination der alten Basisfunktionen und zerfällt, wie die Darstellung selbst, in einzelne irreduzible Bestandteile, das heißt es gibt $a_{\Gamma_1} \mathfrak{d}_{\Gamma_1}$ Funktionen, die eine Basis für die irreduzible Darstellung Γ_1 bilden, $a_{\Gamma_2} \mathfrak{d}_{\Gamma_2}$ Funktionen, die eine Basis für die irreduzible Darstellung Γ_2 bilden et cetera. Die Gestalt dieser neuen Basisfunktionen lässt sich mit Hilfe sogenannter Projektionsoperatoren $\hat{\mathfrak{P}}_{mm}^{\Gamma_\alpha}$ und Transferoperatoren $\hat{\mathfrak{P}}_{mt}^{\Gamma_\alpha}$ systematisch konstruieren.⁴¹⁾ Sie sind definiert als

$$\hat{\mathfrak{P}}_{mm}^{\Gamma_\alpha} = \frac{\mathfrak{d}_{\Gamma_\alpha}}{\mathfrak{d}_G} \sum_{i=1}^{\mathfrak{d}_G} \mathfrak{D}_{mm}^{\Gamma_\alpha}[g_i]^* g_i \quad \text{und} \quad \hat{\mathfrak{P}}_{mt}^{\Gamma_\alpha} = \frac{\mathfrak{d}_{\Gamma_\alpha}}{\mathfrak{d}_G} \sum_{i=1}^{\mathfrak{d}_G} \mathfrak{D}_{mt}^{\Gamma_\alpha}[g_i]^* g_i . \quad (3.49)$$

So liefert die Anwendung des Projektionsoperators $\hat{\mathfrak{P}}_{mm}^{\Gamma_\alpha}$ auf eine beliebige Basisfunktion ξ_r genau dann eine Basisfunktion $\tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha}$ zur irreduziblen Darstellung Γ_α , wenn die Funktion ξ_r in der Funktion $\tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha}$ enthalten ist, das heißt:

$$\hat{\mathfrak{P}}_{mm}^{\Gamma_\alpha} \xi_r = \begin{cases} \tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha} & \text{falls } \xi_r \text{ in } \tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha} \text{ enthalten} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (3.50)$$

In der Regel muss die Funktion $\tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha}$ anschließend noch normiert werden. Ist Γ_α eindimensional, entfällt die Unterscheidung zwischen Projektions- und Transferoperatoren; Projektionsoperatoren schreiben sich dann als

$$\hat{\mathfrak{P}}_{mm}^{\Gamma_\alpha} \equiv \hat{\mathfrak{P}}^{\Gamma_\alpha} = \frac{1}{\mathfrak{d}_G} \sum_{i=1}^{\mathfrak{d}_G} \zeta^{\Gamma_\alpha}[g_i]^* g_i \quad (3.51)$$

und jede symmetriegerechte Basisfunktion kann allein mit Hilfe des Charaktersystems der Darstellung konstruiert werden. Für den Fall jedoch, dass die Dimension \mathfrak{d}_α der irreduziblen Darstellung Γ_α größer als eins ist, und man $\mathfrak{d}_{\Gamma_\alpha}$ Basisfunktionen zur Erzeugung dieser Darstellung benötigt, erhält man jede orthogonale Partnerfunktion $\tilde{\xi}_t^{\Gamma_\alpha}$ durch Anwendung des Transferoperators $\hat{\mathfrak{P}}_{mt}^{\Gamma_\alpha}$ auf $\tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha}$, das heißt:

$$\hat{\mathfrak{P}}_{mt}^{\Gamma_\alpha} \tilde{\xi}_m^{\Gamma_\alpha} = \tilde{\xi}_t^{\Gamma_\alpha} . \quad (3.52)$$

Die Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen ist für einen einfachen Fall in Beispiel 3.9 verdeutlicht.⁴²⁾

Wie in Kapitel 1 deutlich wurde, sind für die Bestimmung der Kernspinisomere von Molekülen die Symmetrien der Produkte von (Eigen-)Funktionen entscheidend. Die Symmetrie solcher Produkte steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der im letzten Paragraphen diskutierten Produktdarstellung: Bilden die Funktionen $\xi_1^{\Gamma_\alpha}, \xi_2^{\Gamma_\alpha} \dots$ eine Basis zur irreduziblen Darstellung Γ_α und die Funktionen $\xi_1^{\Gamma_{\alpha'}}, \xi_2^{\Gamma_{\alpha'}}$ eine Basis zur irreduziblen Darstellung $\Gamma_{\alpha'}$, dann bilden die direkten Produkte der Basisfunktionen $\xi_1^{\Gamma_\alpha} \xi_1^{\Gamma_{\alpha'}}, \xi_1^{\Gamma_\alpha} \xi_2^{\Gamma_{\alpha'}}, \dots$, eine Basis für die Produktdarstellung $\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}$. Da diese Darstellung im Allgemeinen reduzibel ist, müssen gegebenenfalls durch eine erneute Anwendung der Projektions- beziehungsweise Transferoperatoren aus den Produkten der Basisfunktionen symmetriegerechte Linearkombinationen konstruiert werden.

41) Vergleiche hierzu zum Beispiel auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 6, Abschnitt 3 und Anhang 2) oder McWeeny (2002: Kapitel 5, Abschnitt 8).

42) Es existieren auch effizientere Verfahren zur Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen. Siehe dazu McWeeny (2002: Kapitel 5, Abschnitt 8).

Beispiel 3.9

Zum Verfahren der Bestimmung von Charaktersystemen, der Ausreduktion und der Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen am Beispiel einer Darstellung der Gruppe A_3 .

Die Matrizen der Darstellung Γ_2 der Gruppe A_3 aus Beispiel 3.6 werden von den orthonormierten Basisfunktionen $\xi_1^{I_2}, \xi_2^{I_2}$ mit den Eigenschaften

$$(1)\xi_1^{I_2} = 1 \cdot \xi_1^{I_2} \quad (123)\xi_1^{I_2} = -1 \cdot \xi_1^{I_2} + 1 \cdot \xi_2^{I_2} \quad (132)\xi_1^{I_2} = 0 \cdot \xi_1^{I_2} - 1 \cdot \xi_2^{I_2} \quad (3.53a)$$

$$(1)\xi_2^{I_2} = 1 \cdot \xi_2^{I_2} \quad (123)\xi_2^{I_2} = -1 \cdot \xi_1^{I_2} + 0 \cdot \xi_2^{I_2} \quad (132)\xi_2^{I_2} = 1 \cdot \xi_1^{I_2} - 1 \cdot \xi_2^{I_2} \quad (3.53b)$$

erzeugt, sofern man die Funktionen in einer einspaltigen Matrix anordnet, das heißt:

$$\hat{\mathcal{O}} \begin{pmatrix} \xi_1^{I_2} \\ \xi_2^{I_2} \end{pmatrix} = \mathbf{D}^{\Gamma_2}[\hat{\mathcal{O}}] \begin{pmatrix} \xi_1^{I_2} \\ \xi_2^{I_2} \end{pmatrix} \quad \text{mit } \hat{\mathcal{O}} = (1), (123), (132). \quad (3.54)$$

Das Charaktersystem dieser Darstellung lautet

$$\zeta^{I_2}[(1)] = 2 \quad \zeta^{I_2}[(123)] = -1 \quad \zeta^{I_2}[(132)] = -1; \quad (3.55)$$

Γ_2 ist eine reduzible Darstellung der Gruppe A_3 , wie ein Vergleich mit der Charaktertafel Tabelle 3.3 bestätigt. Verwendung von Gleichung (3.32) liefert

$$\Gamma_2 = E_1 \oplus E_2. \quad (3.56)$$

Wendet man nun den Projektionsoperator aus Gleichung (3.49) für beide Darstellungen auf $\xi_1^{I_2}$ an, erhält man

$$\hat{\mathfrak{p}}^{E_1} \xi_1^{I_2} = \frac{1}{3} (1(1) + \kappa_3(123) + \kappa_3^*(132)) \xi_1 \quad \text{liefert nach Normierung:} \quad \bar{\xi}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{7}} (\xi_1 - i\sqrt{3}(\xi_1 - \xi_2)) \quad (3.57a)$$

und analog

$$\hat{\mathfrak{p}}^{E_2} \xi_1^{I_2} = \frac{1}{3} (1(1) + \kappa_3^*(123) + \kappa_3(132)) \xi_1 \quad \text{liefert nach Normierung:} \quad \bar{\xi}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{7}} (\xi_1 + i\sqrt{3}(\xi_1 - \xi_2)) \quad (3.57b)$$

wobei ausgenutzt wurde, dass die Matrixelemente eindimensionaler Darstellungen identisch zu ihren Charakteren sind. Es lässt sich durch erneute Anwendung der Projektionsoperatoren feststellen, dass die so erhaltenen Basisfunktionen $\bar{\xi}^{E_1}$ und $\bar{\xi}^{E_2}$ tatsächlich irreduzibel in A_3 transformieren, das heißt, es ist $\hat{\mathfrak{p}}^{E_1} \hat{\mathfrak{p}}^{E_1} \xi_1^{I_2} = \hat{\mathfrak{p}}^{E_1} \xi_1^{I_2}$ beziehungsweise $\hat{\mathfrak{p}}^{E_2} \hat{\mathfrak{p}}^{E_2} \xi_1^{I_2} = \hat{\mathfrak{p}}^{E_2} \xi_1^{I_2}$.

§4: Darstellungen in der Quantenmechanik Die vielleicht wichtigste Frage dieses Abschnittes ist: Welchen Nutzen hat all das Genannte für die Quantenmechanik? Eine ihrer wichtigsten Gleichungen überhaupt ist die stationären Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Phi_n^{(i)} = E_n \Phi_n^{(i)} \quad \text{mit } i = 1, \dots, g_n \text{ (} g_n \text{ Entartungsgrad des Eigenwerts } E_n \text{)}, \quad (3.58)$$

aus deren Lösung die möglichen Eigenenergien E_n mit den dazugehörigen Eigenfunktionen $\Phi_n^{(i)}$ hervorgehen, vergleiche Kapitel 2. Es lässt sich zeigen: Die Eigenfunktionen zu einem Eigenwert des Hamilton-Operators bilden eine Basis seiner Symmetriegruppe. Umgekehrt lässt sich jede Eigenfunktion mit Hilfe einer irreduziblen Darstellung eben dieser Symmetriegruppe klassifizieren.⁴³⁾ Grundsätzlich zu unterscheiden sind folgende Fälle:

- ▶ Der Eigenwert E_n ist einfach entartet. Die Eigenfunktion Φ_n ist dann bereits symmetriegerecht; sie transformiert *zwingend* nach einer eindimensionalen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Hamilton-Operators.
- ▶ Der Eigenwert ist $g_n \neq 1$ -fach entartet. In diesem Fall transformieren die Eigenfunktionen $\Phi_n^{(1)}, \dots, \Phi_n^{(g_n)}$ nach einer g_n -dimensionalen Darstellung der Symmetriegruppe des Hamilton-

43) Vergleiche hierzu zum Beispiel Tinkham (2003: S. 33 ff.) oder McWeeny (2002: S. 181 ff.).

Operators. Diese Darstellung *kann* irreduzibel sein, muss es aber nicht. Tritt der erstgenannte Fall ein, so spricht man von echter Entartung, andernfalls von zufälliger oder separabler Entartung. Bei separablen Entartungen bilden die Eigenfunktionen Basen für zwei oder mehr irreduziblen Darstellungen niedrigerer Symmetrie. Die symmetriegerechten Basisfunktionen müssen in diesem Fall auch nicht direkt aus der Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung hervorgehen; gegebenenfalls ist die Konstruktion symmetrieeingepasster Basisfunktionen nötig.

Diese Aussagen gelten für jede *exakte* Eigenfunktion eines jeden Hamilton-Operators. Wie sich aber schon bei der Behandlung des asymmetrischen Kreisels oder der gehinderten Torsion zeigte, ist man zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung häufig auf ein Näherungsverfahren angewiesen, das als Ergebnis in der Regel nur genäherte Eigenfunktionen liefert. So gesehen erscheinen die oben genannten Symmetrieeigenschaften der exakten Eigenfunktionen zunächst wenig nützlich. Jedoch ist es auch für den Fall, dass man nicht die exakten Eigenfunktionen kennt möglich, Aussagen über deren Symmetrien zu treffen. Benutzt man beispielsweise ein lineares Variationsverfahren, um die exakten Eigenfunktionen als Linearkombinationen von Basisfunktionen zu nähern, so gilt: Jede exakte Eigenfunktion $\Phi_n^{\Gamma_\alpha}$ des Hamilton-Operators mit der Symmetrie Γ_α kann nur als Linearkombination aus Basisfunktionen mit *derselben* Symmetrie geschrieben werden, das heißt

$$\Phi^{\Gamma_\alpha} = \sum_{i=1}^{M_\alpha} C_i \xi_i^{\Gamma_\alpha} . \quad (3.59)$$

Dies folgt aus der Tatsache, dass es keine von null verschiedenen Matricelemente des Hamilton-Operators, siehe Gleichung (2.14), zwischen Basisfunktionen verschiedener Symmetrien gibt, das heißt

$$H_{ij} = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_l} \xi_i^{\Gamma_\alpha^*}(q_1, q_2, \dots, q_l) \hat{H} \xi_j^{\Gamma_\beta}(q_1, q_2, \dots, q_l) dV \quad (3.60)$$

kann nur dann nicht null sein, wenn $\Gamma_\alpha = \Gamma_\beta$. Die Matrixdarstellung von \mathbf{H} zerfällt also in Blöcke zu Basisfunktionen unterschiedlicher Symmetrie, das heißt

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{\Gamma_1} \oplus \mathbf{H}^{\Gamma_2} \oplus \dots \quad (3.61)$$

und die Eigenwerte und -funktionen der Matrizen $\mathbf{H}^{\Gamma_\alpha}$ können separat berechnet werden. Kennt man also die Symmetrie der Basisfunktionen unter den Operationen der Symmetriegruppe des Hamilton-Operators des untersuchten Systems, kennt man auch die Symmetrien der exakten Eigenfunktionen.⁴⁴⁾ Dies wird an mehreren Stellen der folgenden Kapitel von zentraler Bedeutung sein.

Ein Satz von Matrizen, die denselben Rechenregeln unterliegen, wie die Elemente einer Gruppe, heißt Darstellung dieser Gruppe. Lassen sich die Matrizen einer Darstellung mittels einer Ähnlichkeitstransformation in Matrizen kleinerer Dimension zerlegen, bezeichnet man die Darstellung als reduzibel, andernfalls als irreduzibel. Jede reduzible Darstellung einer endlichen Gruppe lässt sich als direkte Summe irreduzibler Darstellungen schreiben. Die Zahl irreduzibler Darstellungen einer endlichen Gruppe ist begrenzt; sie entspricht der Zahl ihrer Klassen. Verschiedene, das heißt inäquivalente irreduzible Darstellungen lassen sich eindeutig anhand ihrer Charaktersysteme voneinander unterscheiden, die in Form von Charaktertafeln angegeben werden. Die Konstruktion symmetriegerechter Basis-

44) Alles Genannte folgt aus dem großen Orthogonalitätstheorem. Vergleiche dazu McWeeny (2002: Kapitel 7, Abschnitt 5) und Bunker/Jensen (1998: Kapitel 6, Abschnitt 5).

funktionen zu den irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist mit Hilfe von Projektions- und Transferoperatoren möglich, vergleiche Gleichung (3.49) und Gleichung (3.51). Als solche Basisfunktionen dienen in der Quantenmechanik die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators. Sie lassen sich mit Hilfe der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Hamilton-Operators, dessen Eigenfunktionen sie sind, eindeutig klassifizieren. Nähert man die Eigenfunktionen als Linearkombinationen von Basisfunktionen, so können sich die exakten Eigenfunktionen nur aus Basisfunktionen einer Symmetrie zusammensetzen. Die genäherte Eigenfunktion transformiert dann nach derselben irreduziblen Darstellung wie die Basisfunktionen, als deren Linearkombination sie sich schreibt.

Die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators, die zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls verwendet werden kann, ist die vollständige Kernpermutationsgruppe G^{VKP} . Sie erweist sich jedoch aufgrund ihrer Größe und auch ihrer gelegentlich unbrauchbaren irreduziblen Darstellungen als unpraktisch. Ein Gruppenkonzept, das im engen Zusammenhang mit der Gruppe G^{VKP} steht, aber nicht deren Nachteile gemein hat, ist die Molekülsymmetriegruppe. Sie ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

3.4 Die Molekülsymmetriegruppe Ausgangspunkt zur Bestimmung der Molekülsymmetriegruppe (im Folgenden: MS-Gruppe) eines Moleküls ist die im ersten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellte vollständige Kernpermutationsinversionsgruppe G^{VKPI} . Sie ist diejenige Symmetriegruppe des molekularen Hamilton-Operators, die alle Permutationen \hat{P} und alle Permutationsinversionen $\hat{P}^* = P(1)^*$ aller Sorten identischer Kerne enthält. Für ein Molekül mit s -Sorten von je n_i identischen Kernen schreibt sie sich als

$$G^{\text{VKPI}} = S_{n_1}^{[1]} \otimes S_{n_2}^{[2]} \otimes \dots \otimes S_{n_s}^{[s]} \otimes \epsilon, \quad (3.62)$$

wobei $S_{n_i}^{[i]}$ die symmetrische Gruppe zur i -ten Kernsorte und ϵ die in Abschnitt 2, Paragraph 6 eingeführte Inversionsgruppe bezeichnet. Die Ordnung der Gruppe G^{VKPI} ist

$$d_{G^{\text{VKPI}}} = n_1! n_2! \dots n_s! 2! . \quad (3.63)$$

Betrachtet man beispielsweise Ethen, so gilt

$$G^{\text{VKPI}}[\text{C}_2\text{H}_4] = S_2^{\text{C}} \otimes S_4^{\text{H}} \otimes \epsilon, \quad (3.64)$$

und

$$d_{G^{\text{VKPI}}}[\text{C}_2\text{H}_4] = 2! 4! 2! = 96 . \quad (3.65)$$

Ethen ist ein sehr kleines Molekül, hat aber mit $d_{G^{\text{VKPI}}}[\text{C}_2\text{H}_4] = 96$ Elementen bereits eine vergleichsweise große vollständige Kernpermutationsinversionsgruppe. Für größere Moleküle mit vielen identischen Kernen wird diese Gruppe sehr schnell sehr groß, ebenso die Zahl ihrer irreduziblen Darstellungen. Erfreulicherweise ist die Verwendung der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe zum Verstehen von Spektren oder der Symmetrieeigenschaften von Molekülen oft nicht notwendig. Stattdessen genügt es, eine (kleine) Untergruppe der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe, die MS-Gruppe, zu verwenden. Seit ihrer Einführung wird diese Gruppe erfolgreich zur Analyse von hoch aufgelösten Spektren von Molekülen eingesetzt.⁴⁵⁾ Wie im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert, ist die MS-Gruppe auch dazu geeignet, die beobachtbaren Kernspinisomere von Molekülen zu bestimmen. Einige der wichtigsten Eigenschaften von MS-Gruppen werden in diesem Kapitel besprochen. Wie

45) Die Originalarbeiten zur MS-Gruppe sind von Hougen (1962), Hougen (1963) und Longuet-Higgins (1963). Inzwischen sind mehrere Bücher erschienen, die die Eigenschaften dieser Gruppe sowie deren Anwendung im Detail diskutieren, vergleiche Bunker/Jensen (1998) und Bunker/Jensen (2005).

sich die Symmetrien molekularer Wellenfunktionen mit Hilfe der MS-Gruppe bestimmen lassen, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

Das Konzept der »ausführbaren« Permutationen beziehungsweise Permutationsinversionen wird eingeführt und anhand einfacher Beispiele illustriert. Die Menge aller »ausführbaren« Operationen bildet die MS-Gruppe des jeweils behandelten Moleküls; einige der wichtigsten Eigenschaften dieser Gruppe werden erläutert. Anschließend wird erklärt, wie sich der Effekt der Operationen der MS-Gruppe auf die molekularen Koordinaten bestimmen lässt. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit einer Diskussion der Beziehungen der MS-Gruppe zu anderen, zum Teil sehr viel prominenteren Symmetriekonzepten der molekularen Wissenschaften, und es wird erläutert, warum sich nur die MS-Gruppe zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls eignet. Viele der hier genannten Eigenschaften können in der Literatur zur MS-Gruppe nachgelesen werden.⁴⁶⁾

§1: »Ausführbare« und »nicht-ausführbare« Operationen – die Definition der MS-Gruppe

Die grundlegende Idee zur Bestimmung der MS-Gruppe eines Moleküls ist es, bestimmte Permutationen \hat{P} beziehungsweise Permutationsinversionen \hat{P}^* aus der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe zu entfernen. Das Kriterium für einen solchen Ausschluss ist die »Ausführbarkeit«, besser: die »Nützlichkeit«, einer Permutation beziehungsweise Permutationsinversion. Ob eine Permutation beziehungsweise Permutationsinversion nützlich ist, entscheidet die Antwort auf die Frage: Werden durch die jeweilige Permutation beziehungsweise Permutationsinversion zwei Versionen eines Moleküls ineinander überführt, die durch eine »unüberwindbare« Barriere auf der Potentialenergiefläche getrennt werden? Ein Teil dieser Frage wurde bereits in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 4 beantwortet. Dort wurde herausgearbeitet, dass eine Barriere zwischen zwei Minima als »unüberwindbar« gilt, wenn das Energiespektrum der Kontorsionsbewegung, die beide Minima miteinander verbindet, keine Tunnelaufspaltung zeigt. Gehören die Minima zur selben Struktur, sind die elektronischen Energien exakt gleich, das heißt: entartet. Die zugehörige Kernkonfiguration, das heißt alle Bindungslängen und Bindungswinkel des Kerngerüsts, sind an diesen beiden Punkten der Energiepotentialenergiefläche gleich, gehören aber zu unterschiedlichen Versionen des Moleküls. Diese Versionen lassen sich nur durch eine unterschiedliche Nummerierung identischer Kerne voneinander unterscheiden. Zwei Versionen eines Moleküls sind genau dann verschieden, wenn es keine starre Rotation des Kerngerüsts gibt, die sie ineinander überführt. Einige Beispiele für verschiedene Versionen ausgewählter Moleküle sind in Abbildung 3.1 gezeigt; die Wahl fiel auf (i) Ammoniak NH_3 , (ii) Bortrifluorid BF_3 und (iii) Ethen C_2H_4 . Es wird deutlich, dass die Anzahl der Versionen durch zwei Faktoren bestimmt ist: Die Anzahl im Molekül enthaltener identischer Kerne und die Struktur des Moleküls. Beispielsweise gibt es für Bortrifluorid in seiner Gleichgewichtsstruktur, in der alle drei BF Bindungslängen identisch sind und alle vier Kerne des Moleküls in einer Ebene liegen, nur eine einzige Version, vergleiche (ii.a) in Abbildung 3.1. Verlängert man jedoch eine der drei Bindungslängen, so existiert das Molekül in drei verschiedenen Versionen, vergleiche (ii.b.) in Abbildung 3.1.

Um nun zu verdeutlichen, was ausführbare Permutationen beziehungsweise Permutationsinversionen sind, soll Ammoniak NH_3 noch einmal mit einem seiner starren Gegenstücke, mit Stickstofftrifluorid NF_3 verglichen werden. Die Strukturen beider Moleküle an den Stellen minimaler elektronischer Energie, vergleiche Abbildung 2.3 und 2.4, sind durch NH- bezie-

46) Die in diesem Kapitel angesprochenen Eigenschaften der MS-Gruppe können an anderer Stelle zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998), Bunker/Jensen (2005), Hougen (2009), Bunker/Jensen (2009), Steinborn (1993: Kapitel 7), Kroto (2003: Kapitel 3) oder Papoušek/Aliev (1982: Kapitel II) nochmals nachgelesen werden.

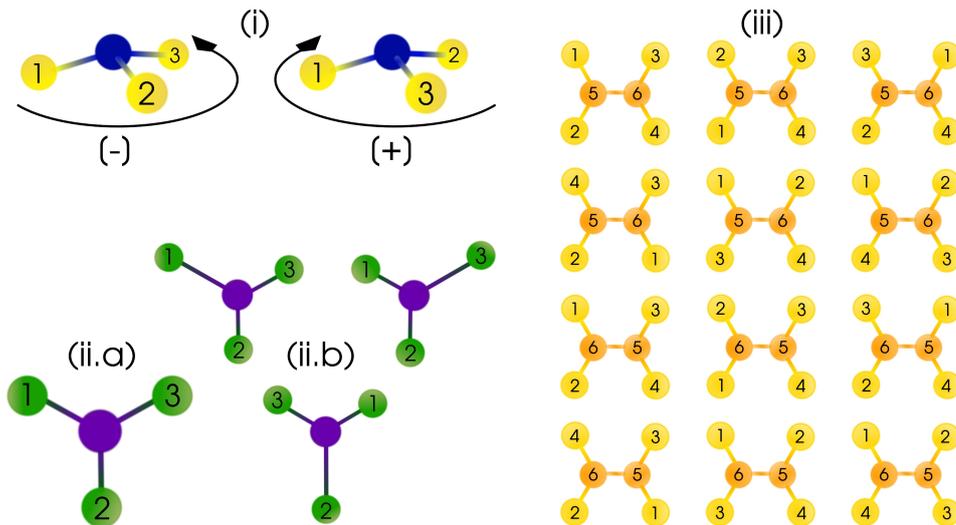


Abbildung 3.1

Beispiele für die Versionen von Molekülen: (i) Die beiden Versionen des Ammoniaks NH_3 für drei gleiche NH -Bindungslängen, (+) und (-); (ii) die Versionen des Bortrifluorids BF_3 für den Fall, dass (a) alle BF -Bindungslängen gleich lang sind, beziehungsweise (b) zwei Bindungslängen gleich, aber kleiner als die dritte Bindungslänge sind, stets jedoch alle vier Atomkerne in einer Ebene liegen; (iii) die zwölf Versionen des Ethens C_2H_4 für seine Gleichgewichtsstruktur.

hingungsweise NF -Bindungen gleicher Länge gekennzeichnet.⁴⁷⁾ Zu diesen Strukturen gehören je zwei Versionen, zu sehen in Abbildung 3.1 (i) als (+) und (-). Sie lassen sich nicht durch eine Rotation des starren Kerngerüsts ineinander überführen. Die vollständige Kernpermutationsinversionsgruppe für beide Moleküle ist die in Beispiel 3.7 besprochene Gruppe $D_{3h}(M)$. Wie man durch Ausführung aller Operationen dieser Gruppe zeigen kann, überführen die Operationen⁴⁸⁾

$$(1) \quad (123) \quad (132) \quad (12)^* \quad (23)^* \quad (13)^* \quad (3.66a)$$

beide Versionen in sich selbst, die Operationen

$$(1)^* \quad (123)^* \quad (132)^* \quad (12) \quad (23) \quad (13) \quad (3.66b)$$

dagegen Version (+) in Version (-) und umgekehrt. Die MS-Gruppe ist für Ammoniak NH_3 jedoch eine andere als für Stickstofftrifluorid NF_3 . Was beide Moleküle voneinander unterscheidet, ist die Höhe der Barriere zwischen Version (+) und Version (-): Im Falle des NH_3 ist die Barriere überwindbar und alle Operationen der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe, vergleiche Gleichung (3.66a) und Gleichung (3.66b), müssen berücksichtigt werden; für NF_3 ist die Barriere zwischen Version (+) und Version (-) so hoch, dass die Tunnelung zwischen Version (+) und Version (-) nicht beobachtbar ist und die Operationen aus Gleichung (3.66b) nicht berücksichtigt werden müssen. Als Konsequenz ist die MS-Gruppe für Stickstofftrifluorid NF_3 die Gruppe

$$C_{3v}(M) = \{(1), (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^*\}, \quad (3.67a)$$

47) Der Unterschied zur Struktur des BF_3 ist, dass dort alle Atomkerne in einer Ebene liegen. Ist dies nicht mehr der Fall, wie bei Ammoniak an den Stellen minimaler elektronischer Energie, so existieren mindestens zwei Versionen des Moleküls.

48) Es ist üblich, die Identität (1) mit \mathcal{E} zu bezeichnen. Auch davon wird hier Abstand genommen, um Verwechslungen mit der Identitätsoperation für Punktgruppen, die in der Regel ebenfalls mit \mathcal{E} bezeichnet wird, zu vermeiden. Vergleiche auch Paragraph 4.

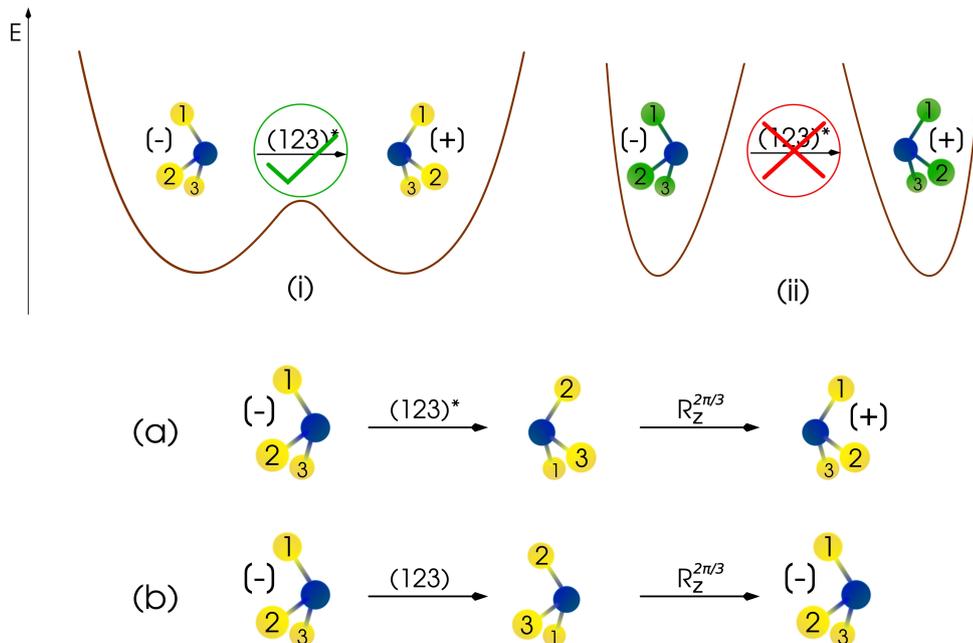


Abbildung 3.2

Zur Ausführbarkeit von Permutationen \hat{P} und Permutationsinversionen \hat{P}^* am Beispiel des Ammoniaks NH_3 und des Stickstofftrifluorids NF_3 und der Operationen (123) beziehungsweise $(123)^*$. Beide Moleküle existieren unterhalb der Inversionsbarriere in zwei Versionen, (+) und (-), vergleiche auch Abbildung 3.1. Für NH_3 (links im oberen Bild) ist die Barriere zwischen beiden Versionen (+) und (-) so niedrig, dass ein Tunneln von einer Version in die andere beobachtbar ist und alle Operationen \hat{P}/\hat{P}^* aus Gleichung (3.66a) und Gleichung (3.66b) als ausführbar berücksichtigt werden müssen. Für NF_3 (rechts im oberen Bild) ist kein solches Tunneln beobachtbar – die Operationen aus Gleichung (3.66b) sind nicht ausführbar. In den unteren Bildern ist je ein Beispiel für eine versionerhaltene und eine versionverändernde Operation gezeigt. Die hier eingeführten äquivalenten Rotationen $\mathcal{R}_z^{2\pi/3}$ werden in Paragraph 3 ausführlich erklärt.

und für Ammoniak NH_3

$$D_{3h}(M) = \{(1), (123), (132), (12), (23), (13), (1)^*, (123)^*, (132)^*, (12)^*, (23)^*, (13)^*\} . \quad (3.67b)$$

Die (Nicht-)Ausführbarkeit dieser Operationen ist in Abbildung 3.2 anhand der Operationen (123) und $(123)^*$ noch einmal illustriert.

Doch was wäre, wenn man auch für NF_3 alle Operationen aus Gleichung (3.66a) und (3.66b) verwendete, obwohl einige von ihnen als nicht-ausführbar identifiziert wurden? Ihren eigentlichen Nutzen für die Quantenmechanik haben nicht direkt die Symmetriegruppen selbst, sondern deren irreduziblen Darstellungen. Sie werden benutzt, um die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators zu klassifizieren. Wenn man für NF_3 alle Operationen der Gruppe $D_{3h}(M)$ als ausführbar annähme, hieße das auch, dass die Eigenfunktionen des molekularen Hamilton-Operators für beide Minima bestimmt werden müssten – schließlich wird bei Verwendung dieser Gruppe angenommen, ein Tunneln zwischen diesen beiden Minima sei beobachtbar. Als Ergebnis träten *alle* Eigenwerte des molekularen Hamilton-Operators paarweise entartet auf und die zugehörigen Eigenfunktionen bildeten eine Basis für die Darstellungen $A_1^+ \oplus A_1^-, A_2^+ \oplus A_2^-$ und $E^+ \oplus E^-$. Der entscheidende Punkt ist, dass diese Entartungen systematisch auftreten, analog zu der in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 4 besprochenen systematisch auftretenden Entartung der Inversionszustände zu $\nu^{\text{inv}} = 0, 1, \nu^{\text{Inv}} = 2, 3$ et cetera. Die Unterscheidung der Darstellungen nach \pm ist für NF_3 also *nutzlos*, weil sich die Energien zu den Darstellungen Γ_α^\pm grundsätzlich nicht unterscheiden lassen. Diese Art der Entartung bezeichnet man auch als strukturelle Entartung. Sie ist eine direkte Konsequenz der

Tatsache, dass Moleküle mit mehreren identischen Kernen in Form von unterschiedlichen Versionen existieren, siehe oben. Ein in diesem Zusammenhang vielleicht noch eindrucksvolleres Beispiel ist Ethen, dessen zwölf Versionen für die Gleichgewichtsstruktur im elektronischen Grundzustand ebenfalls in Abbildung 3.1 zu sehen sind. Im elektronischen Grundzustand ist Ethen ein starres Molekül, das heißt, seine zwölf Versionen sind durch unüberwindbare Barrieren voneinander getrennt. Berechnete man dennoch für alle zwölf Minima die molekularen Eigenzustände Ethens und benutzte alle 96 Operationen seiner vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe zu deren Klassifikation, so träte jeder Eigenwert stets in zwölf-facher Entartung auf. Man gäbe so jeder beobachtbaren Energie zwölf verschiedene Bezeichnungen, obwohl nur eine davon nützlich ist.

Für das nicht-starre Ammoniak verhält es sich anders: Hier sind die beiden möglichen Versionen des Moleküls durch eine überwindbare Barriere getrennt und alle Operationen der Gruppe $D_{3h}(M)$ *müssen* berücksichtigt werden, um die Symmetrien der Eigenzustände des Ammoniaks zu verstehen. Analog zu der in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 4 besprochenen Tunnelaufspaltung bei den Inversionszuständen $\nu^{\text{inv}} = 0$ und $\nu^{\text{inv}} = 1$ et cetera gehören hier die molekularen Eigenzustände zu den Darstellungen Γ_{α}^{+} und Γ_{α}^{-} zu unterschiedlichen Energien, das heißt, hier sind alle irreduziblen Darstellungen von $D_{3h}(M)$ *nützlich*. Im Allgemeinen müssen aber auch bei nicht-starren Molekülen zur Symmetrieanalyse ihrer Eigenzustände nicht alle Versionen des Moleküls berücksichtigt werden. Ein Beispiel dafür ist das nicht-starre Dibortetrafluorid B_2F_4 , ein Analogon Ethens. Dessen beobachtbare Kontorsionsbewegung ist eine Torsion der beiden BF_2 Fragmente gegeneinander. Bei einer solchen Torsion werden zwei der zwölf Versionen aus Abbildung 3.1 ineinander überführt, zum Beispiel die erste von links aus Zeile eins in die Version in der Mitte der ersten Zeile. Würde man hier alle Versionen berücksichtigen, träten alle molekularen Eigenzustände mit sechsfacher Entartung auf. Für ein nicht-starres Molekül ist also auch stets die Frage relevant, wie viele Minima durch die beobachtbare Kontorsionsbewegung(e)n ineinander überführt werden. Da für jede Version die Zahl d_{starr} der ausführbaren Permutationen beziehungsweise Permutationsinversionen gleich sind, ergeben sich für nicht-starre Moleküle mit \varkappa ineinander überführbare Versionen $\varkappa d_{\text{starr}}$ ausführbare Operationen.

Fasst man all das Genannte zusammen, so lassen sich folgende Regeln für das Auffinden der MS-Gruppe eines Moleküls ausgehend von dessen Gleichgewichtsstruktur formulieren:

- 1.) Man bestimme die vollständige Kernpermutationsinversionsgruppe G^{VKPI} des Moleküls.
- 2.) Man finde die Zahl der Versionen des Moleküls für die Gleichgewichtsstruktur.⁴⁹⁾
- 3.) Man finde die Zahl der überwindbaren Barrieren zwischen den verschiedenen Versionen des Moleküls und bestimme, welche Operationen diese Versionen ineinander überführen. Für starre Moleküle ist grundsätzlich nur eine Version relevant.

Die Gesamtheit der auf diese Weise gefundenen ausführbaren Operationen bilden die MS-Gruppe des Moleküls.⁵⁰⁾ Einige ihrer für den Verlauf dieser Arbeit relevanten Eigenschaften werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

§2: Einige Eigenschaften von MS-Gruppen MS-Gruppen werden von der Gesamtheit aller ausführbaren Permutationen \hat{P} und Permutationsinversionen \hat{P}^* gebildet. Permutationen

49) Mit Hilfe der molekularen Punktgruppe lässt sich die Zahl der Versionen eines Moleküls aus der Ordnung der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe bestimmen. Vergleiche dazu die beiden folgenden Paragraphen.

50) Insbesondere für größere Moleküle ist dieses Vorgehen ausgesprochen ineffizient. Eine schnellere Methode ist im Anhang von Bone/Rowlands/Handy/Stone (1991) zu finden.

werden dabei stets als passiv aufgefasst, vergleiche Beispiel 3.1.⁵¹⁾ Die dort genannten Eigenschaften von Permutationen gelten selbstverständlich auch für die Permutationen der MS-Gruppe. Grundsätzlich sind nur zwei Arten von MS-Gruppen möglich:

□ **Die MS-Gruppe enthält zu jeder Permutation die zugehörige Permutationsinversion**

Falls die MS-Gruppe zu jeder Permutation \hat{P} die entsprechende Permutationsinversion \hat{P}^* enthält, lässt sie sich schreiben als

$$G^{\text{MS}} = G_{\text{MS}}^{\text{PU}} \otimes \epsilon, \quad (3.68)$$

wobei $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe ist, das heißt diejenige Untergruppe, die alle ausführbaren Permutationen enthält. Ein Beispiel für solche MS-Gruppen ist die Gruppe $D_{3h}(\text{M})$, Gleichung (3.67b), die sich schreiben lässt als

$$D_{3h}(\text{M}) = S_3 \otimes \epsilon. \quad (3.69)$$

Konsequenz dieser Gruppenstruktur ist, dass die irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe als Γ_α^\pm bezeichnet werden können, wobei Γ_α die irreduziblen Darstellungen der Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ benennt.⁵²⁾ Zu diesem Typ MS-Gruppe gehören auch jene, die identisch zur vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe des Moleküls sind – so wie die oben genannte Gruppe $D_{3h}(\text{M})$ für Ammoniak.

□ **Die MS-Gruppe enthält zu keiner Permutation die zugehörige Permutationsinversion**

Wenn die MS-Gruppe zu keiner der in ihr enthaltenen Permutationen die entsprechende Permutationsinversion enthält, lässt sie sich nicht auf die Weise Gleichung (3.68) schreiben. Zwar enthalten auch diese Gruppen eine Untergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$, die alle ausführbaren Permutationen enthält – nur lassen sich keine allgemeinen Aussagen darüber treffen, ob sich die MS-Gruppe in Form eines direkten oder semi-direkten Produktes ihrer Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ und einer weiteren Untergruppe schreiben lässt. Auch ist es nicht möglich, die irreduziblen Darstellungen dieser MS-Gruppen eindeutig mit Γ_α^\pm zu bezeichnen, wobei Γ_α wieder eine irreduzible Darstellung der Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ ist. Ein Vertreter dieses Typs ist die aus Gleichung (3.67a) bekannte Gruppe $C_{3v}(\text{M})$. An diesem Beispiel wird auch deutlich: Enthält eine MS-Gruppe mindestens eine Permutationsinversion, so muss die Zahl der Permutationsinversionen der Zahl der Permutationen in der Gruppe entsprechen; im vorliegenden Fall sind es je drei. Als Spezialfall gehören zu dieser Art auch solche MS-Gruppen, die gar keine Permutationsinversionen enthalten. Die MS-Gruppe ist dann identisch zu ihrer Permutationsuntergruppe und man bezeichnet sie als chiral.⁵³⁾

Dass jede MS-Gruppe zu einer der beiden genannten Arten gehört, wird in Kapitel 4 eine wichtige Rolle spielen. Zusätzlich zu dieser Einteilung ist es möglich, einige allgemeine Aussagen hinsichtlich der Klassenstruktur von MS-Gruppen zu treffen:

- ▶ Jede Permutation und Permutationsinversion vertauscht mit der Inversion $(1)^*$, das heißt, sollte sie ausführbar sein, liegt die Inversion aller Koordinaten am Schwerpunkt des Moleküls im Zentrum der MS-Gruppe und bildet eine Klasse für sich.

51) In manchen Büchern zur Anwendung von Permutationen auf quantenmechanische Fragestellungen wird stattdessen die aktive Konvention verwendet. Was bei einem Vergleich von Ergebnissen, die aus der Verwendung beider Konventionen hervorgehen, zu beachten ist, wird in Bunker/Jensen (1998: S. 19 und 124 f.) und ausführlich in Bunker/Howard (1983) besprochen.

52) Die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen werden oft unter anderen Gesichtspunkten gewählt. Vergleiche dazu den letzten Paragraphen dieses Abschnitts und Kapitel 4.

53) Natürlich nicht ohne Grund: Jedes chirale Molekül gehört zu einer solchen MS-Gruppe. Enthält die MS-Gruppe dagegen eine oder mehrere Permutationsinversionen, so ist das behandelte Molekül in jedem Fall achiral.

- ▶ Grundsätzlich können nur Permutationen *oder* Permutationsinversionen mit derselben Zyklenstruktur in einer Klasse liegen, wie (123) und (132) in der Gruppe $C_{3v}(M)$, müssen es aber nicht, siehe (123) und (132) in A_3 . Ist jedoch die MS-Gruppe identisch zur vollständigen Permutationsinversionsgruppe, dann müssen sämtliche Zyklen mit der selben Struktur in einer Klasse liegen, siehe $D_{3h}(M)$. Niemals liegen Permutationen und Permutationsinversionen in einer Klasse.
- ▶ Ist die MS-Gruppe zyklisch, haben alle Permutationen beziehungsweise Permutationsinversionen bis auf die Identität dieselbe Zyklenstruktur. Ist die Gruppenordnung ungerade, enthält die Gruppe ausschließlich Permutationen.

Viele MS-Gruppen sind isomorph zu einer wichtigen Klasse von Symmetriegruppen, den sogenannten Punktgruppen. Punktgruppen G^{PG} sind die Symmetriegruppen geometrischer Objekte; ihre Elemente sind solche Symmetrieeoperationen, die das geometrische Objekt auf sich selbst abbilden. Alle Symmetrieeoperationen der Punktgruppe haben gemeinsam, dass sie mindestens einen Punkt des Objekts unverändert lassen – im Falle eines Moleküls entspricht dieser Punkt dem Schwerpunkt. Man unterscheidet die Operationen nach Drehungen \mathcal{C}_n , wobei $n = 360^\circ/\varphi$ und φ den Drehwinkel angibt, und Spiegelungen σ . Jede Punktgruppe lässt sich aus diesen beiden Symmetrieeoperationen generieren, das heißt, jedes Element der Punktgruppe kann als Produkt dieser Operationen oder deren Potenzen geschrieben werden. Die Darstellungen der Punktgruppe können dazu verwendet werden, die Schwingungswellenfunktionen eines Moleküls und/oder dessen elektronischen Wellenfunktionen für ein festgehaltenes Kerngerüst zu klassifizieren. Im Zusammenhang mit molekularen Symmetrien werden Punktgruppen ausführlich in der Literatur diskutiert⁵⁴); eine Diskussion zum Begriff »molekulare Symmetrie« im Zusammenhang mit der Punktgruppe wird in Paragraph 4 dieses Abschnitts gegeben. Punktgruppen sind häufig auch bei der Bezeichnung von MS-Gruppen wichtig:

- ▶ Ist das untersuchte Molekül starr, ist die MS-Gruppe isomorph zur Punktgruppe des Moleküls in dessen Gleichgewichtsstruktur. Die MS-Gruppe G^{MS} wird dann wie die Punktgruppe G^{PG} benannt und mit dem Zusatz (M) versehen. Die beiden bereits eingeführten MS-Gruppen $D_{3h}(M)$ und $C_{3v}(M)$ sind also isomorph zu den Punktgruppen D_{3h} und C_{3v} . Auch die irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe werden i.d.R. im Einklang mit der Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe gewählt. Wie schon mehrfach gesagt wurde, wird in dieser Arbeit von diesen Konventionen abgewichen, vergleiche Kapitel 4.
- ▶ Ist das untersuchte Molekül nicht-starr, so sind die Regeln für die Bezeichnungen der MS-Gruppe nicht eindeutig. Ist die jeweilige MS-Gruppe isomorph zu einer Punktgruppe, werden die MS-Gruppen gelegentlich nach dieser Punktgruppe benannt, oft aber auch nicht. So wird die MS-Gruppe des nicht-starren Ammoniaks NH_3 auch mit $D_{3h}(M)$ bezeichnet, die MS-Gruppe des nicht-starren Wasserstoffperoxids H_2O_2 dagegen mit G_4 und nicht mit $C_{2v}(M)$.⁵⁵) Die Empfehlung erfahrener Theoretiker auf dem Gebiet der molekularen

54) Zum Beispiel in Cotton (1971: Kapitel 3), McWeeny (2002: Kapitel 3), Tinkham (2003: Kapitel 4, Abschnitt 2), Bishop (1993: Kapitel 3), Hamermesh (1989: Kapitel 2) und Jaffé/Orchin (2002: Kapitel 2 bis 4).

55) Die Bezeichnung für die MS-Gruppe Ammoniaks, könnte man damit rechtfertigen, dass bei der Inversionsschwingung tatsächlich eine Struktur analog zu BF_3 in Abbildung 3.1 (II.a) mit der Punktgruppe $D_{3h}(M)$ durchlaufen wird. Allerdings gilt Selbiges für H_2O_2 : Dort ist die Kontorsionsbewegung eine Torsion der beiden OH-Fragmente gegeneinander; entlang der Potentialenergiefläche zu dieser Bewegung wird ebenfalls ein Punkt durchlaufen an dem die Punktgruppe isomorph zur MS-Gruppe ist. Es lassen sich aber auch viele Fälle finden, bei denen während der Kontorsionsbewegung kein solcher Punkt durchlaufen wird, wie zum Beispiel bei Nitromethan CH_3NO_2 oder Methanol CH_3OH .

Symmetrie ist es, jegliche MS-Gruppen nicht-starrer Moleküle als G_n zu bezeichnen, wobei n die Ordnung der MS-Gruppe ist.⁵⁶⁾ Die Bezeichnung ist allerdings nicht eindeutig; etwaige Doppelungen, so die Empfehlung weiter, sollen in Kauf genommen werden.

Die MS-Gruppe ist wie die vollständige Permutationsinversionsgruppe eine echte Symmetriegruppe des molekularen Hamilton-Operators, sodass dessen Eigenfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe klassifiziert werden können. Was dabei zu beachten ist, wird im nächsten Paragraphen erläutert.

§3: MS-Gruppen und molekulare Koordinaten Verwendet man das Modell des Hamilton-Operators nullter Ordnung, so schreibt sich jeder molekulare Eigenzustand Φ^{Mol} als Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Bewegungsformen, das heißt der Translationen, Rotationen et cetera, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3 und insbesondere Gleichung (2.33). Diese Eigenfunktionen sind stets in bestimmten, voneinander unabhängigen Variablen geschrieben, zum Beispiel die Rotationseigenfunktionen in den Euler'schen Winkeln χ, θ, ϕ . Jede Permutation identischer Kerne ändert einen Teil dieser Variablen: die Euler'schen Winkel von χ, θ, ϕ nach χ', θ', ϕ' ; die Kernspinvariablen $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ nach $\Sigma'_1, \Sigma'_2, \dots$; die Schwingungskordinaten von Q_1, Q_2, \dots nach Q'_1, Q'_2, \dots . Die Koordinaten des Schwerpunkts bleiben durch eine Permutation jedoch unverändert – egal, wie oft man die Kerne auch umnummeriert, verschoben wird das Molekül dadurch nicht. Jede Operation \hat{O} der MS-Gruppe, ob Permutation oder Permutationsinversion, lässt sich deshalb schreiben als

$$\hat{O} = \hat{O}_{\text{Rot}} \cdot \hat{O}_{\text{Vib}} \cdot \hat{O}_{\text{KS}}, \quad (3.70)$$

wobei \hat{O}_{Rot} die Operation zur Änderung der Rotationskoordinaten, \hat{O}_{Vib} die Operation zur Änderung der vibronischen Koordinaten⁵⁷⁾ und \hat{O}_{KS} die Operation zur Änderung der Kernspinvariablen bezeichnet. Alle diese Operationen vertauschen untereinander.

Um das Transformationsverhalten der molekularen Eigenfunktionen unter den Operationen der MS-Gruppe zu bestimmen, ist es notwendig die Operationen \hat{O}_{Rot} , \hat{O}_{Vib} und \hat{O}_{KS} für jede Permutation \hat{P} und Permutationsinversion \hat{P}^* zu kennen. Sie lassen sich im Einzelnen wie folgt bestimmen:

□ **Bestimmung der äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot}**

Zur Bestimmung der äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} muss zunächst eine Wahl getroffen werden, wie das molekülfeste Koordinatensystem, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 2, an das Molekül angebracht wird. In Abbildung 3.3, Spalte eins, ist dies zum Beispiel für BF_3 in seiner Gleichgewichtsstruktur zu sehen. Das molekülfeste Koordinatensystem ist dort so gewählt, dass für die Kernkoordinaten gilt: $y_{\text{F}_1} = 0$, $y_{\text{F}_2} < 0$ und $y_{\text{F}_3} > 0$. Nach dieser Festlegung wird die Permutation beziehungsweise Permutationsinversion des Interesses ausgeführt, vergleiche Spalte zwei in Abbildung 3.3. Anschließend wird das molekülfeste Koordinatensystem wieder so an das Molekül angebracht, dass es der zuvor getroffenen Wahl entspricht, das heißt für dieses Beispiel $y_{\text{F}_1} = 0$, $y_{\text{F}_2} < 0$ und $y_{\text{F}_3} > 0$, vergleiche Spalte drei in Abbildung 3.3. Durch einen Vergleich der molekülfesten Achsen vor und nach Ausführung der Permutation beziehungsweise Permutationsinversion ergibt sich die gesuchte

56) Vergleiche dazu Bunker/Jensen (1998: Einleitung zu Anhang A) und Bunker/Jensen (2005: Kapitel 8, Abschnitt 2).

57) Unter den vibronischen Koordinaten versteht man die Gesamtheit aus allen Freiheitsgraden der Kernschwingungen und der Elektronen. Warum Permutationen der Kerne Konsequenzen für die elektronischen Wellenfunktionen haben, ist nicht offensichtlich, sondern liegt in der Methodik zur Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen begründet. Für eine detaillierte Diskussion siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 12, Abschnitt 5).

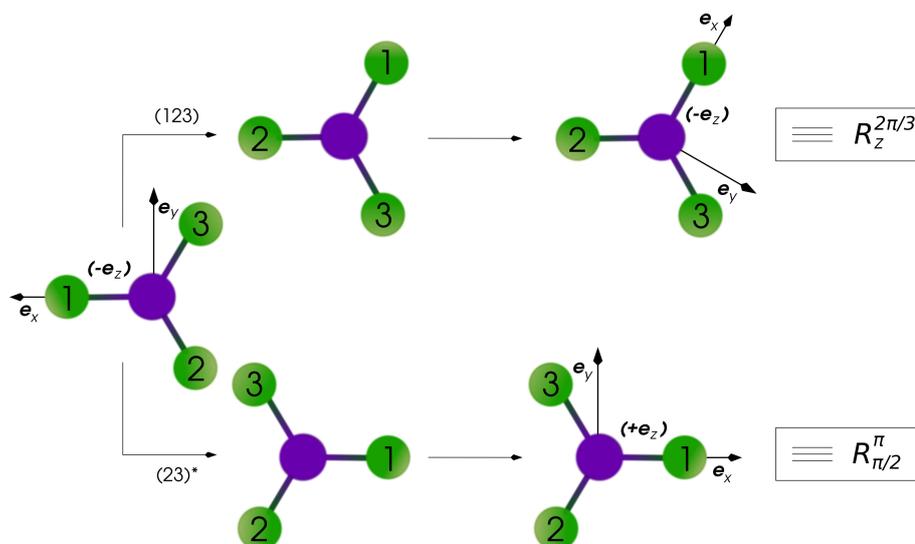


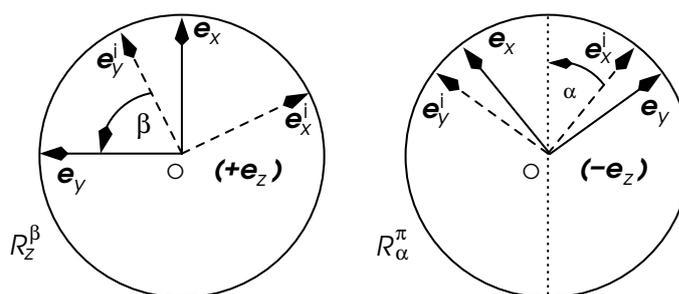
Abbildung 3.3

Zwei Beispiele für die Bestimmung der äquivalenten Rotationen für das BF_3 -Molekül in seiner Gleichgewichtsstruktur. Für die Zuordnung der hier verwendeten molekülfesten Achsen zu den Hauptträgheitsachsen des Moleküls, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Die Schreibweise $(\pm e_z)$ gibt an, ob die molekülfeste e_z -Achse aus der Papierebene heraus (+) oder in die Papierebene hinein (-) zeigt.

äquivalente Rotation. Jede Operation der MS-Gruppe entspricht dabei einer der beiden folgenden Arten von Rotation: einer Rotation \mathcal{R}_z^β um den Winkel β um die molekülfeste e_z -Achse im mathematisch positiven Sinn oder einer Rotation \mathcal{R}_α^π um 180° um eine Achse in der e_x, e_y -Ebene, die zur e_x -Achse den Winkel α einschließt (er wird in Bezug auf die e_z -Achse im mathematisch positiven Sinn gemessen). Beide Arten von Rotationen sind in Abbildung 3.4 illustriert. Für nicht-starre Moleküle muss die Operation \hat{O}_{Rot} durch das Produkt $\hat{O}_{\text{Rot}}\hat{O}_{\text{Kon}}$ ersetzt werden, wobei der Effekt beider Operationen auf die Koordinaten $\theta, \phi, \chi, \rho_1, \rho_2, \dots$ erst durch die Definition des molekülfesten Koordinatensystems festgelegt wird. Dies wird für zwei Beispiele im nächsten Kapitel besprochen.

Abbildung 3.4

Zur Definition der äquivalenten Rotationen \mathcal{R}_z^β (links) und \mathcal{R}_α^π (rechts). Die Koordinatensysteme, die mit einem hochgestellten i versehen und gestrichelt dargestellt sind, entsprechen dem molekülfesten Koordinatensystem vor Ausführung der jeweiligen Operation. Die Schreibweise $(\pm e_z)$ gibt an, ob die molekülfeste e_z -Achse aus der Papierebene heraus (+) oder in die Papierebene hinein (-) zeigt.



□ Bestimmung der Operation \hat{O}_{Vib}

Zur Bestimmung der Operation \hat{O}_{Vib} wird wie bei der Operationen \hat{O}_{Rot} verfahren. Illustriert ist dieses Vorgehen für die drei BF Bindungslängenänderungen des Bortrifluorids BF_3 in Abbildung 3.5 als ein Beispiel für die Bestimmung des Transformationsverhaltens molekülfester Koordinaten.⁵⁸⁾ Dort wird auch deutlich, dass sich die Schwingungskoor-

58) Der Zusammenhang zwischen den dort gezeigten Symmetriekoordinaten und den Schwingungskordinaten

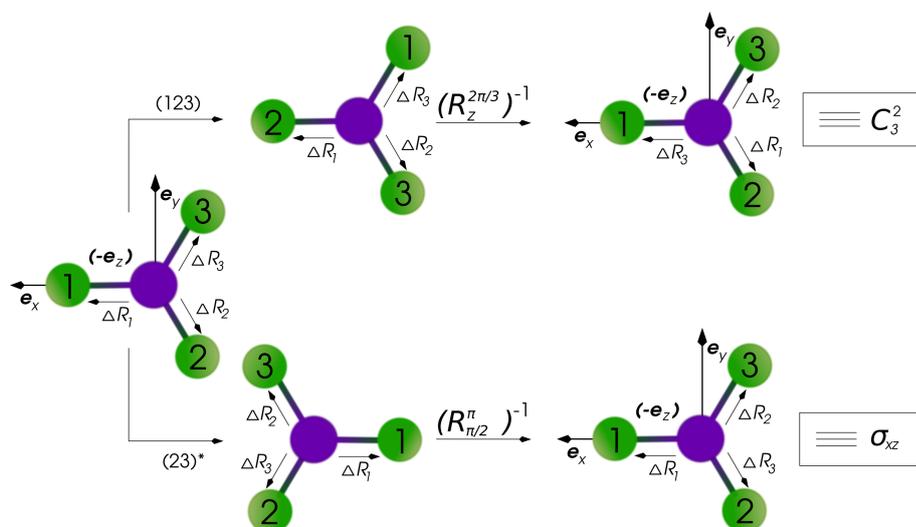


Abbildung 3.5

Zwei Beispiele zur Bestimmung des Effektes einer Permutation auf die vibronischen Variablen des BF_3 in dessen Gleichgewichtsstruktur. Als Beispiel dienen hier die drei Bindungslängenänderungen ΔR_1 , ΔR_2 und ΔR_3 . Die Schreibweise $(-e_z)$ bedeutet, dass die molekülfeste e_z -Achse in die Papierebene hinein zeigt.

dinaten in einem raumfesten Koordinatensystem nicht ändern, sie also nicht tatsächlich rotiert werden; nur im molekülfesten Koordinatensystem ändern sich diese Koordinaten. Für ein starres Molekül in dessen Gleichgewichtsstruktur entspricht diese Änderung der Anwendung einer der Operationen der Punktgruppe dieser Struktur. Für die Beispiele aus Abbildung 3.5 sind dies C_3^2 und σ_{xz} . Beide Operationen gehören zur Punktgruppe D_{3h} , der Punktgruppe des BF_3 in dessen Gleichgewichtsstruktur.

□ Bestimmung der Operation \hat{O}_{KS}

Die Operation \hat{O}_{KS} lässt sich direkt aus der Permutation der Operation \hat{O} ablesen. Für die Beispiele aus Abbildung 3.3 und 3.5 sind dies zum Beispiel die Permutationen (1), (123) und (23). Für die zweite Permutation, (123), hieße \hat{O}_{KS} zum Beispiel: ersetze Kernspinvariable Σ_1 durch Σ_2 , Kernspinvariable Σ_2 durch Σ_3 und Kernspinvariable Σ_3 durch Σ_1 . Da Drehimpulse grundsätzlich unter Inversionen unverändert bleiben, haben Permutation und Permutationsinversionen zur gleichen Permutation denselben Effekt auf die Kernspinvariablen, das heißt, \hat{O}_{KS} ist zum Beispiel für (23) und $(23)^*$ gleich.

Es ist durchaus möglich, dass zu zwei verschiedenen Operationen der MS-Gruppe die gleiche Operation \hat{O}_{Rot} oder \hat{O}_{Vib} oder \hat{O}_{KS} gehört – nur die Kombination dieser Elemente muss unterschiedlich sein. Hat man alle Operationen gefunden, lässt sich das Transformationsverhalten der molekularen Wellenfunktionen Φ^{Mol} beziehungsweise der Eigenfunktionen für die einzelnen Bewegungsformen des Moleküls bestimmen. Wie dies für die hier relevanten Moleküle geschieht, wird im nächsten Kapitel im Detail besprochen; eine allgemeine Diskussion ist in der Literatur zu finden.⁵⁹⁾ Die Eigenfunktionen jeder Bewegungsform, das heißt Φ^{Rot} , Φ^{Vib} und Φ^{KS} für einen vorgegeben elektronischen Zustand bilden unabhängig voneinander Basissysteme für die Darstellungen der MS-Gruppe des Moleküls. Die MS-Gruppe ist also ein *universelles* Werkzeug zur Bestimmung der Symmetrien der Eigenfunktionen eines jeden Typs von Freiheitsgrad des Moleküls (und deren Überlagerungen).

Q_1, Q_2, \dots ist kompliziert und wird zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 10) oder Wilson/Decius/Cross (1980: Kapitel 4) besprochen.

59) Ausführlich zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 12).

Jedoch sind in der Chemie andere Symmetriekonzepte stark verankert, für die dies nicht gilt. Insbesondere die Punktgruppen von Molekülen kommen bei der Symmetrieanalyse (der Eigenfunktionen) von Molekülen zum Einsatz. Warum diese Konzepte jedoch nicht dazu geeignet sind, die Kernspinisomere eines Moleküls zu bestimmen und warum die Punktgruppe niemals die Symmetrie eines *Moleküls* beschreibt, wird im nächsten Paragraphen diskutiert. Relevant für die Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls ist diese Diskussion zwar nicht – jedoch ist sie für das Verständnis der MS-Gruppe insbesondere von nicht-starren Molekülen durchaus wichtig.

§4: Über die Beziehung der MS-Gruppe zu anderen Symmetriekonzepten Die MS-Gruppe ist in der Chemie und der molekularen Physik nicht etabliert. Zwar wird sie in der Theorie zur hochauflösenden Spektroskopie als Methode zur Identifikation von Auswahlregeln geschätzt; doch selbst in der Theoretischen Chemie blieb dieses Werkzeug bislang wenig beachtet. So ist es auch heute noch auf fachwissenschaftlichen Tagungen üblich, die Grundzüge der Theorie zur MS-Gruppe zu erläutern. Kaum jemand käme jedoch auf die Idee selbiges im Falle der molekulare Punktgruppe zu tun – sie gehört heute zum Grundbestand einer jeden chemischen und physikalischen Ausbildung und findet zum Beispiel bei der Analyse von IR- und Raman-Spektren oder der Entscheidung über »symmetrieerlaubte« Reaktionen Anwendung. Die molekulare Punktgruppe hat jedoch ein Problem: Sie ist keine echte Symmetriegruppe eines Moleküls, genauer: dessen Hamilton-Operators; sie gehört zu dessen Quasi-Symmetriegruppen. Unter einer solchen Quasi-Symmetriegruppe lässt sich Folgendes verstehen: Schreibt sich der Hamilton-Operator \hat{H} eines Systems als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (3.71)$$

wobei \hat{H}' klein ist, und \hat{H}_0 invariant unter den Operationen einer Symmetriegruppe G , der Operator \hat{H}' jedoch nicht, so sagt man G sei eine Quasi-Symmetriegruppe von \hat{H} und \hat{H}' breche diese Symmetrie. Im Zusammenhang mit der Symmetrie von Molekülen sind drei Quasi-Symmetriegruppen relevant:

□ Die molekulare Rotationsgruppe

Die Menge aller starren Rotationen eines Moleküls um dessen molekülfesten Achsen bilden zusammen die molekulare Rotationsgruppe. Sie ist die Symmetriegruppe des starren Rotators, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3. Dort wurde gesagt, dass es – sieht man von linearen Molekülen ab – drei verschiedene Arten starrer Kreisel gibt: sphärische, symmetrische und asymmetrische. Je nach Art des Kreisels ist die Rotationsgruppe unterschiedlich:

- ▶ Für einen sphärischen Kreisel heißt die Rotationsgruppe K^{Mol} und enthält alle Drehungen eines Moleküls um alle molekülfesten Achsen durch dessen Schwerpunkt.⁶⁰⁾
- ▶ Für einen symmetrischen Kreisel heißt die Rotationsgruppe D_∞ und enthält alle Drehungen eines Moleküls um dessen Hauptträgheitsachse e_a (prolater symmetrischer Kreisel) beziehungsweise e_c (oblater symmetrischer Kreisel), sowie sämtliche Drehungen um π um alle Achsen, die in der Ebene des Schwerpunkts senkrecht zu den Achsen e_a beziehungsweise e_c liegen.
- ▶ Für einen asymmetrischen Kreisel heißt die Rotationsgruppe D_2 und enthält neben der Identität die drei Rotationen um π um die drei Hauptträgheitsachsen.

60) Die Gruppe K^{Mol} ist nicht zu verwechseln mit der dreidimensionalen Rotationsgruppe $SO(3)$, die als Elemente sämtliche Drehungen um sämtliche *raumfeste* Achsen durch den Schwerpunkt des Moleküls enthält. Gelegentlich findet man deshalb für die Gruppe $SO(3)$ auch die Bezeichnung K^{Raum} .

Gebrochen werden die Symmetrien der Rotationsgruppe zum Beispiel durch Rotations-Vibrations-Wechselwirkungen, den Renner-Teller-Effekt oder durch Rotations-Kernspin-Kopplungen, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 5. Die Beziehung der Rotationsgruppe zu den oben besprochenen Operationen \hat{O}_{Rot} kann nicht allgemein angegeben werden. Festhalten lässt sich jedoch, dass die Gesamtheit aller äquivalenten Rotationen einer MS-Gruppe für symmetrische und sphärische Kreisel nur eine Untergruppe der jeweiligen Rotationsgruppe bilden können – die MS-Gruppe ist endlich, die Rotationsgruppen K^{Mol} und D_∞ sind es nicht. Für asymmetrische Kreisel ist dies nicht unbedingt richtig: Dort können die Operationen \hat{O}_{Rot} eine Gruppe bilden, die identisch zur molekularen Rotationsgruppe D_2 ist. Ein Beispiel hierfür ist Ethen in dessen Gleichgewichtsstruktur, vergleiche Abbildung 3.1 (iii). Für nicht-starre Moleküle existiert in Form isometrischer Gruppen eine Erweiterung der Rotationsgruppe eines Moleküls zu dessen Rotations-Kontorsions-Gruppe.⁶¹⁾

□ Die molekulare Punktgruppe

Für ein starres Molekül in dessen Gleichgewichtsstruktur bilden die Operationen \hat{O}_{Vib} die Punktgruppe des Moleküls für diese Struktur. Jeder Permutation beziehungsweise Permutationsinversion lässt sich dabei eine andere Punktgruppenoperation zuordnen, so dass die MS-Gruppe eines starren Moleküls isomorph zu dessen Punktgruppe ist.⁶²⁾ Bei dieser Zuordnung entspricht jeder Permutation eine eigentlichen Drehung C_n und jede uneigentliche Drehung S_n , das heißt eine Drehung C_n mit anschließender Spiegelung senkrecht zu dieser Drehachse, einer Permutationsinversion \hat{P}^* . Die Begriffe eigentliche und uneigentliche »Drehung« sind im Zusammenhang mit der molekularen Punktgruppe nicht wörtlich zu nehmen; sie entsprechen im Gegensatz zu den äquivalenten Drehungen der Rotationsgruppen keinen *echten* Drehungen des Moleküls. Abbildung 3.5 macht dies deutlich: Eine Permutation der Kerne lässt die dort durch Pfeile angedeuteten molekülfesten Koordinaten unverändert, ändert jedoch die Orientierung der molekülfesten Achsen; die Koordinatenänderung kommt nur durch die Neuorientierung der molekülfesten Achsen zustande. Wendet man also die Operationen der molekularen Punktgruppe auf die molekülfesten Koordinaten an, so werden diese so transformiert, dass keine »physikalische« Bewegung stattfindet. Um Missverständnissen vorzubeugen, unterscheiden manche Autoren zwischen der Punktgruppe eines geometrischen Objekts und der molekularen Punktgruppe. Auch die Bezeichnung vibronische Symmetriegruppe ist geläufig. Punktgruppen können unter anderem dafür verwendet werden, die Zahl der Versionen einer Struktur zu bestimmen: Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Ordnung der vollständigen Kernpermutationsgruppe zur Ordnung der molekularen Punktgruppe der betrachteten Struktur.⁶³⁾ Für ein nicht-starres Molekül lassen sich keine allgemeinen Aussagen bezüglich der Beziehung der vibronischen Gruppe zur MS-Gruppe treffen, da zum Einen die Bedeutung der Operationen \hat{O}_{Vib} von der Definition des molekülfesten Achsensystems abhängt, vergleiche Kapitel 4, und zum Anderen das Molekül in der Regel mehrere Punkte auf der Potentialenergiehyperfläche durchläuft, die zu unterschiedlichen molekularen Punktgruppen gehören. Die molekulare Punktgruppe ist eine echte Symmetriegruppe des vibronischen Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Vib}} + \hat{H}^{\text{El}}$ für *einen isolierten* elektronischen Zustand eines *nicht-rotierenden* Moleküls. Ge-

61) Sie wird zum Beispiel in Bauder/Meyer/Günthard (1974) diskutiert.

62) Vergleiche dazu Hougen (1962). Auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 4, Abschnitt 5) und Steinborn (1993: Kapitel 7, Abschnitt 4) diskutieren diese Isomorphie.

63) Weiter oben im Text wurde die Ordnung der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe Ethens mit 96 angegeben. Ethen gehört in seiner Gleichgewichtsstruktur zur Punktgruppe D_{2h} , einer Gruppe der Ordnung 8. Das Verhältnis beider Ordnungen ist 12, das heißt, zu dieser Struktur gehören die in Abbildung 3.1 (iii) gezeigten 12 Versionen.

brochen werden Punktgruppensymmetrien zum Beispiel durch nicht-adiabatische oder Rotations-Vibrations-Kopplungen.

□ Die Kernspinpermutationsgruppe

Die Menge aller voneinander verschiedenen Operationen \hat{O}_{KS} bilden die Gruppe der ausführbaren Kernspinpermutationen. Eine physikalische Anwendung dieser Gruppe ist mir nicht bekannt. Jedoch existiert eine Gruppe mit eben dieser Verwendung, die sogenannte NMR-Untergruppe des Moleküls, deren Elemente ebenfalls Permutationen von Kernspins entsprechen, den Permutationen der Kernspins magnetisch äquivalenter Kerne. Kerne eines Moleküls heißen genau dann magnetisch äquivalent, wenn die kernspinabhängigen Wechselwirkungen, vergleiche Kapitel 4, Abschnitt 5, zwischen ihnen identisch sind. Die NMR-Untergruppe findet man nur gelegentlich in älterer Literatur besprochen; als etabliertes Mittel zur Analyse von NMR-Spektren gilt sie m.E. nicht.⁶⁴⁾ Da er selbst nicht von kernspinbestimmten Wechselwirkung abhängt, vergleiche Gleichung (2.33), ist sowohl die Gruppe der ausführbaren Kernspinpermutationen als auch die NMR-Untergruppe eine echte Symmetriegruppe des Hamilton-Operators nullter Ordnung. Gebrochen wird diese Symmetrie, sobald intramolekulare Kernspinwechselwirkungen jeglicher Art berücksichtigt werden. Je nachdem, welche Struktur die MS-Gruppe hat, vergleiche Paragraph 2 dieses Abschnitts, ist die Gruppe der ausführbaren Kernspinpermutationen entweder isomorph zur Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe oder isomorph zur MS-Gruppe selbst. Der erstgenannte Fall tritt ein, wenn zu jeder ausführbaren Permutation, die entsprechende Permutationsinversion ebenfalls in der MS-Gruppe liegt; die letztgenannte Möglichkeit, wenn dies genau nicht der Fall ist. Eine entsprechende Beziehung der NMR-Untergruppe kann weder für die MS-Gruppe noch für die Gruppe der ausführbaren Kernspinpermutationen formuliert werden.

Keine der hier aufgelisteten Quasi-Symmetriegruppen ist dazu geeignet, die Kernspinisomere eines Moleküls zu bestimmen: Die Operationen der Rotationsgruppen können nur zur Klassifikation von Rotationszuständen verwendet werden; molekulare Punktgruppen nur zur Klassifikation von vibronischen Zuständen eines isolierten elektronischen Zustands eines nicht-rotierenden Moleküls; die Kernspinpermutationsgruppe beziehungsweise die NMR-Untergruppe nur zur Klassifikation von Kernspinzuständen. Verschiedene Kernspinisomere werden jedoch anhand unterschiedlicher Symmetriekombinationen aus räumlichen und Kernspinwellenfunktionen identifiziert. Das heißt, es muss *ein* Symmetriekonzept verwendet werden, mit dessen Hilfe sich *alle* Arten von Eigenfunktionen *gemeinsam* klassifizieren lassen – so wie es mit Hilfe der MS-Gruppe möglich ist.

Die Menge aller »ausführbaren« Permutationen und Permutationsinversionen identischer Kerne bildet die MS-Gruppe eines Moleküls. Jede Operation der MS-Gruppe setzt sich zusammen aus einer äquivalenten Rotation, einer Transformation der vibronischen Variablen und einer Umnummerierung der Kernspins des Moleküls. Jeder Typ von Eigenfunktion des molekularen Hamilton-Operators lässt sich mit Hilfe der MS-Gruppe klassifizieren, egal ob es sich dabei um Rotations-, Vibrations-, elektronische und/oder Kernspinzustände handelt. Dies macht die MS-Gruppe bei der Identifikation der Kernspinisomere zur Methode der Wahl.

In diesem und dem letzten Kapitel wurden alle theoretischen Konzepte vorgestellt, die zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküles nötig sind: die quantenmechanischen Modelle zur Berechnung molekularer Eigenzustände auf der einen Seite, und die MS-Gruppe

64) So zum Beispiel in Woodman (1966).

zur Bestimmung der symmetriegerechten Kombinationen dieser Zustände auf der anderen. Wie sich Kernspinisomere von Molekülen nun ganz konkret bestimmen lassen, wird anhand mehrerer Beispiele im nächsten Kapitel besprochen.

»Wohl keine Entwicklung der modernen Wissenschaft hat das menschliche Denken nachhaltiger beeinflusst als die Geburt der Quantentheorie. Jäh wurden die Physiker eine Generation vor uns aus jahrhundertealten Denkmustern herausgerissen und fühlten sich zur Auseinandersetzung mit einer neuen Metaphysik aufgerufen. Bis zum heutigen Tag wä-
ren die Qualen, die dieser Prozess der Neuorientierung bedeutete. Im Grunde haben die Physiker einen schweren Verlust erlitten: sie verloren ihren Halt in der Realität.«

Bryce DeWitt, Neill Graham

4

Eigenfunktionen von Kernspinsomeren

4.1 Zur Definition eines Kernspinsomers Die Existenz verschiedener Kernspinsomere einer chemischen Verbindung lässt sich als eine Konsequenz des Symmetrisierungspostulats verstehen. Dieses Postulat stellt Forderungen an die Wellenfunktionen eines beliebigen Quantensystems. Egal, ob stationär oder nicht – die Wellenfunktionen eines Vielteilchensystems müssen ein bestimmtes Verhalten unter der Permutation identischer Teilchen zeigen: Sie müssen ihr Vorzeichen unter der Vertauschung genau eines Paares identischer Fermionen wechseln, es aber unter der Vertauschung genau eines Paares identischer Bosonen behalten.

So die allgemeine Aussage des Prinzips. Auf die Kerne eines Moleküls angewandt, bedeutet es, dass die Wellenfunktionen eines Moleküls eben beschriebenes Verhalten unter der Permutation identischer Kerne zeigen müssen. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 1 erläutert, lässt sich jede beliebige Wellenfunktion zur Beschreibung eines Moleküls als Linearkombination molekularer Eigenzustände Φ^{Mol} schreiben; jedes Kernspinsomer kann also anhand seiner molekularen Eigenzustände identifiziert werden. Wie im letzten Kapitel diskutiert, bilden Permutationen Gruppen, was es ermöglicht, mit Hilfe der Darstellungen von Permutationsgruppen das Symmetrisierungspostulat auf eine alternative Weise zu formulieren. Es wurde ebenfalls erläutert, dass nicht alle Permutationen identischer Kerne nützlich sind; manche gelten als nicht-ausführbar. Wie sich Kernspinsomere im Allgemeinen mit Hilfe der MS-Gruppe – genauer: deren Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ – bestimmen lassen, ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Das Symmetrisierungspostulat wird mit Hilfe der Darstellungen der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe formuliert. Bei Verwendung dieser Gruppe ist eine allgemeine Definition eines Kernspinsomers eines Moleküls möglich; sie wird angegeben und diskutiert. Schließlich wird ein Überblick dazu gegeben, welche Grenzen die Definition eines Kernspinsomers hat. Alle genannten Aspekte sind nicht grundsätzlich neu und können in abgewandelter Form in der jeweils zitierten Literatur nachgelesen werden. ¹⁾

1) Vergleiche dazu insbesondere Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 1 und 2).

Die Symmetriegruppe, die sich zur Identifikation *unterscheidbarer* Kernspinisomere von Molekülen eignet, ist die Gruppe der ausführbaren Permutationen G_{MS}^{PU} für das behandelte Molekül, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2. Unter den Operationen dieser Gruppe muss die molekulare Wellenfunktion Φ^{Mol} nach jener Darstellung Γ^{Sym} transformieren, deren Charaktere die folgenden Forderungen erfüllen:

- ▶ $\zeta[\mathcal{P}] = -1$, falls \mathcal{P} eine ungerade Anzahl ungerader Permutationen von identischen fermionischen Kernen enthält.
- ▶ $\zeta[\mathcal{P}] = +1$ in allen anderen Fällen. Das schließt ein: \mathcal{P} ist das neutrale Element (1); \mathcal{P} vertauscht ausschließlich bosonische Kerne; \mathcal{P} enthält ausschließlich gerade Permutationen identischer fermionischer Kerne; oder \mathcal{P} enthält eine gerade Anzahl ungerader Vertauschungen von identischen fermionischen Kernen.

Als Ergebnis dieser Forderungen muss die Darstellung Γ^{Sym} in jedem Fall eindimensional, irreduzibel und reell sein – eindimensional, weil der Charakter der Identität +1 entspricht; irreduzibel, weil jede Eigenfunktion Φ^{Mol} des molekularen Hamilton-Operators nach einer irreduziblen Darstellung dessen Symmetriegruppen transformieren muss; und reell, weil die Charaktere der Darstellung Γ^{Sym} grundsätzlich nur ± 1 sein können. Für jedes Molekül ist die Darstellung Γ^{Sym} eindeutig festgelegt, das heißt, jeder Gesamtzustand eines Moleküls kann stets nur nach derselben Darstellung der Gruppe G_{MS}^{PU} transformieren. Dass hier nur die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe statt der MS-Gruppe selbst verwendet wird, ist berechtigt – das Symmetrisierungspostulat trifft nur Aussagen über das Verhalten molekularer Zustände unter Permutationen, nicht aber über das Verhalten unter Permutationsinversionen. Bei Verwendung der MS-Gruppe können sogar Probleme bei der eindeutigen Identifikation von Kernspinisomeren auftreten, wie im vierten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wird.

Das Auffinden der Darstellung Γ^{Sym} ist die Voraussetzung zur Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküls. Hat man diese Darstellung gefunden, so sind unterschiedliche Kernspinisomere durch unterschiedliche Kombinationen von rovibronischen Eigenfunktionen, die Eigenfunktionen für Rotationen, Schwingungen und Elektronen einschließlich des Elektronenspins Φ^{RVE} mit der Symmetrie Γ^{RVE} und Kernspinwellenfunktionen Φ^{KS} mit Symmetrie Γ^{KS} definiert. Die Darstellungen Γ^{RVE} und Γ^{KS} müssen dazu derart kombiniert werden, dass

$$\Gamma^{RVE} \otimes \Gamma^{KS} \supseteq \Gamma^{Sym}; \quad (4.1)$$

das direkte Produkt der Darstellungen Γ^{RVE} und Γ^{KS} muss also identisch zur Darstellung Γ^{Sym} sein, oder sie enthalten. Der erste Fall tritt ein, wenn beide Darstellungen in Gleichung (4.1) eindimensional sind und ihr direktes Produkt Γ^{Sym} ergibt. Im zweiten Fall ist das direkte Produkt auf der linken Seite in Gleichung (4.1) reduzibel; die beiden Darstellungen Γ^{RVE} und Γ^{KS} gehören dann zu einer mehrdimensionalen Darstellung. Klassifiziert man die Eigenfunktionen Φ^{RVE} und Φ^{KS} nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe G_{MS}^{PU} , sind diese Kombinationen eindeutig; zu jeder Symmetrie im Ort lässt sich genau eine passende Symmetrie im Kernspin zuordnen.²⁾ Wie in Kapitel 2 dargelegt, ist es oft gerechtfertigt, jeden molekulare Zustand in Form separabler Basisfunktionen $\Phi^{(0)}$ zu schreiben. Die rovibronischen Wellenfunktionen Φ^{RVE} sind in dieser Näherung gegeben als

$$\Phi^{RVE} = \Phi^{Rot} \cdot \Phi^{Vib} \cdot \Phi^{El} \quad (4.2a)$$

2) Dies lässt sich mit Hilfe der Darstellungstheorie auch beweisen. Der Beweis ist unter anderem Gegenstand der Arbeiten Haase (22.11.2007, 26.06.2007).

für ein starres beziehungsweise als

$$\Phi^{\text{RVE}} = \Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{Kon}} \cdot \Phi^{\text{Vib}} \cdot \Phi^{\text{El}} \quad (4.2b)$$

für ein nicht-starres Molekül; sie bilden eine Basis für die Darstellung

$$\Gamma^{\text{RVE}} = \Gamma^{\text{Rot}} \otimes \Gamma^{\text{Vib}} \otimes \Gamma^{\text{El}}, \quad (4.3a)$$

beziehungsweise

$$\Gamma^{\text{RVE}} = \Gamma^{\text{Rot}} \otimes \Gamma^{\text{Kon}} \otimes \Gamma^{\text{Vib}} \otimes \Gamma^{\text{El}}. \quad (4.3b)$$

Jedes Kernspinisomer ist im Rahmen dieser Näherung somit durch unterschiedliche Kombinationen aus Rotationszuständen, Schwingungszuständen, elektronischen Zuständen, gegebenenfalls Kontorsionszuständen und Kernspinzuständen gekennzeichnet. Nach Bestimmung der Darstellung Γ^{Sym} müssen die Symmetrien dieser Zustände bestimmt und so kombiniert werden, dass sie im Einklang mit dem Symmetrisierungspostulat stehen; gegebenenfalls ist eine Konstruktion symmetriegerechter Wellenfunktionen mit Hilfe von Projektionsoperatoren erforderlich. Nach Abschluss dieser Prozedur hat man alle Informationen über ein Kernspinisomer, die zur Beschreibung seiner Quantendynamik notwendig sind.

Im späteren Verlauf der Arbeit werden Ergebnisse zur Ausrichtung und zur Anregung unidirektionaler Rotationen von Molekülen vorgestellt. Bei solchen Vorgängen kann zusätzlich angenommen werden, dass die Moleküle für die Dauer dieser Abläufe in ihrem vibronischen Grundzustand $\Phi_0^{\text{El}} \cdot \Phi_0^{\text{Vib}}$ verbleiben, vergleiche Kapitel 5. Für die hier untersuchten Moleküle wird dieser Zustand stets als totalsymmetrisch unter den Operationen der MS-Gruppe und deren Permutationsuntergruppe angenommen.³⁾ Die Bestimmung unterschiedlicher Kernspinisomere eines Moleküles reduziert sich dann auf die Aufgabe, die symmetriegerechten Kombinationen aus Φ^{Rot} und Φ^{KS} beziehungsweise Φ^{Rot} , Φ^{Kon} und Φ^{KS} zu finden. Solche Kombinationen werden von nun an in der Form

$$\Gamma^{\text{Rot}} \left[\Gamma^{\text{KS}} \right] \quad \text{beziehungsweise} \quad \Gamma^{\text{Rot-Kon}} \left[\Gamma^{\text{KS}} \right] \quad (4.4)$$

angegeben.

Kernspinisomere von chemischen Verbindungen anhand ihrer unterschiedlichen Kombinationen von Rotationszuständen und Kernspinzuständen zu definieren, entspricht der üblichen Vorgehensweise.⁴⁾ Jedoch ist diese Definition mit einigen Problemen verbunden; mehrere Aspekte stellen die Annahme in Frage, es handele sich bei Kernspinisomeren um verschiedene Spezies einer chemischen Verbindung, die sich eindeutig anhand ihrer Rotationsbeziehungsweise Rotations-Kontorsions-Spektren identifizieren lassen. Ein Punkt, der besondere Beachtung verdient, ist die Definition eines Kernspinisomers selbst: Die Festlegung, dass unterschiedliche Kernspinisomere durch unterschiedliche, symmetriegerechte Kombinationen aus rovibronischen und Kernspinwellenfunktionen bestimmt sind, hat zur Konsequenz, dass Kernspinisomere durch interne Wechselwirkungen, die mit den Kernspins eines Moleküls verbunden sind, ineinander überführt werden. Solche Wechselwirkungen »koppeln« die rovibronischen Freiheitsgrade mit denen im Kernspin, sodass sich die Eigenfunktionen des molekularen Hamilton-Operators genau genommen nicht als Produkte von rovibronischen

3) Während für die starren Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht werden, diese Annahme mit Sicherheit richtig ist, lässt sich für nicht-starre Moleküle keine eindeutige Aussage treffen: Da sowohl die Eigenfunktionen für die Schwingungen als auch die elektronischen Wellenfunktionen parametrisch von der Kontorsionsvariable ρ abhängen, sind im Allgemeinen auch ihre Symmetrien für verschiedene Werte von ρ unterschiedlich. Für eine Diskussion dieser Problematik vergleiche Kapitel 8 und 9.

4) Siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 2).

und Kernspinwellenfunktionen schreiben lassen. Kernspinisomere eines Moleküls stellen also nur *näherungsweise* verschiedene Spezies einer chemischen Verbindung dar. Bekannt war dies, zumindest indirekt, bereits den Entdeckern des Ortho- und Parawasserstoffs, Bonhoeffer und Hartek: Sie wussten, dass sich Parawasserstoff und Orthowasserstoff, wenn auch langsam, ineinander umwandeln. Sie entdeckten auch, dass sich beide Isomere mit Hilfe von Aktivkohle als Katalysator rasch ineinander überführen lassen – was sie schließlich, so die Legende, das Rennen um den ersten experimentellen Nachweis der Kernspinmodifikationen des Wasserstoffs gewinnen ließ.⁵⁾ Die Frage der Stabilität von Kernspinisomeren wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch eingehender erläutert. Dort wird auch der Frage nachgegangen, warum es überhaupt gerechtfertigt ist, von der Stabilität eines Kernspinisomers zu sprechen.

Ein weiterer Aspekt ist, dass die Güte der Näherung separabler Basisfunktionen durch den untersuchten physikalischen beziehungsweise chemischen Prozess bestimmt ist. Zum Beispiel sind bei photochemischen Abläufen verschiedene ro(kon)vibronische Zustände mit unterschiedlichen Symmetrien relevant, sodass sich verschiedene Kernspinisomere im Allgemeinen durch verschiedene Kombinationen aus ro(kon)vibronischen Zuständen und Kernspinzuständen definieren – und nicht nur als verschiedene Kombinationen aus Eigenfunktionen für Rotation beziehungsweise Rotation-Kontorsion und Kernspin. Dieser Aspekt ist insbesondere bei nicht-starren Molekülen relevant und spielt zum Beispiel bei den in Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 1 vorgestellten photochemischen Prozessen eine Rolle.

Der letzte Punkt, der hier genannt werden soll, betrifft die Gültigkeit des Symmetrisierungspostulats selbst. So gibt es vereinzelt kritische Beiträge, die die Gültigkeit des Symmetrisierungspostulats in Frage stellen. Man versucht seit Längerem – bisher erfolglos –, die Ungültigkeit des Prinzips durch den experimentellen Nachweis sogenannter paronischer Zustände zu belegen. Man weiß jedoch, dass etwaige Beobachtung der Verletzung dieses Prinzips, eine extrem hohe spektrale Auflösung und damit sehr lange Beobachtungszeiten voraussetzen.⁶⁾ Die Prozesse, die hier untersucht werden, laufen auf vergleichsweise kurzen Zeitskalen ab, sodass die gewonnenen Ergebnisse im Falle einer Widerlegung des Symmetrisierungspostulats dennoch gültig blieben. Nichtsdestotrotz besteht die Möglichkeit, dass sich die hier durchgängig zur Grundlage gemachte Annahme, das Symmetrisierungspostulat sei gültig, als Irrtum erweisen könnte.

Beobachtbare Kernspinisomere von Molekülen können mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe G_{MS}^{PU} identifiziert werden. Hat man die Darstellung Γ^{Sym} bestimmt, nach der jeder molekulare Zustand Φ^{Mol} transformieren muss, ergeben sich unterschiedliche Kernspinisomere eindeutig als unterschiedliche Kombinationen jener rovibronischen und Kernspinzustände, deren Symmetrien im Einklang mit Gleichung (4.1) stehen. Erlauben es die experimentellen Rahmenbedingungen anzunehmen, die zu untersuchenden Moleküle befänden sich in ihrem vibronischen Grundzustand, so sind unterschiedliche Kernspinisomere durch unterschiedliche Kombinationen aus Rotations- beziehungsweise Rotations-Kontorsions- und Kernspinzuständen bestimmt, vergleiche Gleichung (4.4).

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Kernspinisomere von Ethen und Propadien repräsentativ für starre Moleküle und von Nitromethan und Dibortetrafluorid als Beispiel für nicht-starre Moleküle identifiziert. Bis auf die Kernspinisomere Ethens geschieht dies für alle Moleküle zum ersten Mal, das heißt, die Identifikation der Kernspinisomere der übrigen

5) Das Nachsehen hatten Eucken und Hiller. Siehe für die Details dieser Geschichte (<http://www.mpibpc.mpg.de/kfb/home/Berlin/para-wasserstoff/index.html>) – Zugriff am 30. November 2011.

6) Siehe Bunker/Jensen (2009). In zitiertem Aufsatz ist auch eine ausführliche Liste mit Literatur zu theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Verletzung des Symmetrisierungspostulats angegeben.

Tabelle 4.1

Rotationskonstanten \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} in 10^{-23}J und Asymmetriefaktoren κ für Propadien und Ethen.⁸⁾

\mathcal{A} in 10^{-23}J	9,605	9,718
\mathcal{B} in 10^{-23}J	0,584	1,984
\mathcal{C} in 10^{-23}J	0,584	1,647
κ	-1	-0,917

Moleküle aus Abbildung 1.7 zählt zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Bestimmt werden die Kernspinisomere mit Hilfe der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$. Auch dies ist neu: üblicherweise werden unterschiedliche Kernspinisomere mit Hilfe des sogenannten statistischen Gewichts berücksichtigt, das mit Hilfe der MS-Gruppe bestimmt wird.⁷⁾ Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur bedingt zur Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküls; die Verwendung der MS-Gruppe kann zu Mehrdeutigkeiten führen. Eine detaillierte Diskussion inklusive eines Vergleichs mit der Methode des statistischen Gewichts liefert – ebenfalls als Teil der Ergebnisse dieser Arbeit – Abschnitt 4 dieses Kapitels.

4.2 Kernspinisomere starrer Kreisel

Sowohl Ethen als auch Propadien sind starre Moleküle, zumindest solange sie im elektronischen Grundzustand und in niedrigen Schwingungszuständen verbleiben. Behandelt man sie für ihre Gleichgewichtsstruktur als starren Rotator, gehören beide Moleküle zu unterschiedlichen Typen Kreisel: Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, handelt es sich bei Propadien um einen prolaten symmetrischen Kreisel, das heißt $\mathcal{A} > \mathcal{B} = \mathcal{C}$ und $\kappa = -1$; Ethen hingegen gehört mit $\mathcal{A} > \mathcal{B} > \mathcal{C}$ und $\kappa = -0,917$ zu den »prolatartigen« asymmetrischen Kreiseln (vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3). Die Definition der Hauptachsensysteme beider Moleküle ist in Abbildung 4.1 gezeigt.⁹⁾ Ethen und Propadien wurden nicht umsonst gewählt: Wie sich im Verlauf des Abschnitts zeigen wird, existieren beide in vier verschiedenen Kernspinmodifikationen. Dies gestattet es, den Einfluss der Asymmetrie eines starren Kreisels auf die Eigenschaften (der Quantendynamik) seiner Kernspinisomere direkt zu studieren. Der hier gezeigte Ablauf ist repräsentativ für die Bestimmung der Kernspinisomere eines jeden starren Moleküls und wird im Verlauf der Arbeit noch mehrfach angewendet.

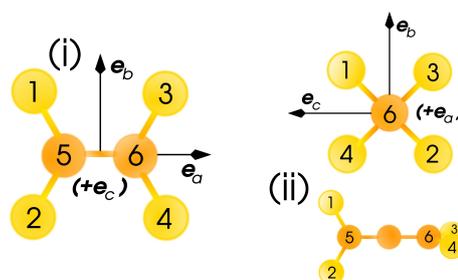
7) Siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 1 und 2).

8) Zur Berechnung der Rotationskonstanten wurde in beiden Fällen eigens eine Geometrieoptimierung auf Grundlage quantenchemischer Methoden durchgeführt. Dazu wurde das Quantenchemieprogramm Gaussian 03 (vergleiche Frisch/Trucks/Schlegel/Scuseria/Robb/Cheeseman/Montgomery/Vreven/Kudin/Burant/Millam/Iyengar/Tomasi/Barone/Mennucci/Cossi/Scalmani/Rega/Petersson/Nakatsuji/Hada/Ehara/Toyota/Fukuda/Hasegawa/Ishida/Nakajima/Honda/Kitao/Nakai/Klene/Li/Knox/Hratchian/Cross/Bakken/Adamo/Jaramillo/Gomperts/Stratmann/Yazyev/Austin/Cammi/Pomelli/Ochterski/Ayala/Morokuma/Voth/Salvador/Dannenberg/Zakrzewski/Dapprich/Daniels/Strain/Farkas/Malick/Rabuck/Raghavachari/Foresman/Ortiz/Cui/Baboul/Clifford/Cioslowski/Stefanov/Liu/Liashenko/Piskorz/Komaromi/Martin/Fox/Keith/Al-Laham/Peng/Nanayakkara/Challacombe/Gill/Johnson/Chen/Wong/Gonzalez/Pople: 2004) verwendet. Als Methode wurde ein *Coupled-Cluster*-Ansatz vom Typ SD(T) unter der Verwendung einer *aug-cc-pVTZ* Basis gewählt. Für eine Erklärung der Methode vergleiche Jensen (2007: Kapitel 4, Abschnitt 9); zur Beschreibung des verwendeten Basissatzes siehe Jensen (2007: Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 6).

9) Für Propadien ist die Wahl des Hauptachsensystems nicht eindeutig, da die beiden Hauptträgheitsachsen e_b und e_c bei einem prolaten symmetrischen Kreisel nicht genau festgelegt sind, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Es wurde hier so gewählt, dass die Kernspinisomere beider Moleküle direkt vergleichbar sind.

Abbildung 4.1

Die Gleichgewichtsstruktur von Ethen (i) und Propadien (ii) zusammen mit der Definition der Hauptachsensysteme und der gewählten Nummerierung identischer Kerne. Die Schreibweise $(+e_a)$ beziehungsweise $(+e_c)$ bedeutet, dass die molekülfeste e_a - beziehungsweise e_c -Achse aus der Papierebene herausragt.



Die Kernspinisomere des Ethens und des Propadiens für den vibronischen Grundzustand werden identifiziert. Dazu wird diskutiert, wie sich die Symmetrien der Rotationswellenfunktionen symmetrischer und asymmetrischer Kreisel und die Symmetrien der Kernspinzustände eines Moleküls mit Hilfe der MS-Gruppe, beziehungsweise deren Permutationsuntergruppe bestimmen lassen. Die symmetrieerlaubten Kombinationen aus Rotations- und Kernspinfunktionen werden angegeben, die Rotationsspektren der identifizierten Kernspinisomere verglichen und diskutiert. Wie sich die Symmetrien der Rotations- und Kernspinfunktionen mit Hilfe der MS-Gruppe bestimmen lassen, ist bereits in der Literatur beschrieben worden und wird hier lediglich zusammengefasst. Die Identifikation der Kernspinisomere des Ethens und die Diskussion ihrer Rotationsspektren ist ebenfalls in der Literatur zu finden; die Identifikation der Kernspinisomere Propadiens waren bislang noch nicht dokumentiert.¹⁰⁾

§1: Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe und symmetrieerlaubte Darstellung für Ethen und Propadien

Die MS-Gruppe des starren Ethens ist die Gruppe

$$D_{2h}(M) \equiv \{(1), (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56), (1)^*, (12)(34)^*, (13)(24)(56)^*, (14)(23)(56)^*\}, \quad (4.5)$$

die des starren Propadiens dagegen

$$D_{2d}(M) \equiv \{(1), (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56), (1423)(56)^*, (1324)(56)^*, (12)^*, (34)^*\}. \quad (4.6)$$

Die Bedeutung der Permutationen und Permutationsinversionen geht aus der Nummerierung identischer Kerne aus Abbildung 4.1 hervor. Sie lassen sich durch Anwendung der in Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 1 besprochenen Vorgehensweise zur Bestimmung der MS-Gruppe eines Moleküls finden. Streicht man alle Permutationsinversionen aus den Gruppen in Gleichung (4.5) und (4.6), erhält man in beiden Fällen

$$G_{MS}^{PU}[D_{2h}(M)] = G_{MS}^{PU}[D_{2d}(M)] \equiv D_2(M) = \{(1), (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56)\}, \quad (4.7)$$

das heißt, die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe ist für beide Moleküle identisch. Die Charaktertafel dieser Gruppe ist in Tabelle 4.2 zusammen mit den zugehörigen äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} gezeigt.

Wie ausgeführt, ist der erste Schritt zur Identifikation der Kernspinisomere beider Moleküle die Bestimmung der Darstellung I^{Sym} . Dazu muss zunächst geklärt werden, welche Art von Kernen durch die Operationen der Gruppe $D_2(M)$ vertauscht werden. Wie Tabelle 1.1 aus

10) Die Identifikation der Kernspinisomere Propadiens sind unter anderem Gegenstand der Publikation Grohmann/Leibschner (2010).

Tabelle 4.2

Charaktertafel der Gruppe $D_2(M)$ aus Gleichung (4.7). Die äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} sind hier für die Typ I' -Konvention und Typ III' -Konvention angegeben (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition); \mathfrak{d}_K ist die Zahl der Mitglieder einer Klasse.

$D_2(M)$	(1)	(12)(34)	(13)(24)(56)	(14)(23)(56)
\mathfrak{d}_K	1	1	1	1
$\hat{O}_{\text{Rot}}(I')$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π
$\hat{O}_{\text{Rot}}(III')$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π	\mathcal{R}_z^π
A	1	1	1	1
B _a	1	1	-1	-1
B _b	1	-1	1	-1
B _c	1	-1	-1	1

Kapitel 1 zeigt, ist der Kernspin des Protons $\mathcal{I}_{1H} = 1/2$, der des Nuklids ^{12}C beträgt $\mathcal{I}_{12C} = 0$. Damit handelt es sich bei allen vier ^1H -Kernen um Fermionen und bei den beiden ^{12}C -Kernen um Bosonen. Jede molekulare Wellenfunktion muss daher die Bedingungen

$$\begin{array}{c|cccc}
 \hat{P} & (1) & (12)(34) & (13)(24)(56) & (14)(23)(56) \\
 \hline
 \hat{P}\Phi^{\text{Mol}} & +1 \cdot \Phi^{\text{Mol}} & +1 \cdot \Phi^{\text{Mol}} & +1 \cdot \Phi^{\text{Mol}} & +1 \cdot \Phi^{\text{Mol}}
 \end{array} \quad (4.8)$$

erfüllen, weil jede der Permutationen der Gruppe $D_2(M)$ eine gerade Anzahl paarweiser Vertauschungen fermionischer Kerne enthält. Ein Vergleich mit Tabelle 4.2 zeigt

$$\Gamma^{\text{Sym}} = A, \quad (4.9)$$

das heißt, jeder molekulare Zustand Φ^{Mol} muss totalsymmetrisch unter den Operationen der Gruppe $D_2(M)$ sein.

Unter den oben beschriebenen Annahmen müssen nun jene Produkte $\Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{KS}}$ gefunden werden, die nach der Darstellung $\Gamma^{\text{Sym}} = A$ transformieren. Dazu wird in den nächsten beiden Paragraphen besprochen, wie sich zunächst die Symmetrien der Rotations- und Kernspinwellenfunktionen mit Hilfe der MS-Gruppe, respektive deren Permutationsuntergruppe, bestimmen lassen.

§2: Zur Symmetrie der Rotationseigenfunktionen starrer Kreisel Die Eigenfunktionen eines starren Rotators Φ^{Rot} bilden eine Basis zu den irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe, wie hier anhand der Eigenfunktionen des symmetrischen und asymmetrischen Kreisels im Detail besprochen wird.¹¹⁾ In beiden Fällen ist das Transformationsverhalten der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels entscheidend. In ihrer Eigenschaft als Eigenfunktionen bilden sie zu jeder Energie E_{J,k_j} des symmetrischen Kreisels eine Basis für eine der irreduziblen Darstellungen dessen MS-Gruppe. Für einen asymmetrischen Kreisel dienen sie im Rahmen eines Variationsverfahrens als Basis zur Berechnung seiner Eigenzustände Φ_{J,τ,m_j} , vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Jeder Eigenzustand des asymmetrischen Kreisels kann sich dabei nur aus symmetrischen Kreiselfunktionen mit derselben Symmetrie in der MS-Gruppe des untersuchten asymmetrischen Kreisels zusammensetzen. Die Eigenzustände Φ_{J,τ,m_j} haben dann dieselbe Symmetrie wie die Basisfunktionen, aus denen sie sich errechnen, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 5.

11) Das Transformationsverhalten der Rotationseigenfunktionen eines sphärischen Kreisels ist in Bunker/Jensen (1998: S. 286 f.) angegeben, das der Eigenfunktionen eines linearen Rotors in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 17, Abschnitt 4) diskutiert.

Die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels sind Funktionen der Euler'schen Winkel ϕ, θ, χ . Der Effekt jeder Operation der MS-Gruppe und deren Untergruppen auf diese Winkel lässt sich durch äquivalente Rotationen \mathcal{R}_z^β oder \mathcal{R}_α^π quantifizieren, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 3. Kennt man die äquivalenten Rotationen zu jeder Permutation, kann mit Hilfe der Relationen ¹²⁾

$$\mathcal{R}_z^\beta \Phi_{J,k_J,m_J} = \exp(ik_J\beta) \Phi_{J,k_J,m_J} \quad (4.10a)$$

$$\mathcal{R}_\alpha^\pi \Phi_{J,k_J,m_J} = (-1)^J \exp(-2ik_J\alpha) \Phi_{J,-k_J,m_J} \quad (4.10b)$$

das Transformationsverhalten der symmetrischen Kreiselfunktionen bestimmt werden. Es wird deutlich: Durch die äquivalenten Rotationen werden nur Funktionen mit gleichem oder entgegengesetztem Vorzeichen in k_J ineinander überführt; der Wert der Quantenzahl J hat zwar Einfluss auf das Transformationsverhalten, wird aber durch keine Operation verändert; die Quantenzahl m_J ist für das Transformationsverhalten der Funktionen $\Phi_{J,k_J,m}$ irrelevant. Jedes Paar an Eigenfunktionen $\Phi_{J,+K_J,m_J}, \Phi_{J,-K_J,m_J}$ mit $K_J = |k_J|$ bildet eine Basis der MS-Gruppe, wenn man sie als Spaltenmatrix anordnet ¹³⁾, das heißt:

$$\hat{O} \begin{pmatrix} \Phi_{J,+K_J,m_J} \\ \Phi_{J,-K_J,m_J} \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_J,m_J}\}}[\hat{O}] \begin{pmatrix} \Phi_{J,+K_J,m_J} \\ \Phi_{J,-K_J,m_J} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Die darstellenden Matrizen aus Gleichung (4.11) ergeben sich aus Gleichung (4.10) und sind gegeben als

$$\mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_J,m_J}\}}[\hat{O}] = \begin{cases} \begin{pmatrix} \exp(iK_J\beta) & 0 \\ 0 & \exp(-iK_J\beta) \end{pmatrix} & \text{falls } \hat{O}_{\text{Rot}} = \mathcal{R}_z^\beta \\ (-1)^J \begin{pmatrix} 0 & \exp(-2iK_J\alpha) \\ \exp(2iK_J\alpha) & 0 \end{pmatrix} & \text{falls } \hat{O}_{\text{Rot}} = \mathcal{R}_\alpha^\pi \end{cases}, \quad (4.12)$$

wobei \hat{O}_{Rot} die zur Operation \hat{O} gehörende äquivalente Rotation ist. Für den Spezialfall $k_J = 0$ gilt hingegen

$$\mathcal{R}_z^\beta \Phi_{J,0,m_J} = \Phi_{J,0,m_J} \quad (4.13a)$$

$$\mathcal{R}_\alpha^\pi \Phi_{J,0,m_J} = (-1)^J \Phi_{J,0,m_J}, \quad (4.13b)$$

das heißt, die Symmetrie der Funktion $\Phi_{J,0,m_J}$ ist allein durch die Gerad- beziehungsweise Ungeradzahligkeit der Quantenzahl J bestimmt. Mit Hilfe der Gleichungen (4.11), (4.12) und (4.13) ergeben sich die Darstellungen Γ^{Rot} für jeden Satz der Quantenzahlen J, k_J, m_J , sobald man die äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} zu jeder Operation der MS-Gruppe beziehungsweise deren Permutationsuntergruppe gefunden hat. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Bedeutung der Quantenzahl k_J (beziehungsweise K_J) als auch die äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} von der Wahl der Achsenkonvention bestimmt ist. Unterschiedliche Achsenkonventionen haben ein unterschiedliches Transformationsverhalten der Funktionen $\Phi_{J,\pm K_J,m}$ und damit eine unterschiedliche Gestalt der darstellenden Matrizen zur Folge. ¹⁴⁾

Die äquivalenten Rotationen für die Gruppe $D_2(M)$ sind in der Charaktertafel Tabelle 4.2 angegeben. Um alle darstellenden Matrizen der Gruppe $D_2(M)$ zu bestimmen, genügt die

12) Für eine Herleitung dieser Gleichungen siehe Bunker/Jensen (1998: S. 277 ff.).

13) Die Anordnung der Basisfunktionen als Spalten- oder Zeilenmatrizen ist zur Erzeugung der Darstellungen der MS-Gruppe *nicht* egal. Ordnet man sie als Zeile an, bilden die Funktionen $\Phi_{J,\pm K_J,m_J}$ im Allgemeinen keine Darstellung der MS-Gruppe. Eine Diskussion dieses Verhaltens liefert im Detail Bunker/Howard (1983).

14) Alles bisher Genannte kann nachgelesen werden in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 6 und 12).

Kenntnis der Matrizen ihrer Generatoren (vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 2, Paragraph 1). Eine mögliche Präsentation dieser Gruppe ist

$$D_2(M) = \langle (12)(34), (13)(24)(56) \mid ((12)(34))^2 = ((13)(24)(56))^2 = ((12)(34)(13)(24)(56))^2 = (1) \rangle. \quad (4.14)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (4.10) und der äquivalenten Rotationen aus Tabelle 4.2 schreiben sich die darstellenden Matrizen der Generatoren aus Gleichung (4.14) in der Basis der Funktionen $\Phi_{J,\pm K_a,m_J}$, das heißt bei Verwendung der Typ I^r -Konvention mit $K_J = K_a$, als

$$\mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(12)(34)] = (-1)^{K_a} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.15a)$$

$$\mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(13)(24)(56)] = (-1)^J \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.15b)$$

Die Matrix für das Element (14)(23)(56) ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(14)(23)(56)] &= \mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(13)(24)(56)] \cdot \mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(12)(34)] \\ &= (-1)^{J+K_a} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.15c)$$

vergleiche auch Gleichung (4.14); die Darstellung der Identität (1) ist

$$\mathbf{D}_{\{\Phi_{J,\pm K_a,m_J}\}}[(1)] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.15d)$$

Das Charaktersystem der vier erhaltenen Matrizen ist für $K_a \neq 0$ (der Fall $K_a = 0$ wird im Anschluss separat diskutiert)

$\hat{\mathcal{P}}$	(1)	(12)(34)	(13)(24)(56)	(14)(23)(56)	(4.16)
$\zeta^{\Gamma^{\text{Rot}}}[\hat{\mathcal{P}}]$	2	$2 \cdot (-1)^{K_a}$	0	0	

das heißt, die Darstellung Γ^{Rot} in der Basis der Funktionen $\Phi_{J,\pm K_a,m_J}$ ist für $K_a \neq 0$ reduzibel. Eine Ausreduktion unter Verwendung von Gleichung (3.32) liefert

$$\Gamma^{\text{Rot}} = \begin{cases} A \oplus B_a & \text{falls } K_a \text{ gerade} \\ B_b \oplus B_c & \text{falls } K_a \text{ ungerade} \end{cases}. \quad (4.17)$$

Die Basisfunktionen zu den gefundenen irreduziblen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der Projektionsoperatoren $\hat{\mathcal{P}}^{\Gamma_\alpha}$ finden, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 4. Wendet man diese Operatoren für jede der in Gleichung (4.17) gefundenen irreduziblen Darstellungen auf die Funktion $\Phi_{J,\pm K_a,m_J}$ an, so erhält man nach anschließender Normierung die Basisfunktionen

$$\Phi_{J,K_a,m_J}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_{J,+K_a,m_J} \pm (-1)^J \Phi_{J,-K_a,m_J} \right). \quad (4.18)$$

Es handelt sich also bei den Rotationsfunktionen, die eine Basis für die irreduziblen Darstellungen der Gruppe $D_2(M)$ bilden, um modifizierte Wang-Funktionen (vergleiche Kapitel 2,

Abschnitt 4, Paragraph 3).¹⁵⁾ Diese Funktionen transformieren gemäß

$$\Phi_{J,K_a,m_J}^+ \sim \begin{cases} A & \text{falls } K_a \text{ gerade} \\ B_b & \text{falls } K_a \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.22a)$$

beziehungsweise

$$\Phi_{J,K_a,m_J}^- \sim \begin{cases} B_a & \text{falls } K_a \text{ gerade} \\ B_c & \text{falls } K_a \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.22b)$$

Für den Spezialfall $K_a = 0$ existiert nur eine Funktion $\Phi_{J,0,m_J}$, deren Transformationsverhalten sich direkt aus den Gleichungen (4.13) ablesen lässt. Für sie gilt

$$\Phi_{J,0,m_J} \equiv \Phi_{J,0,m_J}^+ \sim \begin{cases} A & \text{falls } J \text{ gerade} \\ B_a & \text{falls } J \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.23)$$

Für Propadien hat man an dieser Stelle die Symmetrieanalyse der Rotationswellenfunktionen Φ^{Rot} abgeschlossen; mit Hilfe der Gleichungen (4.22) und (4.23) lässt sich die Symmetrie der Rotationseigenfunktionen Propadiens für jeden Satz Quantenzahlen J, k_a, m_J bestimmen.

Für Ethen ist jedoch die bisherige Analyse nur der erste Schritt. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3 diskutiert wurde, lässt sich jeder Eigenzustand eines asymmetrischen Kreisels durch die Quantenzahlen J, τ, m_J klassifizieren, wobei $\tau = K_a - K_c$ ist. Somit ist es nicht nur notwendig, das Transformationsverhalten der symmetrischen Kreiselfunktionen bei Verwendung der Typ I' Konvention zu kennen, sondern auch bei Verwendung der Typ III' Konvention, das heißt für $K = K_c$. Wiederholt man die obige Symmetrieanalyse für die Funktionen $\Phi_{J,\pm K_c,m_J}$, so erhält man folgendes Ergebnis

$$\Gamma^{\text{Rot}} = \begin{cases} A \oplus B_c & \text{falls } K_c \text{ gerade} \\ B_a \oplus B_b & \text{falls } K_c \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.24)$$

Die Basisfunktionen zu den irreduziblen Bestandteilen der Darstellung Γ^{Rot} sind ebenfalls Wang-Funktionen des Typs aus Gleichung (4.18). Für sie gilt

$$\Phi_{J,K_c,m_J}^+ \sim \begin{cases} A & \text{falls } K_c \text{ gerade} \\ B_b & \text{falls } K_c \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.25a)$$

beziehungsweise

$$\Phi_{J,K_c,m_J}^- \sim \begin{cases} B_a & \text{falls } K_c \text{ ungerade} \\ B_c & \text{falls } K_c \text{ gerade} \end{cases} \quad (4.25b)$$

¹⁵⁾ Die beiden Basissysteme $(\Phi_{J,K_a,m_J}, \Phi_{J,-K_a,m_J})$ und $(\Phi_{J,K_a,m_J}^+, \Phi_{J,K_a,m_J}^-)$ sind über die Beziehung

$$\begin{pmatrix} \Phi_{J,+K_a,m_J} \\ \Phi_{J,-K_a,m_J} \end{pmatrix} = \mathbf{u} \begin{pmatrix} \Phi_{J,K_a,m_J}^+ \\ \Phi_{J,K_a,m_J}^- \end{pmatrix} \quad \text{beziehungsweise} \quad \begin{pmatrix} \Phi_{J,K_a,m_J}^+ \\ \Phi_{J,K_a,m_J}^- \end{pmatrix} = \mathbf{u}^{-1} \begin{pmatrix} \Phi_{J,+K_a,m_J} \\ \Phi_{J,-K_a,m_J} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

miteinander verknüpft, wobei die Transformationsmatrix

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} 1 & (-1)^J \\ 1 & -(-1)^J \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

orthogonal ist, das heißt: $\mathbf{u}^{-1} = \mathbf{u}^T$ mit der zu \mathbf{u} transponierten Matrix \mathbf{u}^T . Es lässt sich nachweisen, dass durch die Transformation

$$\mathbf{D} \left\{ \Phi_{J,K_a,m_J}^\pm \right\} [\hat{O}] = \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{D} \left\{ \Phi_{J,\pm K_a,m_J} \right\} [\hat{O}] \cdot \mathbf{u} \quad (4.21)$$

jede der Matrizen aus den Gleichungen (4.15) in eine Diagonalform überführt wird.

und für $K_c = 0$

$$\Phi_{J,0,m_J} \equiv \Phi_{J,0,m_J}^+ \sim \begin{cases} A & \text{falls } J \text{ gerade} \\ B_c & \text{falls } J \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.26)$$

Fasst man diese Ergebnisse mit denen der Symmetrieanalyse für die Typ I' -Konvention zusammen, so ergibt sich für die Symmetrien der Rotationszustände eines asymmetrischen Kreisels ¹⁶⁾

$$\Phi_{J,\tau,m_J} \sim \begin{cases} A & \text{falls } K_a \text{ gerade und } K_c \text{ gerade} \\ B_a & \text{falls } K_a \text{ gerade und } K_c \text{ ungerade} \\ B_b & \text{falls } K_a \text{ ungerade und } K_c \text{ ungerade} \\ B_c & \text{falls } K_a \text{ ungerade und } K_c \text{ gerade} \end{cases}, \quad (4.27)$$

sofern man beachtet, dass sich jede Rotationseigenfunktion eines asymmetrischen Kreisels als Linearkombination symmetrischer Kreiselfunktionen einer Symmetrie schreibt.

Um nun die gefundenen symmetriegerechten Rotationsfunktionen entsprechend dem Symmetrisierungspostulat mit geeigneten Kernspinzuständen zu kombinieren, müssen die symmetriegerechten Kernspinfunktionen Φ^{KS} gefunden werden. Wie dies gelingt, ist Thema des nächsten Abschnitts.

§3: Zur Symmetrie von Kernspinfunktionen Möchte man die Symmetrie der Kernspinzustände eines Moleküls bestimmen, so ergeben sich je nach Ziel dieser Symmetrieanalyse mehrere Möglichkeiten. Häufig ist es der Fall, dass man die Wechselwirkung der Kernspins untereinander und/oder mit den übrigen Freiheitsgraden des Moleküls gar nicht explizit berücksichtigen möchte. Schließlich sind diese Arten der Wechselwirkungen im Vergleich zu den anderen klein, sodass ihre Vernachlässigung oft auch legitim ist (vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 1). In diesem Fall braucht man lediglich die Anzahl, das heißt, das statistische Gewicht der Kernspinzustände einer Symmetrie zu kennen, nicht aber ihre explizite Form. Diese Möglichkeit soll zunächst besprochen werden. Wie bei der expliziten Bestimmung der Kernspinzustände zu verfahren ist, wird im Anschluss diskutiert.

In Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 4 wurde erklärt, dass sich zur Beschreibung der Kernspinzustände eines Moleküls zwei Basissysteme eignen: die Produktbasis, in der jeder Gesamtkernspinzustand durch ein Produkt der Eigenfunktionen einzelner Kernspins gegeben ist; und die gekoppelte Basis, in der sich jeder Gesamtkernspinzustand im Allgemeinen als Linearkombination der Produktzustände schreibt, vergleiche dazu auch Beispiel 2.1. Beide Basissysteme sind über eine unitäre Transformation miteinander verbunden, das heißt die Charaktere der im Allgemeinen reduziblen Darstellung der MS-Gruppe beziehungsweise deren Permutationsuntergruppe, die diese Zustände aufspannen, sind in beiden Basissystemen identisch, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 2. Es sind allein diese Charaktere, die zum Auffinden der Anzahl der Kernspinzustände einer Symmetrie notwendig sind. Ihre Bestimmung ist in der Produktbasis womöglich einfacher zu verstehen: Jede Permutation \mathcal{P} der MS-Gruppe überführt genau eine der Produktfunktion in genau eine andere Produktfunktion. Einen Beitrag zum Charakter $\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}]$ liefert eine Produktfunktion genau dann, wenn die Permutation \mathcal{P} die Produktfunktion in sich selbst überführt. Zum Beispiel: Ethen in der hier untersuchten Isotopenzusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_4 \equiv {}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_4$ hat $2^4 = 16$ Kernspinzustände.

¹⁶⁾ Die Symmetrien der Rotationszustände eines asymmetrischen Kreisels unter der Symmetriegruppe $D_2(M)$ oder zu ihr isomorphen Rotationsgruppe D_2 , vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 4, ist zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 12, Abschnitt 3), Kroto (2003: Kapitel 3, Abschnitt 11) und Zare (1988: Kapitel 6, Abschnitt 3) beschrieben.

Sie schreiben sich als ¹⁷⁾

$$\alpha(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.28a)$$

$$\beta(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.28b)$$

$$\alpha(\Sigma_1) \cdot \beta(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.28c)$$

⋮

wobei $\alpha(\Sigma_i)$ und $\beta(\Sigma_i)$ die beiden Einstellmöglichkeiten des Kernspins des i -ten Protons bezeichnen. Diese Funktionen werden immer dann durch eine Permutation ineinander überführt, wenn \mathcal{P} ausschließlich Kerne mit gleichem $m_{\mathcal{I}_i}$ vertauscht. So überführt zum Beispiel die Permutation (12)(34) die Funktion (4.28a) in sich selbst, aber keine der Funktionen des Typs (4.28b) beziehungsweise (4.28c). Im Allgemeinen ist die Bestimmung des Charakters $\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}]$ zur Permutation \mathcal{P} unter Verwendung der Formel ¹⁸⁾

$$\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}] = \prod_{k=1}^{N_{\mathcal{P}}} (2\mathcal{I}_k + 1) \prod_{k'=1}^{\tilde{N}_{\mathcal{P}}} (2\mathcal{I}_{k'} + 1) \quad (4.29)$$

möglich; das erste Produkt läuft hier über alle Gruppen von Kernspins mit gleichem $m_{\mathcal{I}_k}$, die von \mathcal{P} ineinander überführt werden; das zweite Produkt läuft über alle Kernspins mit Kernspinquantenzahl $\mathcal{I}_{k'}$, die nicht von \mathcal{P} permutiert werden. Wendet man diese Formel zum Beispiel zur Bestimmung des Charakters $\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[(12)(34)]$ der Darstellung Γ^{KS} in der Basis der 16 Kernspinzustände Ethens an, so erhält man

$$\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}] = \left(2\frac{1}{2} + 1\right) \left(2\frac{1}{2} + 1\right) = 4, \quad (4.30)$$

denn (12)(34) überführt jede Produktfunktion, für die $m_{\mathcal{I}_1} = m_{\mathcal{I}_2}$ und $m_{\mathcal{I}_3} = m_{\mathcal{I}_4}$, in sich, das heißt die vier Funktionen

$$\alpha(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.31a)$$

$$\beta(\Sigma_1) \cdot \beta(\Sigma_2) \cdot \beta(\Sigma_3) \cdot \beta(\Sigma_4) \quad (4.31b)$$

$$\alpha(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \beta(\Sigma_3) \cdot \beta(\Sigma_4) \quad (4.31c)$$

$$\beta(\Sigma_1) \cdot \beta(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4). \quad (4.31d)$$

Bei Wiederholung dieses Vorgehens für die übrigen Operationen der Gruppe $D_2(M)$ für die 16 Kernspinzustände Ethens beziehungsweise Propadiens ergibt sich

$\hat{\mathcal{P}}$	(1)	(12)(34)	(13)(24)(56)	(14)(23)(56)	.	(4.32)
$\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}]$	16	4	4	4		

Als Ergebnis einer Ausreduktion der Darstellung Γ^{KS} erhält man dann

$$\Gamma^{\text{KS}} = 7 \cdot A \oplus 3 \cdot B_a \oplus 3 \cdot B_b \oplus 3 \cdot B_c. \quad (4.33)$$

und hat die gesuchten Symmetrien der Kernspinzustände und ihre Anzahl gefunden.

Gelegentlich ist man aber doch an der Berücksichtigung kernspinabhängiger Wechselwirkungen interessiert. Dann sind auch die explizite Form der Kernspinfunktionen und die zugehörigen Gesamtspinquantenzahlen \mathcal{I} entscheidend. Für Ethen und Propadien gibt es die

¹⁷⁾ Da die beiden Kerne ^{12}C den Kernspin 0 tragen, existiert für beide genau eine Kernspinfunktion, die mit jeder der vier angegebenen Spinfunktionen multipliziert werden müsste. Da diese Funktionen jedoch invariant unter den Operationen der M_S -Gruppe sind, werden sie hier nicht mit berücksichtigt.

¹⁸⁾ Vergleiche Bunker/Jensen (1998: S. 153).

Gesamtspinquantenzahlen

$$\mathcal{I} = 2[1], 1[3], 0[2], \quad (4.34)$$

wobei die Zahl in eckigen Klammern die Häufigkeit der jeweiligen Gesamtspinquantenzahl angibt und für jeden Gesamtspin \mathcal{I} die $2\mathcal{I} + 1$ Zustände zu $m_{\mathcal{I}} = -\mathcal{I}, -\mathcal{I} - 1, \dots, \mathcal{I}$ existieren, vergleiche Tabelle 2.6 und Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 4. Die zu diesen Quantenzahlen gehörenden symmetriegerechten Kernspinfunktionen $\Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}^{\Gamma_{\alpha}}$ lassen sich mit Hilfe der Projektionsoperatoren $\hat{\mathfrak{P}}^{\Gamma_{\alpha}}$ aus den Zuständen der Produktbasis konstruieren. So ergeben sich zum Beispiel zu den vier Zuständen mit $m_{\mathcal{I}} = 1$

$$\Phi_{-+++} \equiv \beta(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.35a)$$

$$\Phi_{+---} \equiv \alpha(\Sigma_1) \cdot \beta(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.35b)$$

$$\Phi_{++--} \equiv \alpha(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \beta(\Sigma_3) \cdot \alpha(\Sigma_4) \quad (4.35c)$$

$$\Phi_{+--+} \equiv \alpha(\Sigma_1) \cdot \alpha(\Sigma_2) \cdot \alpha(\Sigma_3) \cdot \beta(\Sigma_4) \quad (4.35d)$$

durch Anwendung des Projektionsoperators aus Gleichung (3.51) für jede irreduzible Darstellung der Gruppe $D_2(M)$ und anschließende Normierung die vier Spinfunktionen $\Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}^{\Gamma_{\alpha}}$

$$\Phi_{2,1}^A = \frac{1}{2} (\Phi_{-+++} + \Phi_{+---} + \Phi_{++--} + \Phi_{+--+}) \quad (4.36a)$$

$$\Phi_{1,1}^{B_a} = \frac{1}{2} (\Phi_{-+++} + \Phi_{+---} - \Phi_{++--} - \Phi_{+--+}) \quad (4.36b)$$

$$\Phi_{1,1}^{B_b} = \frac{1}{2} (\Phi_{-+++} - \Phi_{+---} + \Phi_{++--} - \Phi_{+--+}) \quad (4.36c)$$

$$\Phi_{1,1}^{B_c} = \frac{1}{2} (\Phi_{-+++} - \Phi_{+---} - \Phi_{++--} + \Phi_{+--+}) ; \quad (4.36d)$$

drei von ihnen gehören zu je einer der drei B-Darstellungen und zu $\mathcal{I} = 1$, eine gehört zu $\mathcal{I} = 2$ und $m_{\mathcal{I}} = 1$ und transformiert wie A. Wie für die Funktionen aus Gleichung (4.36) gilt auch ganz allgemein, dass sich symmetriegerechte Wellenfunktionen nur aus Produktfunktionen mit $m_{\mathcal{I}_1}, m_{\mathcal{I}_2}, \dots$ zum selben $m_{\mathcal{I}} = m_{\mathcal{I}_1} + m_{\mathcal{I}_2} + \dots$ zusammensetzen können – eine Permutation bedeutet eine Umnummerierung der Kernspins, also lediglich eine Änderung der Reihenfolge der Quantenzahlen $m_{\mathcal{I}_1}, m_{\mathcal{I}_2}, \dots$, nicht aber eine Änderung ihres Wertes. Das bedeutet auch, dass sich die symmetriegerechten Kernspinwellenfunktionen für jedes $m_{\mathcal{I}}$ getrennt bestimmen lassen und alle Kernspinwellenfunktionen eines $m_{\mathcal{I}}$'s für sich eine im Allgemeinen reduzierbare Darstellung der MS-Gruppe beziehungsweise deren Permutationsuntergruppe aufspannen. Möchte man allerdings die Matrizen dieser Darstellung anhand des Transformationsverhaltens der symmetriegerechten Wellenfunktionen finden, so müssen einige Besonderheiten bezüglich des Verhaltens von Spinfunktionen unter den Operationen der MS-Gruppe beachtet werden. Genauer ist an anderer Stelle zu finden¹⁹⁾; für ein Verständnis der in dieser Arbeit diskutierten Aspekte ist dies jedoch nicht relevant. Wiederholt man das oben beschriebene Vorgehen für alle Kernspinzustände Ethens beziehungsweise Propadiens, so stellt man ferner fest, dass alle Funktionen, die zu einem \mathcal{I} gehören, nach derselben irreduziblen Darstellung der Gruppe $D_2(M)$ transformieren, das heißt, jeder Gesamtspinquantenzahl lässt sich eine Symmetrie der MS-Gruppe zuordnen. Für Ethen und Propadien sind dies

$$\Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}} \sim \begin{cases} A & \text{für } \mathcal{I} = 2[1] \text{ oder } \mathcal{I} = 0[2] \\ B_a & \text{für } \mathcal{I} = 1[1] \\ B_b & \text{für } \mathcal{I} = 1[1] \\ B_c & \text{für } \mathcal{I} = 1[1] \end{cases}, \quad (4.37)$$

19) Siehe dazu Haase (26.06.2007) und Haase (22.11.2007).

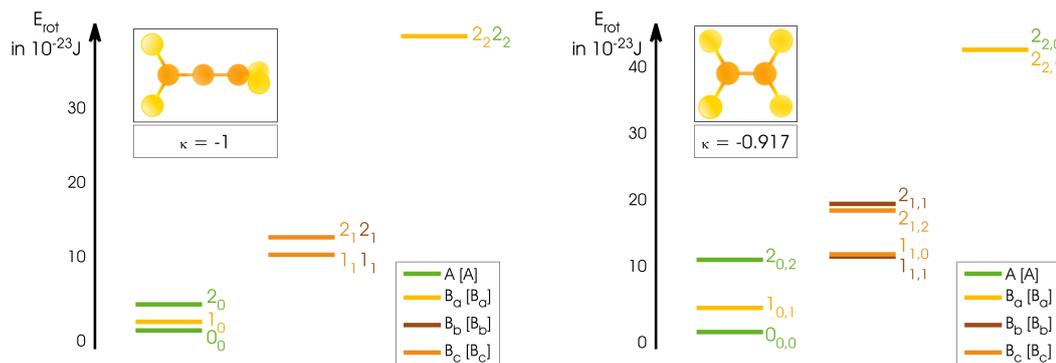


Abbildung 4.2

Die Rotationspektren der vier Kernspinisomere Propadiens (links) und Ethens (rechts) für die Rotationszustände zu $J = 0, 1, 2$. Die Bezeichnung der Zustände wurde im Einklang mit der in Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3 eingeführten Notation gewählt, das heißt J_{K_a} für die Energieniveaus eines prolats symmetrischen Kreisels, J_{K_a, K_c} für die Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels; die Nomenklatur der Legende ist $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$. Jeder hier gezeigte Zustand ist zusätzlich $2J + 1$ -fach in m_J entartet.²²⁾

wobei die Zahl in Klammern wieder die Häufigkeit der jeweiligen Zustände angibt.²⁰⁾

Nachdem die Symmetrien der relevanten Ortsfunktionen Φ^{Rot} und Kernspinfunktionen Φ^{KS} gefunden wurden, müssen sie im nächsten Schritt so kombiniert werden, dass ihr(e) Produkt(e) eine Basis zur Darstellung Γ^{Sym} bilden. Dies geschieht im folgenden Paragraphen.

§4: Die Kernspinisomere Propadiens und Ethens In Paragraph 1 dieses Abschnitts wurde als symmetrieerlaubte Darstellung für Ethen und Propadien $\Gamma^{\text{Sym}} = A$ gefunden. Beachtet man die Rechenregeln des direkten Produkts zweier Darstellungen einer Gruppe, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3, so ergeben sich wegen

$$A \otimes A = B_a \otimes B_a = B_b \otimes B_b = B_c \otimes B_c = A \quad (4.38)$$

für beide Moleküle die vier symmetrieerlaubten Kombinationen, vergleiche Gleichung (4.4),

$$A[A] \quad B_a[B_a] \quad B_b[B_b] \quad B_c[B_c]. \quad (4.39)$$

Da die Gruppe $D_2(M)$ abelsch ist, sind die zugehörigen Basisfunktionen die direkten Produkte aus den symmetriegerechten Rotations- und Kernspinfunktionen aus dem letzten Paragraphen, vergleiche Gleichung (4.22), Gleichung (4.23) und Gleichung (4.37). Für starres Ethen und Propadien existieren demnach vier unterscheidbare Kernspinisomere, deren Rotationspektren für beide Moleküle in Abbildung 4.2 gezeigt sind.²¹⁾ Im Folgenden sollen die Spezies beider Moleküle zur Illustration der bisher vorgestellten Konzepte qualitativ verglichen werden; ein genauerer Vergleich ist in Kapitel 7 zu finden.

20) Die Konstruktion der symmetriegerechten Basisfunktionen $\Phi_{L, m_L}^{\Gamma_a}$ aus den Produktfunktionen mit Hilfe der Darstellungstheorie ist ein zentraler Aspekt der Quantentheorie von Drehimpulsen. Sie bietet eine weitere Möglichkeit, die Produktfunktionen und die gekoppelten Drehimpulseigenfunktionen eines quantenmechanischen Vielteilchensystems in Beziehung zu setzen. Mehr zu dieser Verbindung ist in der einschlägigen Literatur zur Theorie quantenmechanischer Drehimpulse zu finden, zum Beispiel in Edmonds (1960: Kapitel 4) oder Hamermesh (1989: Kapitel 9).

21) Die Kernspinisomere Ethens sind bereits in der Literatur dokumentiert, vergleiche Sun/Takagi/Matsushima (2005) oder Hougén/Oka (2005). Bei einem Vergleich der genannten Arbeiten mit dem hier Diskutierten ist zu beachten, dass die zitierten Autoren eine andere Nomenklatur für die irreduziblen Darstellungen der MS -Gruppe verwenden.

Tabelle 4.3

Charaktertafel der Gruppen (a) $D_{2d}(M)$ und (b) $D_{2h}(M)$ und (c) die Korrelationen und inverse Korrelationen der Darstellungen beider Gruppen mit den Darstellungen der Gruppe $D_2(M)$. Für die Charaktertafel der Gruppe $D_2(M)$ siehe Tabelle 4.2. Auch hier bezeichnen $\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$ und $\hat{O}_{\text{Rot}}(III^r)$, die zur Operation \hat{O} gehörige äquivalente Rotation bei Verwendung der Typ I^r beziehungsweise III^r -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition). Siehe hierzu auch Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3, insbesondere Beispiel 3.8.

(a) Charaktertafel der Gruppe $D_{2d}(M)$

$D_{2d}(M)$ \mathfrak{h}_K	(1)	(1423)(56)*	(12)(34)	(13)(24)(56)	(12)*
	1	2	1	2	2
$\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$	\mathcal{R}^0	$\mathcal{R}_a^{3/2\pi}$	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_0^π	$\mathcal{R}_{\pi/4}^\pi$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

(b) Charaktertafel der Gruppe $D_{2h}(M)$

$D_{2h}(M)$ \mathfrak{h}_K	(1)	(12)(34)	(13)(24)(56)	(14)(23)(56)	(1)*	(12)(34)*	(13)(24)(56)*	(14)(23)(56)*
	1	1	1	1	1	1	1	1
$\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π
$\hat{O}_{\text{Rot}}(III^r)$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_0^π	\mathcal{R}_π^π
A^+	1	1	1	1	1	1	1	1
B_a^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_b^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_c^+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_a^-	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_b^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_c^-	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

(c) Korrelationstabellen und inverse Korrelationstabellen der Gruppen $D_2(M)$, $D_{2h}(M)$ und $D_{2d}(M)$

$D_{2d}(M)$	$D_2(M)$	$D_2(M)$	$D_{2d}(M)$	$D_{2h}(M)$	$D_2(M)$	$D_2(M)$	$D_{2h}(M)$
A_1	A	A	$A_1 \oplus B_1$	A^\pm	A	A	$A^+ \oplus A^-$
A_2	B_a	B_a	$A_2 \oplus B_2$	B_a^\pm	B_a	B_a	$B_a^+ \oplus B_a^-$
B_1	A	B_b	E	B_b^\pm	B_b	B_b	$B_b^+ \oplus B_b^-$
B_2	B_a	B_c	E	B_c^\pm	B_c	B_c	$B_c^+ \oplus B_c^-$
E	$B_b \oplus B_c$						

Die Rotationsenergien der vier Kernspinisomere Ethens sind in Abbildung 4.2 rechts zu sehen. Jedes der vier Isomere lässt sich klar von den übrigen unterscheiden, in Abbildung 4.2 gekennzeichnet durch vier unterschiedliche Farben. Mit Ausnahme der Anzahl verschiedener Isomere entspricht dies der Erkenntnis über die Rotationsenergien der Kernspinisomere des Wasserstoffs H_2 aus Kapitel 1, Abschnitt 2. Etwas anders verhält es sich für die Rotationsenergien der Kernspinisomere Propadiens, zu sehen links in Abbildung 4.2. Zwar sind die Kernspinisomere $A[A]$ (grün) und $B_a[B_a]$ (gelb) durch die zu Ethen analoge Alternation der Zustände zu $K_a = 0$ klar zu unterscheiden. Da jedoch alle Zustände zu gleichem $K_a \neq 0$ stets zweifach entartet sind, wie für einen prolaten symmetrischen Kreisel zwingend, weisen die

22) Die Berechnung der Spektren basieren auf den eigens berechneten Rotationskonstanten aus Tabelle 4.1. Die Rotationsenergien des Ethens wurden mit Hilfe eines selbst geschriebenen Programms berechnet; zu dessen Kompilierung wurde MATLAB verwendet, siehe MathWorks (2011) für die benutzte Version. Alle selbst geschriebenen Programme werden separat als Ergänzung zu dieser Arbeit veröffentlicht.

Tabelle 4.4

Die vier symmetrieerlaubten Kombinationen aus Rotation und Kernspin für Ethen und Propadien, die die vier Kernspinisomere beider Moleküle definieren, sowie deren statistisches Gewicht.

Γ^{Rot}	Γ^{KS}	$g^{\text{St.G.}}$
A	A	7
B _a	B _a	3
B _b	B _b	3
B _c	B _c	3

Kernspinisomere B_b[B_b] und B_c[B_c] vollkommen identische Rotationsenergien auf. Dieser Befund ist zunächst überraschend – gibt es vielleicht für Propadien doch nur drei unterscheidbare Kernspinisomere statt der gefundenen vier? Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, sollte man sich Folgendes klarmachen: Auch wenn es korrekt ist, die möglichen Kernspinisomere eines Moleküls mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe zu finden, so lassen sich dessen Rotations- und Kernspinzustände ebenso nach den Darstellungen der MS-Gruppe klassifizieren. Es kann dann wie im vorliegenden Beispiel der Fall eintreten, dass zwei Darstellungen der Permutationsuntergruppe in der MS-Gruppe zu einer Darstellung höherer Dimension zusammenfallen. Die Methode um herauszufinden, ob dies der Fall ist, ist die inverse Korrelation (vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3). Wendet man dieses Verfahren auf die Darstellungen der Gruppe D₂(M) und der Gruppe D_{2d}, der MS-Gruppe Propadiens an, so erhält man das Ergebnis aus Tabelle 4.3 (c). Dort ist zu sehen, dass die Darstellungen B_b und B_c der Gruppe D₂(M) mit der Darstellung E in D_{2d}(M) korrelieren, was die systematische Entartung der Rotationsenergien dieser beiden Kernspinisomere verständlich macht. Dieses Ergebnis bedeutet, dass sich die Kernspinisomere B_b und B_c für Propadien *ohne Einfluss eines externen Feldes* energetisch nicht unterscheiden. Um abschließend zu entscheiden, ob sich die beiden Spezies grundsätzlich nicht unterscheiden lassen, ist eine Diskussion der Symmetrie eines Moleküls in externen Feldern notwendig; die Symmetrien eines Moleküls in einem elektrischen und/oder magnetischen Feld sind mitunter andere als ohne Feld. Dies wird in Kapitel 5, Abschnitt 5 ausführlich besprochen.

In einem Gasverband gleicher Moleküle ist die relative Häufigkeit verschiedener Kernspinisomere unterschiedlich. Befindet sich das Gas im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T , so tritt jedes Kernspinisomer mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf, die durch zwei Faktoren bestimmt ist: den in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 4 eingeführten Boltzmann-Faktoren \mathcal{W}_r der Rotationszustände des jeweiligen Isomers, und der Anzahl der Kernspinzustände, die zu jedem Isomer gehören. Die Boltzmann-Faktoren für jeden Rotationszustand sind gegeben durch

$$\mathcal{W}_{J,k_J,m_J}^{\Gamma^{\text{Rot}}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{J,k_J}^{\Gamma^{\text{Rot}}}}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}^{\text{Rot}}} \quad k_J = k_a, k_c \text{ oder } \tau \quad (4.40)$$

und – da sie für jeden Satz von Quantenzahlen J, k_J, m_J und damit für jede Symmetrie Γ^{Rot} in der Regel unterschiedlich sind – für jedes Isomer verschieden. Ist die Temperatur zum Beispiel sehr niedrig, ist es sehr viel wahrscheinlicher in einem Gasverband von Molekülen das A[A]-Isomer zu finden, da für kleine Temperaturen vor allem der Rotationsgrundzustand besetzt ist. In einem Gas, dessen Temperatur – rein hypothetisch – $T = 0\text{K}$ betrüge, fände man deshalb auch nur das A[A]-Isomer vor. Der zweite Faktor, der die Häufigkeit eines Kernspinisomers in einem Molekülverband bestimmt, ist das statistische Gewicht. Diese Zahl gibt an, wie viele

Kernspinzustände zu einer symmetrieerlaubten Kombination aus Rotationsfunktionen und Kernspinfunktionen (beziehungsweise aus Ort und Kernspin, siehe unten) gehören. Für die hier untersuchten Beispiele tritt zum Beispiel jeder Rotationszustand der A[A]-Spezies zu einem Satz Quantenzahlen $g^{\text{St.G.}} = 7$ -fach auf, da sich jede der sieben Kernspinfunktionen mit A-Symmetrie, vergleiche Gleichung (4.33), mit einer Rotationsfunktion mit A-Symmetrie kombinieren lässt.^{23), 24)} Die statistischen Gewichte der übrigen Kernspinisomere sind in Tabelle 4.4 angegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Gewichte nicht bedeuten, dass das Verhältnis der Kernspinisomere stets $7 : 3 : 3 : 3$ beträgt. Wie oben beschrieben, ist das Verhältnis der einzelnen Kernspinisomere zueinander auch durch die Temperatur bestimmt.

Kernspinisomere *starrer* Moleküle sind bei tiefen Temperaturen und ohne Einwirkung äußerer Felder durch unterschiedliche Kombinationen aus Wellenfunktionen für Rotation und Wellenfunktionen im Kernspin bestimmt. Ihre Identifikation gelingt nach folgendem Prinzip:

- 1.) Bestimmung der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe des untersuchten Moleküls
- 2.) Bestimmung der durch das Symmetrisierungspostulat erlaubten irreduziblen Darstellung Γ^{Sym}
- 3.) Auffinden der irreduziblen Darstellungen, nach denen Rotations- und Kernspinfunktionen transformieren, und gegebenenfalls Konstruktion der symmetriegerechten Basisfunktionen, vergleiche Gleichung (4.10) beziehungsweise (4.13) und Gleichung (4.29)
- 4.) Bestimmung der symmetrieerlaubten Kombinationen aus Rotations- und Kernspinfunktionen, sowie deren statistisches Gewicht. Gegebenenfalls Anwendung des Verfahrens der inversen Korrelation zur Bestimmung systematischer Entartungen der Rotationsniveaus verschiedener Kernspinisomere

Unterschiedliche Kernspinisomere lassen sich nach Abschluss dieser Prozedur allein anhand der Rotationszustände einer bestimmten Symmetrie identifizieren. In einem Gas mit der Temperatur T ist die Häufigkeit eines Kernspinisomers durch die Boltzmann-Faktoren seiner Rotationszustände *und* sein statistisches Gewicht bestimmt.

Wie dieses Vorgehen bei nicht-starren Molekülen zu modifizieren ist und welche Probleme im Zusammenhang mit diesen Modifikationen auftreten können, ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

4.3 Kernspinisomere von Molekülen mit ausführbarer Torsion

Die Identifikation ihrer Kernspinisomere ist für nicht-starre Moleküle um einiges schwieriger als für starre. Das Problem, das sich für ein nicht-starres Molekül im Allgemeinen auftut, ist die Bestimmung des Hamilton-Operators für die Rotations-Kontorsions-Bewegungen $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ und die Identifikation der Symmetrie seiner Eigenfunktionen. Um diesem Problem angemessen zu begegnen, wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt, $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ zu formulieren.

23) Die Anzahl der Kernspinfunktionen mit einer bestimmten Symmetrie ist nicht immer identisch zum statistischen Gewicht, wie im vorliegenden Fall der Vergleich mit Gleichung (4.33) suggeriert. Einige der Kernspinzustände könnten eventuell »ausfallen«, weil keine Kombination dieser Zustände mit einer Ortsfunktion derart möglich ist, dass das Produkt aus Ort- und Kernspinfunktionen oder Linearkombinationen dieser Produkte im Einklang mit dem Symmetrisierungspostulat stehen.

24) Insbesondere in der Literatur zur Rotationsspektroskopie findet man unter der Bezeichnung »statistisches Gewicht« statt der hier verwendeten Bedeutung die »Gesamtzahl der Zustände zu einer Energie«. Für das A[A]-Isomer wäre das statistische Gewicht dann $g^{\text{St.G.}} = 7 \cdot (2J + 1)$ für jede Rotationsenergie.

Diese unterschiedlichen Strategien sind stets mit der Wahl spezieller Koordinatensysteme verbunden. Bei der Verwendung einiger der Koordinatensysteme ist die MS-Gruppe unter Umständen zur Klassifikation der Rotations-Kontorsions-Zustände nicht ausreichend und es muss statt ihrer eine erweiterte Molekülsymmetriegruppe, die EMS-Gruppe, verwendet werden. Ziel dieses Abschnitts ist, all die genannten Aspekte im Zusammenhang mit der Identifikation der Kernspinisomere von Molekülen zu diskutieren.

Die Kernspinisomere des Nitromethans CH_3NO_2 und Dibortetrafluorids B_2F_4 werden bestimmt.²⁵⁾ Dazu wird der Hamilton-Operator der Rotations-Kontorsions-Bewegungen für ein Molekül mit beobachtbarer Torsion diskutiert. Von den vielen existenten Strategien zur Formulierung dieses Operators werden hier die Hauptachsenmethode und die Interne-Achsen-Methode umrissen. Es wird auf die systematische Konstruktion der MS-Gruppe eines Moleküls mit ausführbaren Torsionen nach Woodman und Soldán eingegangen.²⁶⁾ Mit Hilfe des entwickelten Formalismus werden die MS-Gruppen beider Moleküle bestimmt. Aufbauend auf den Symmetrieanalysen der Rotations-Torsions-Zustände und der Kernspinzustände beider Moleküle werden schließlich ihre Kernspinisomere identifiziert. Im Anschluss wird diskutiert, was eine erweiterte MS-Gruppe ist und unter welchen Bedingungen sie zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls verwendet werden muss. Ziel dieser Diskussion ist es auch, einen Zusammenhang zwischen den bisherigen Untersuchungen zur Quantendynamik für Moleküle mit einem Torsionsfreiheitsgrad und den Ergebnissen der theoretischen Spektroskopie zur Problematik der EMS-Gruppe herzustellen. Dazu wird ein häufig verwendeter, zweidimensionaler Modell-Hamilton-Operator zur Beschreibung der Rotations-Kontorsions-Dynamik vorgestellt und die Symmetrie seiner Eigenfunktionen diskutiert.

Die Symmetrien der Rotations-Torsions-Eigenfunktionen von Nitromethan einschließlich ihrer statistischen Gewichte wurden schon von Bunker und Jensen²⁷⁾ angegeben; die Analyse der Symmetrien der Rotations-Torsions-Eigenfunktionen des Dibortetrafluorids ist der Verdienst von Merer und Watson²⁸⁾. Die Identifikation der Kernspinisomere beider Moleküle ist hingegen Ergebnis dieser Arbeit²⁹⁾, ebenso die Diskussion des Zusammenhangs von EMS-Gruppen und den Kernspinsomeren eines Moleküls.

§1: Zum Hamilton-Operator von Rotation und Torsion für zwei koaxiale Rotoren Für ein Molekül mit einem Kontorsionsfreiheitsgrad lässt sich der Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ allgemein in der Form

$$\hat{H}^{\text{Rot-Kon}} = \frac{1}{2} \sum_q \sum_{q'} \mu_{qq'} \hat{J}_q \hat{J}_{q'} + \frac{1}{2} \sum_q (\hat{J}_\rho \mu_{\rho q}) \hat{J}_q + \frac{1}{2} \mu^{1/4} [\hat{J}_\rho \mu^{-1/2} \mu_{\rho\rho} (\hat{J}_\rho \mu^{1/4})] + E_0^{\text{El}}(\rho) \quad (4.41)$$

25) Beide Moleküle zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Torsionsbarrieren aus: Für Nitromethan ist $V_0^{\text{Tor}} = 4,17 \cdot 10^{-23} \text{J}$, vergleiche Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 5, Paragraph 4); die Barriere für Dibortetrafluorid B_2F_4 ist $V_0^{\text{Tor}} = 3,18 \cdot 10^{-21} \text{J}$, vergleiche Kochikov/Tarasov (2003). Zum Vergleich: Die Torsionsbarriere von Ethen als Beispiel für ein starres Molekül beträgt $V_0^{\text{Tor}} = 4,16 \cdot 10^{-19} \text{J}$ (entnommen: Wallace (1989)).

26) Vergleiche Woodman (1970) und Soldán (1996b).

27) Vergleiche Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 2).

28) Vergleiche Merer/Watson (1973).

29) Die Kernspinisomere Nitromethans werden in Grohmann/Leibsch (2010) diskutiert. Die ausführliche Diskussion der Kernspinisomere von Dibortetrafluorid ist hingegen noch nicht in Form einer Publikation veröffentlicht worden.

angeben.³⁰⁾ Hier steht q für die molekülfesten Koordinaten x, y, z, ρ ; $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ definieren die molekülfesten Komponenten des rovibronischen Drehimpulses³¹⁾; \hat{J}_ρ bezeichnet den Drehimpuls der Kontorsionsbewegung und ist explizit definiert als

$$\hat{J}_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}; \quad (4.42)$$

μ ist das Inverse des verallgemeinerten Trägheitstensors

$$\mu = \mathbf{I}^{-1} \quad (4.43)$$

geschrieben in den Koordinaten x, y, z, ρ ; $\mu = \det \mu$; und $E_0^{\text{El}}(\rho)$ ist die Energie des elektronischen Grundzustands als Funktion der Kontorsionsvariable ρ . Die Klammern im zweiten und dritten Term auf der rechten Seite in Gleichung (4.41) zeigen an, dass \hat{J}_ρ nur auf die durch die Klammern eingeschlossene Faktoren wirkt. Der dritte Term in Gleichung (4.41) führt zu einer in der Regel kleinen Potentialkorrektur, die häufig wie auch im Folgenden vernachlässigt wird.³²⁾ Die molekülspezifische Größe ist neben dem Potential $E_i^{\text{El}}(\rho)$ der verallgemeinerte Trägheitstensor \mathbf{I} . Hat man einmal das molekülfeste Koordinatensystem und die Kontorsionsvariable ρ definiert, wird dieser symmetrische Tensor durch die 10 unabhängigen Komponenten

$$I_{qq} = \sum_{i=1}^m M_i (r_i^2 + s_i^2) \quad I_{qr} = - \sum_{i=1}^m M_i q_i r_i \quad (4.44a)$$

und

$$I_{\rho\rho} = \sum_{i=1}^m M_i \left(\left(\frac{\partial q_i}{\partial \rho} \right)^2 + \left(\frac{\partial r_i}{\partial \rho} \right)^2 + \left(\frac{\partial s_i}{\partial \rho} \right)^2 \right) \quad I_{\rho q} = - \sum_{i=1}^m M_i \left(r_i \frac{\partial s_i}{\partial \rho} - s_i \frac{\partial r_i}{\partial \rho} \right) \quad (4.44b)$$

spezifiziert, wobei hier $qrs = xyz, zxy$ oder yzx , die Summen jeweils über alle Kerne des Moleküls laufen und aufgrund der Symmetrie des Tensors \mathbf{I} die Bedingungen $I_{qr} = I_{rq}$ beziehungsweise $I_{\rho q} = I_{q\rho}$ gelten. Je nach Wahl des molekülfesten Koordinatensystems hat \mathbf{I} und dadurch auch der Operator $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ eine unterschiedliche Gestalt. Ziel ist es grundsätzlich, ein Koordinatensystem zu finden, in dem diese Gestalt so einfach wie möglich ist, das heißt frei von »Kreuztermen« des Typs $\hat{J}_q \hat{J}_{q'}$ mit $q, q' = x, y, z, \rho$ und $q \neq q'$.

Für den Fall, dass die Kontorsionsvariable ρ die Torsion zweier Molekülfragmente beschreibt, existieren eine ganze Reihe verschiedener Methoden zur Formulierung von $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$. Zwei von ihnen werden in dieser Arbeit verwendet: die Hauptachsen-Methode (im Folgenden: HAM) und die Interne-Achsen-Methode (im Folgenden: IAM).³³⁾ Bei der HAM wird das molekülfeste Koordinatensystem so gewählt, dass es für jeden Wert des Winkels ρ dem Hauptachsensystem des Moleküls entspricht, das heißt $I_{xy} = I_{xz} = I_{yz} = 0$ für jedes ρ . Im Allgemeinen ist es jedoch so, dass in diesem Koordinatensystem nach Berechnung von μ Terme des Typs $\hat{J}_q \hat{J}_{q'}$, $q \neq q'$ in $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$ vorhanden sind. In speziellen Fällen wird die HAM dennoch verwendet, wie zum Beispiel für das im nächsten Paragraphen besprochene Nitromethan CH_3NO_2 .

Das Ziel der IAM ist es, ausgehend vom Hauptachsensystem des Moleküls durch eine geschickt gewählte Koordinatentransformation Terme des Typs $\hat{J}_\rho \hat{J}_q$, $q \neq \rho$ systematisch zu

30) Vergleiche Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 2).

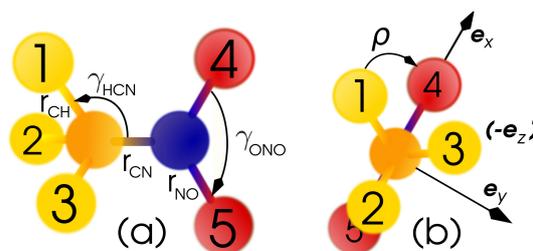
31) Für ihre mathematische Form siehe zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: S. 219 f.). Da die expliziten Ausdrücke für das weitere Verständnis nicht relevant sind, werden sie hier nicht angegeben.

32) Zum Beispiel für Moleküle mit ausführbaren Inversionen ist dies nicht gerechtfertigt, vergleiche dazu Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 2)

33) Beide Methoden werden zum Beispiel in Lin/Swalen (1959) oder Hougen/Kleiner/Godefroid (1994) besprochen.

Abbildung 4.3

Zur Definition der Referenzstruktur, der Bindungslängen und Bindungswinkel, beides Abbildung (a), sowie des Torsionswinkels ρ , Abbildung (b) für Nitromethan CH_3NO_2 . Die Schreibweise $(-e_z)$ bedeutet, dass die molekülfeste e_z -Achse in die Papierebene hineinzeigt.



eliminieren. Für zwei koaxiale Rotoren mit ausführbarer Torsion ρ ist dies oft auch möglich. Jedoch hat diese Methode den Nachteil, dass die neuen Koordinaten oft schwer zu verstehen sind und darüber hinaus die MS-Gruppe zur vollständigen Klassifikation der Eigenzustände nicht mehr ausreicht. In den Paragraphen 3 und 4 wird dies im Detail für das hier untersuchte Dibortetrafluorid B_2F_4 besprochen. Als zusätzliche Schwierigkeit sind in vielen Fällen die Elemente des Trägheitstensors Funktionen der Kontorsionsvariable ρ , sodass – auch bei Eliminierung aller Kreuzterme in der kinetischen Energie – eine vollständige Trennung der Torsionsbewegung von der Rotationsbewegung nicht möglich ist. Dies wird insbesondere in Kapitel 8 noch von Bedeutung sein.

Hat man den Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$ nach der Wahl des Koordinatensystems berechnet, lassen sich seine Eigenwerte und -funktionen mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens bestimmen. Als Basisfunktionen wählt man in der Regel Funktionen des Typs

$$\Phi_{J,k_J,m_J,k_\rho}(\theta, \phi, \chi, \rho) = \Phi_{J,k_J,m_J}(\theta, \phi, \chi) \cdot \Phi_{k_\rho}(\rho) \quad k_J = \pm K_J, k_\rho = \pm K_\rho \quad (4.45)$$

mit den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels Φ_{J,k_J,m_J} als Funktionen der Euler'schen Winkel θ, ϕ, χ und den Eigenfunktionen des freien, eindimensionalen Rotors Φ_{k_ρ} als Funktion der Kontorsionsvariable ρ . Zur Identifikation der Kernspinisomere eines nicht-starren Moleküls mit ausführbarer Torsion müssen die Symmetrien dieser Funktionen unter den Permutationen der MS-Gruppe bestimmt und mit Kernspinzuständen Φ^{KS} passender Symmetrie kombiniert werden. Dies wird in den folgenden zwei Paragraphen für Nitromethan und Dibortetrafluorid illustriert.

§2: Die Kernspinisomere des Nitromethans Zur Bestimmung des Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$ für Nitromethan CH_3NO_2 ist es üblich, die HAM anzuwenden, das heißt, das molekülfeste Koordinatensystem so zu wählen, dass es dem Hauptachsensystem Nitromethans entspricht. Das Hauptachsensystem Nitromethans ist in Abbildung 4.3 (b) gezeigt. In diesem Koordinatensystem schreibt sich der Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$ für den elektronischen Grundzustand in der Form

$$\hat{H}^{\text{Rot-Tor}} = \frac{1}{2}\mu_{xx}\hat{J}_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}\hat{J}_y^2 + \frac{1}{2}\mu_{zz}\hat{J}_z^2 + \mu_{z\rho}\hat{J}_z\hat{J}_\rho + \frac{1}{2}\mu_{\rho\rho}\hat{J}_\rho^2 + E_0^{\text{El}}(\rho); \quad (4.46)$$

die Definition der Elemente des inversen Trägheitstensors μ ist in Details 4.1 zu finden, ihre expliziten Werte zeigt Tabelle 4.5. Zwar ergeben sich bei einer solchen Wahl des Koordinatensystems Kreuzterme in der kinetischen Energie – der vierte Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.46) ist es in diesem Fall –, aber keines der Elemente von μ ist abhängig von ρ .³⁴⁾

34) Die Daten für die Struktur wurden der Literatur entnommen. Aus: Lide (2006: S. 9-40).

35) Vergleiche dazu auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 2). Für diesen Befund gibt es auch einen physikalischen Grund: Bei der hier getroffenen Wahl des Koordinatensystems können lediglich die x und y -Koordinaten der Protonen der Methylgruppe vom Torsionswinkel ρ abhängen. Da die Methylgruppe für sich jedoch ein symmetrischer Kreisler ist, müssen die Elemente I_{xx}, I_{yy} für jeden Wert von ρ identisch und damit

Tabelle 4.5

Werte der Bindungslängen und -winkel für Nitromethan CH_3NO_2 , vergleiche Abbildung 4.3 (a), und die Werte für die von null verschiedenen Elemente des μ -Tensors bezogen auf das Achsensystem aus Abbildung 4.3 (b).³⁴⁾



$r_{CN}[10^{-10}\text{m}]$	= 1,489	$\frac{\hbar^2}{2}\mu_{xx}[10^{-21}\text{J}]$	= 0,044
$r_{CH}[10^{-10}\text{m}]$	= 1,008	$\frac{\hbar^2}{2}\mu_{yy}[10^{-21}\text{J}]$	= 0,039
$r_{NO}[10^{-10}\text{m}]$	= 1,224	$\frac{\hbar^2}{2}\mu_{zz}[10^{-21}\text{J}]$	= 0,083
$\gamma_{ONO}[^\circ]$	= 107,0	$\frac{\hbar^2}{2}\mu_{\rho\rho}[10^{-21}\text{J}]$	= 1,200
$\gamma_{HCN}[^\circ]$	= 125,3	$\frac{\hbar^2}{2}\mu_{z\rho}[10^{-21}\text{J}]$	= 0,028

Die MS-Gruppe, unter deren Operationen der Hamilton-Operator aus Gleichung (4.46) invariant bleibt, ist die Gruppe G_{12} .³⁶⁾ Sie hat wie die MS-Gruppe eines jeden Moleküls mit ausführbaren Torsionen eine spezielle Struktur. Wie Woodman erkannte, lässt sich die MS-Gruppe eines solchen Moleküls im Allgemeinen schreiben als

$$G^{\text{MS}} = \mathfrak{T}[G^{\text{MS}}] \otimes \mathfrak{J}[G^{\text{MS}}], \quad (4.50)$$

das heißt als semi-direktes Produkt der sogenannten Torsionsgruppe $\mathfrak{T}[G^{\text{MS}}]$ und der Fragmentgruppe $\mathfrak{J}[G^{\text{MS}}]$ des Moleküls.³⁷⁾ Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist lediglich ein Spezialfall interessant: Beide nicht-starren Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht werden, haben nur einen Torsionsfreiheitsgrad; sie bestehen aus zwei coaxialen Rotoren. Für diesen Typ von Molekül wurde von Soldán eine Systematik zur Konstruktion der Torsionsgruppe und der Fragmentgruppe entwickelt, die im Folgenden erläutert werden soll.³⁸⁾

Für ein Molekül mit zwei coaxialen Rotoren schreibt sich die Torsionsgruppe als ein direktes Produkt zweier zyklischer Gruppen $C_{n_i}^{(i)}$, $i = 1, 2$, wobei n_i die Zähligkeit des i -ten internen Rotors des Moleküls angibt; das heißt

$$\mathfrak{T}[G^{\text{MS}}] = C_{n_1}^{(1)} \otimes C_{n_2}^{(2)}. \quad (4.51)$$

Die Torsionsgruppe ist stets eine invariante Untergruppe der MS-Gruppe des Moleküls. Da die Gruppen $C_{n_i}^{(i)}$ zyklisch sind, lassen sie sich beide aus je einem Element generieren. Die Generatoren t_i beider Gruppen schreiben sich als

$$t_1 = (1 \ 2 \ \dots \ n_1) \quad \text{mit} \quad t_1^{n_1} = (1) \quad (4.52a)$$

$$t_2 = ((n_1 + 1) \ \dots \ (n_1 + n_2)) \quad \text{mit} \quad t_2^{n_2} = (1). \quad (4.52b)$$

Es wird deutlich, dass die Zähligkeit des i -ten Rotors der Ordnung der Gruppe $C_{n_i}^{(i)}$ entspricht. Wendet man diesen Formalismus auf Nitromethan an – vergleiche Abbildung 4.3 für die Bedeutung der verwendeten Bezifferungen –, ist

$$t_1 = (123) \quad (4.53a)$$

$$t_2 = (45), \quad (4.53b)$$

unabhängig von ρ sein.

36) Die MS-Gruppe von Nitromethan wird zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 2) diskutiert.

37) Siehe dazu die Arbeit Woodman (1970).

38) Vergleiche dazu Soldán (1996a) und Soldán (1996b).

Details 4.1

Zur Berechnung der Elemente des inversen Trägheitstensors des Nitromethans CH_3NO_2 .

Für die in Abbildung 4.3 (a) und (b) gezeigten Koordinaten ergeben sich folgende Beziehungen

$$x_{H_1} = \bar{x}_{H_1} \cos(\rho) \quad x_{H_2} = \bar{x} \cos(\rho + 2/3\pi) \quad x_{H_3} = \bar{x} \cos(\rho + 4/3\pi) \quad (4.47a)$$

$$y_{H_1} = \bar{x}_{H_1} \sin(\rho) \quad y_{H_2} = \bar{x} \sin(\rho + 2/3\pi) \quad y_{H_3} = \bar{x} \sin(\rho + 4/3\pi) \quad (4.47b)$$

$$z_{H_1} = r_{CN} + r_{CH} \cos(\pi - \gamma_{HCN}) \quad z_{H_2} = z_{H_1} \quad z_{H_3} = z_{H_1} \quad (4.47c)$$

$$x_C = 0 \quad x_{O_4} = r_{NO} \cos(1/2\gamma_{ONO}) \quad x_{O_5} = -x_{O_5} \quad (4.47d)$$

$$y_C = 0 \quad y_{O_4} = 0 \quad y_{O_5} = 0 \quad (4.47e)$$

$$z_C = r_{CN} \quad z_{O_4} = r_{NO} \sin(1/2\gamma_{ONO}) \quad z_{O_5} = z_{O_4} \quad (4.47f)$$

mit $\bar{x} = r_{CN} \cos(\gamma_{HCN} - \pi/2)$. Zur Vereinfachung wurde hier angenommen, dass der Schwerpunkt des Moleküls mit den Koordinaten des Stickstoffkerns N zusammenfällt, sodass $x_N = y_N = z_N = 0$. Für die Untersuchungen in Kapitel 6 ist diese Näherung angemessen. Unter Verwendung von Gleichung (4.44) erhält man anhand der obigen Beziehungen

$$I_{xx} = 2m_O z_O^2 + m_C z_C^2 + 3m_H \left(\frac{1}{2} \bar{x}_H^2 + z_H^2 \right) \quad I_{xy} = 0 \quad (4.48a)$$

$$I_{yy} = 2m_O (x_O^2 + z_O^2) + m_C z_C^2 + 3m_H \left(\frac{1}{2} \bar{x}_H^2 + z_H^2 \right) \quad I_{yz} = 0 \quad (4.48b)$$

$$I_{zz} = 2m_O x_O^2 + 3m_H \bar{x}_H^2 \quad I_{xz} = 0 \quad (4.48c)$$

und

$$I_{\rho\rho} = 3m_H \bar{x}_H^2 \quad I_{z\rho} = -3m_H \bar{x}_H^2 \quad (4.48d)$$

$$I_{x\rho} = I_{y\rho} = 0, \quad (4.48e)$$

das heißt keines der Elemente des Trägheitstensors \mathbf{I} hängt von ρ ab. Durch Invertierung von \mathbf{I} ergibt sich

$$\mu_{xx} = \frac{1}{I_{xx}} \quad \mu_{yy} = \frac{1}{I_{yy}} \quad \mu_{zz} = \frac{I_{\rho\rho}}{I_{zz} I_{\rho\rho} - I_{\rho z}^2} \quad (4.49a)$$

und

$$\mu_{\rho\rho} = \frac{I_{zz}}{I_{zz} I_{\rho\rho} - I_{\rho z}^2} \quad \mu_{z\rho} = -\frac{I_{z\rho}}{I_{zz} I_{\rho\rho} - I_{\rho z}^2}, \quad (4.49b)$$

was unter Verwendung von Gleichung (4.41) den Hamilton-Operator aus Gleichung (4.46) bestätigt.

sodass

$$\mathfrak{T}[G_{12}] = \{(1), (123), (132)\} \otimes \{(1), (45)\}. \quad (4.54)$$

Für Nitromethan ist die erhaltene Torsionsgruppe selbst zyklisch und isomorph zur Gruppe C_6 .

Zur Konstruktion der Fragmentgruppe $\mathfrak{S}[G^{MS}]$ müssen zwei Fälle unterschieden werden: (i) beide interne Rotoren sind identisch, oder (ii) beide interne Rotoren sind unterschiedlich. Für Nitromethan trifft der zweite Fall zu; der Fall identischer Rotoren wird im nächsten Paragraphen für Dibortetrafluorid diskutiert. Sind die beiden Rotoren des Moleküls nicht identisch, so ist die Fragmentgruppe eine Gruppe der Ordnung zwei. Sie wird generiert durch die Permutationsinversion

$$\mathfrak{h} = (2n_1)(3(n_1 - 1)) \dots ((n_1 + 2)(n_1 + n_2))((n_1 + 3)(n_1 + n_2 - 1)) \dots (1)^*, \quad (4.55)$$

mit der Vereinbarung, dass die rechte Zahl in einer Transposition stets größer sein muss als die linke Zahl. Für Nitromethan erhält man mit $n_1 = 3$ und $n_2 = 2$ beispielsweise den Generator

$$\mathfrak{h} = (23)^*, \quad (4.56)$$

Tabelle 4.6

Die Charaktertafel der Gruppe $\mathfrak{T}[G_{12}]$ inklusive der äquivalenten Rotationen $\hat{\mathcal{O}}_{\text{Rot}}$ bei Verwendung der Typ I^r - beziehungsweise Typ III^r -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition), der Ordnung jeder Klasse d_K und der Wirkung der Operationen je einer Klasse auf den Torsionswinkel aus Abbildung 4.3. Es ist $\varkappa_6 = \exp(i\pi/3)$.

$\mathfrak{T}[G_{12}]$	(1)	(123)	(132)	(45)	(123)(45)	(132)(45)
d_K	1	1	1	1	1	1
$\hat{\mathcal{O}}_{\text{Rot}}(I^r)$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_z^π
$\hat{\mathcal{O}}_{\text{Rot}}(III^r)$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_{π}^π	\mathcal{R}_{π}^π	\mathcal{R}_{π}^π
ρ	ρ	$\rho - \frac{2}{3}\pi$	$\rho + \frac{2}{3}\pi$	$\rho + \pi$	$\rho + \frac{\pi}{3}$	$\rho - \frac{\pi}{3}$
A'	1	1	1	1	1	1
A''	1	1	1	-1	-1	-1
E'_1	1	$-\varkappa_6^*$	$-\varkappa_6$	1	$-\varkappa_6^*$	$-\varkappa_6$
E'_2	1	$-\varkappa_6$	$-\varkappa_6^*$	1	$-\varkappa_6$	$-\varkappa_6^*$
E''_1	1	$-\varkappa_6$	$-\varkappa_6^*$	-1	\varkappa_6	\varkappa_6^*
E''_2	1	$-\varkappa_6^*$	$-\varkappa_6$	-1	\varkappa_6^*	\varkappa_6

und damit

$$\mathfrak{S}[G_{12}] = \{(1), (23)^*\} . \quad (4.57)$$

Setzt man die auf diese Weise erhaltene Torsions- und Fragmentgruppe in Gleichung (4.50) ein, ergibt sich die gesuchte MS-Gruppe des Moleküls.

Die MS-Gruppe des Nitromethans G_{12} lässt sich dem eben diskutierten Formalismus folgend schreiben als

$$G_{12} = \{(1), (123), (132), (45), (123)(45), (132)(45)\} \otimes \{(1), (23)^*\} . \quad (4.58)$$

Durch einen Vergleich mit Gleichung 4.54 wird deutlich, dass die Torsionsgruppe identisch zur Permutationsuntergruppe von G_{12} ist. Dies gilt auch allgemein für nicht-identische koaxiale Rotoren, da die Fragmentgruppe neben der Identität nur eine einzige Permutationsinversion enthält. Ihre Charaktertafel ist in Tabelle 4.6 zusammen mit den äquivalenten Rotationen und dem Transformationsverhalten des Winkels ρ zu sehen. Mit Hilfe dieser Gruppe lassen sich die Kernspinisomere des Nitromethans bestimmen.

Im ersten Schritt muss wieder zunächst die symmetriererlaubte Darstellung Γ^{Sym} für die molekularen Zustände des Nitromethans gefunden werden. Da durch die Operationen der MS-Gruppe lediglich die Sauerstoffkerne und die Protonen der Methylgruppe permutiert werden, sind nur die Kernspins dieser Kerne relevant. In der hier betrachteten Isotopenzusammensetzung ist $\mathcal{I}_{16\text{O}} = 0$, das heißt, die Sauerstoffnuklide sind Bosonen; die Protonen der Methylgruppe mit jeweils Spin $\mathcal{I}_{1\text{H}} = 1/2$ sind dagegen Fermionen, vergleiche auch Tabelle 1.1. Jede molekulare Wellenfunktion Nitromethans muss somit nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{Sym}} = A' \quad (4.59)$$

transformieren. Unter den im ersten Abschnitt dieses Kapitels genannten Annahmen müssen zur Identifikation der Kernspinisomere des Nitromethans jene Produkte

$$\Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{Tor}} \cdot \Phi^{\text{KS}} \quad (4.60)$$

oder Linearkombinationen solcher Produkte gefunden werden, welche nach der Darstellung Γ^{Sym} transformieren. Bei einem nicht-starrten Molekül ist dazu notwendig, die Symmetrien der Wellenfunktionen Φ^{Rot} , Φ^{Tor} und Φ^{KS} unter den Operationen von $\mathfrak{T}[G_{12}]$ zu bestimmen. Wie dies für die Rotations- und Kernspinfunktionen Φ^{Rot} und Φ^{KS} funktioniert und welche Besonderheiten bei der Bestimmung ihrer Symmetrien zu beachten ist, wurde bereits besprochen. Folgt man dem obigen Ablauf – (i) Bestimmung der Darstellungen in der Basis der Funktionen $\Phi_{J,\pm K_J,m_J}$ beziehungsweise $\Phi_{I_1,m_{I_1}} \cdot \Phi_{I_2,m_{I_2}} \dots$ und deren Charaktere mit Hilfe von Gleichung (4.11) beziehungsweise Gleichung (4.29); (ii) Bestimmung der irreduziblen Bestandteile der erhaltenen Darstellung mit Hilfe von Gleichung (3.32); (iii) Bestimmung der Basisfunktionen zu den gefundenen irreduziblen Darstellungen –, so findet man für die Basisfunktionen $\Phi_{J,\pm K_J,m_J}$

$$\Phi_{J,\pm K_J,m_J} \sim \begin{cases} A' & \text{falls } K_J = K_a \text{ und gerade} & \text{oder } K_J = K_c \text{ und gerade} \\ A' & \text{falls } K_J = K_a \text{ und gerade} & \text{oder } K_J = K_c \text{ und ungerade} \\ A'' & \text{falls } K_J = K_a \text{ und ungerade} & \text{oder } K_J = K_c \text{ und ungerade} \\ A'' & \text{falls } K_J = K_a \text{ und ungerade} & \text{oder } K_J = K_c \text{ und gerade} \end{cases}, \quad (4.61)$$

wobei die Bedeutung von K_J durch die Wahl der Achsenkonvention bestimmt ist, vergleiche Tabelle 2.2, und für die acht Kernspinzustände Nitromethans

$$\Phi_{I,m_I} \sim \begin{cases} A' & \text{für } I = 3/2[1] \\ E'_1 & \text{für } I = 1/2[1] \\ E'_2 & \text{für } I = 1/2[1] \end{cases}. \quad (4.62)$$

Zur Bestimmung des Transformationsverhaltens der Torsionswellenfunktionen Φ^{Tor} ist die Kenntnis des Verhaltens der freien Rotorfunktionen $\Phi_{\pm K_\rho}$, vergleiche Gleichung (2.51a) mit $K_\rho = |k_\rho|$, unter den Operationen der (Permutationsuntergruppe der) MS-Gruppe notwendig: Entweder die Funktionen $\Phi_{\pm K_\rho}$ sind identisch zu den Torsionseigenfunktionen Φ^{Tor} – dies ist der Fall, wenn $V_0^{\text{Tor}} = 0$ –, oder die Torsionseigenfunktionen Φ^{Tor} schreiben sich als Linearkombinationen der Funktionen $\Phi_{\pm K_\rho}$ – dies gilt, falls $V_0^{\text{Tor}} \neq 0$. Grundsätzlich gilt für die darstellenden Matrizen in der Basis der freien Rotorfunktionen

$$\mathbf{D}_{\{\Phi_{\pm K_\rho}\}}[\hat{O}] = \begin{cases} \begin{pmatrix} \exp(iK_\rho\gamma) & 0 \\ 0 & \exp(-iK_\rho\gamma) \end{pmatrix} & \text{falls } \hat{O} = \hat{P} \\ \begin{pmatrix} 0 & \exp(iK_\rho\gamma) \\ \exp(-iK_\rho\gamma) & 0 \end{pmatrix} & \text{falls } \hat{O} = \hat{P}^* \end{cases}, \quad (4.63)$$

wobei \mathcal{P} in beiden Fällen derselben Permutation entspricht, und γ den Winkel bezeichnet, um dessen Wert sich der Torsionswinkel ρ durch die Ausführung der Permutation \mathcal{P} geändert hat. Wie auch schon bei den Rotationsfunktionen müssen die Funktionen zur Erzeugung der Matrizen $\mathbf{D}_{\{\Phi_{\pm K_\rho}\}}[\hat{O}]$ als Spalte angeordnet werden. Die Wirkung der Operationen der Gruppe $\mathfrak{T}[G_{12}]$ auf den Torsionswinkel ρ aus Abbildung 4.3 (b) ist in Tabelle 4.6 angegeben. Damit lässt sich zeigen, dass die Matrizen $\mathbf{D}_{\{\Phi_{\pm K_\rho}\}}[\hat{O}]$ die Darstellungen

$$\Gamma^{\text{Tor}} = \begin{cases} A' & \text{falls } K_\rho = 0 \\ A' & \text{falls } K_\rho = 6q \\ A'' & \text{falls } K_\rho = 6q - 3 \\ E'_1 \oplus E'_2 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 1 \\ E''_1 \oplus E''_2 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 2 \end{cases} \quad \text{mit } q \in \mathbb{N} \quad (4.64)$$

Tabelle 4.7

Symmetrieerlaubte Kombinationen aus Rotations-, Torsions- und Kernspinwellenfunktionen für Nitromethan. Bei den statistischen Gewichten $g^{\text{St.G.}}$ wurden die Spinzustände des Stickstoffkerns nicht berücksichtigt, da er keinen Einfluss auf die relative Häufigkeit der Kernspinisomere hat.

Γ^{KS}	$\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$	Γ^{Rot}	Γ^{Tor}	$g^{\text{St.G.}}$
A'	A'	A'	A'	4
(Ortho)		A''	A''	
E' ₁	E' ₂	A'	E' ₂	2
(Para-1)		A''	E'' ₂	2
E' ₂	E' ₁	A'	E' ₁	2
(Para-2)		A''	E'' ₁	2

bilden. Die zugehörigen Basisfunktionen lassen sich entsprechend mit Hilfe von Projektionsoperatoren konstruieren, mit dem Ergebnis

$$\Phi_{K_\rho} \sim \begin{cases} A' & \text{falls } K_\rho = 0 \\ A' & \text{falls } K_\rho = 6q \\ A'' & \text{falls } K_\rho = 6q - 3 \\ E'_1 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 1 \\ E''_1 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 2 \end{cases} \quad \Phi_{-K_\rho} \sim \begin{cases} A' & \text{falls } K_\rho = 0 \\ A' & \text{falls } K_\rho = 6q \\ A'' & \text{falls } K_\rho = 6q - 3 \\ E'_2 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 1 \\ E''_2 & \text{falls } K_\rho = 6q \pm 2 \end{cases}, \quad (4.65)$$

wobei $\Phi_{\pm K_\rho}$ wieder die freien Rotorfunktionen aus Gleichung (2.51a) bezeichnen. Die Kernspinisomere Nitromethans ergeben sich nun aus den symmetrieerlaubten Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}[\Gamma^{\text{KS}}]$; sie sind in Tabelle 4.7 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, existiert Nitromethan in drei verschiedenen Kernspinmodifikationen, die hier als Ortho-, Para-1- und Para-2-Nitromethan bezeichnet werden.³⁹⁾ Da die Gruppe $\mathfrak{T}[G_{12}]$ abelsch ist, lassen sich die zugehörigen Eigenfunktionen der Kernspinisomere als direktes Produkt der Wellenfunktionen aus Gleichung (4.61), Gleichung (4.62) und Gleichung (4.65) schreiben. Interessant ist, dass sich die unterschiedlichen Kernspinisomere nicht mehr allein anhand ihrer Rotationszustände identifizieren lassen, wie es bei starren Molekülen der Fall ist. Für Nitromethan sind unterschiedliche Kernspinisomere nur durch die Symmetrien ihrer Rotations-Kontorsions-Zustände eindeutig zu unterscheiden. Das Rotations-Torsions-Spektrum Nitromethans wird für ein spezielles Szenario in Kapitel 6 detaillierter besprochen; für diese Diskussion sind jedoch einige Ergebnisse aus Kapitel 5 nötig.

Das hier beschriebene Vorgehen funktioniert für jedes Molekül, dessen Hamilton-Operator für die Rotations-Torsions-Bewegung durch Anwendung der HAM gefunden wurde. Verwendet man stattdessen die IAM, müssen einige Besonderheiten berücksichtigt werden, auf die im folgenden Paragraphen am Beispiel des Dibortetrafluorids eingegangen wird.

§3: Die Kernspinisomere Dibortetrafluorids Wie in der Literatur zur theoretischen Behandlung von Molekülen mit einem Torsionsfreiheitsgrad ausführlich beschrieben, gelingt es für Moleküle mit zwei identischen Rotoren mit einer Zähligkeit ≥ 2 , die kinetische Energie in der Form

$$\hat{H}^{\text{Rot-Tor}} = \frac{1}{2}\mu_{xx}\hat{J}_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}\hat{J}_y^2 + \frac{1}{2}\mu_{zz}\hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}\mu_{\rho\rho}\hat{J}_\rho^2 + E_0^{\text{El}}(\rho); \quad (4.66)$$

39) In Anlehnung an die Kernspinisomere des Methylfluorids, vergleiche zum Beispiel Nagels/Schuurma/Chapovsky/Hermans (1996).

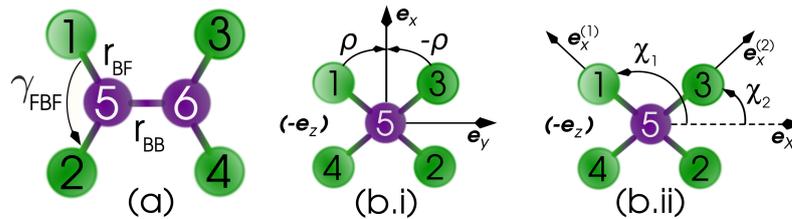


Abbildung 4.4

Definition der Referenzstruktur, der Bindungslängen und Bindungswinkel, beides Bild (a), sowie des Torsionswinkels ρ in IAM-Koordinaten, Bild (b.i), beziehungsweise in HAM-Koordinaten, Bild (b.ii), für Dibortetrafluorid B_2F_4 . Die Schreibweise $(-e_z)$ bedeutet, dass die molekülfeste e_z -Achse in die Papierebene hinein zeigt.

zu schreiben, sofern man die IAM verwendet.⁴⁰⁾ Die Elemente des μ -Tensors lassen sich für Dibortetrafluorid analog zu Nitromethan aus den Bindungslängen und Bindungswinkeln der Referenzstruktur berechnen. Die Referenzstruktur Dibortetrafluorids ist in Abbildung 4.4 (a) gezeigt; die Definition des internen Achsensystems in Abbildung 4.4 (b.i) zu sehen; die verwendeten Werte für Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.8 angegeben. Für zwei identische Rotoren, die sich gegeneinander drehen, ist das molekülfeste Achsensystem stets so gewählt, dass die e_x -Achse den dihedralen Winkel $\tilde{\rho} = \chi_1 - \chi_2$ halbiert. Die Winkel χ_1 und χ_2 entsprechen dabei dem Eulerwinkel χ für Rotor 1 und 2, siehe Abbildung 4.4 (b.ii). Warum die Winkel auf diese Weise gewählt werden und warum der dihedrale Winkel $\tilde{\rho}$ vom Torsionswinkel ρ unterschieden werden muss, bedarf einer gesonderten Diskussion, vergleiche Paragraph 4 dieses Abschnitts. In dem Koordinatensystem (b.ii) aus Abbildung 4.4 nehmen die Elemente des inversen Trägheitstensors die in Tabelle 4.8 gezeigte Form an.⁴¹⁾ Wie sich erkennen lässt, sind im Falle des B_2F_4 die Elemente μ_{xx} und μ_{yy} von der Torsionsvariable ρ abhängig, sodass die Rotations- und Torsionsbewegung nicht entkoppelt werden können, obwohl sich $\hat{H}^{\text{Kon-Rot}}$ in der Form Gleichung (4.66) schreiben lässt. Diese Problematik wird in Kapitel 8 noch von Bedeutung sein; hier soll nur die Bestimmung der Kernspinisomere besprochen werden, für die dieses Problem nicht relevant ist.

Um die Kernspinisomere Dibortetrafluorids zu finden, müssen die symmetrieerlaubten (Linearkombinationen der) Produkte aus den Funktionen Φ_{J,k_J,m_J,k_ρ} , vergleiche Gleichung (4.45), und Φ^{KS} mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe gefunden werden. Die MS-Gruppe von Dibortetrafluorid ist G_{16} .⁴²⁾ Auch diese Gruppe lässt sich mit Hilfe des im letzten Paragraphen eingeführten Formalismus systematisch konstruieren. Die Konstruktion der Torsionsuntergruppe gelingt wieder durch Verwendung von Gleichung (4.52); sie lautet

$$\mathfrak{T}[G_{16}] = \{(1), (12)\} \otimes \{(1), (34)\} = \{(1), (12), (34), (12)(34)\} . \quad (4.67)$$

Die Bedeutung der hier angegebenen Permutationen geht aus der in Abbildung 4.4 (a) gezeigten Nummerierung identischer Kerne hervor. Die Konstruktion der Fragmentgruppe muss für den Fall zweier identischer koaxialer Rotoren modifiziert werden. Sie schreibt sich für diesen Fall als das direkte Produkt

$$\mathfrak{S}[G^{\text{MS}}] = \mathfrak{S}_1 \otimes \mathfrak{S}_2 , \quad (4.68)$$

40) Die IAM wird für koaxiale Rotoren in Soldán (1996b) systematisch abgehandelt.

41) Die hier berechneten Elemente des inversen Trägheitstensors bestätigen die Ergebnisse von Merer/Watson (1973).

42) Die MS-Gruppe G_{16} wird unter anderem in Merer/Watson (1973), Soldán (1996b) und Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 5, Paragraph 6) besprochen. Sie findet auch Anwendung bei der Behandlung elektronisch angeregter Zustände des Ethens C_2H_4 , kürzlich zum Beispiel in der Arbeit Lasorne/Robb/Meyer/Gatti (2010).

Tabelle 4.8

Werte der Bindungslängen und -winkel für Dibortetrafluorid B_2F_4 , vergleiche Abbildung 4.4 (a), und die Werte für die von null verschiedenen Elemente des μ -Tensors bezogen auf das Achsensystem aus Abbildung 4.4 (b.i). 43)



$$\begin{aligned}
 r_{BB}[10^{-10}\text{m}] &= 1,730 & \frac{\hbar^2}{4}(\mu_{xx} + \mu_{yy}) &= \frac{\mathfrak{B}}{1 - \frac{\mathfrak{B}^2}{4\hbar^4\mu_{zz}^2} \cos^2(2\rho)} \\
 r_{BF}[10^{-10}\text{m}] &= 1,321 & \frac{\hbar^2}{4}(\mu_{xx} - \mu_{yy}) &= \frac{\mathfrak{B}^2 \cos(2\rho)}{2\hbar^2\mu_{zz} \left(1 - \frac{\mathfrak{B}^2}{4\hbar^4\mu_{zz}^2} \cos^2(2\rho)\right)} \\
 \gamma_{BFB}[\circ] &= 117,4 & \text{mit } \mathfrak{B}[10^{-24}] &= 2,706 \\
 & & \frac{\hbar^2}{2}\mu_{zz}[10^{-24}] &= 6,929 \\
 & & \frac{\hbar^2}{2}\mu_{\rho\rho}[10^{-24}] &= 6,929
 \end{aligned}$$

wobei die Gruppen \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{S}_2 jeweils Gruppen der Ordnung 2 sind. Sie werden generiert durch die Elemente

$$\mathfrak{h}_1 = (2n_1)(3(n_1 - 1)) \dots ((n_1 + 2)(n_1 + n_2))((n_1 + 3)(n_1 + n_2 - 1)) \dots (1)^* \quad (4.69a)$$

$$\mathfrak{h}_2 = (1(n_1 + 1))(2(n_1 + n_2)) \dots (n_1(n_1 + 2))((n_1 + n_2 + 1)(n_1 + n_2 + 2))(1)^* \quad (4.69b)$$

mit \mathfrak{h}_1 als Generator der Gruppe \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{h}_2 als Generator der Gruppe \mathfrak{S}_2 . Auch hier gilt: Die linke Zahl in einer Transposition muss stets kleiner sein als die rechte. Für Dibortetrafluorid ergibt sich mit $n_1 = n_2 = 2$

$$\mathfrak{h}_1 = (1)^* \quad (4.70a)$$

$$\mathfrak{h}_2 = (13)(24)(56)^*, \quad (4.70b)$$

sodass sich die Fragmentgruppe schreibt als

$$\mathfrak{S}[G_{16}] = \{(1), (13)(24)(56)^*\} \otimes \{(1), (1)^*\} \quad (4.71)$$

Die vollständige Gruppe erhält man wieder durch Berechnung des semi-direkten Produktes $\mathfrak{T}[G_{16}] \otimes \mathfrak{S}[G_{16}]$; das Ergebnis ist

$$\begin{aligned}
 G_{16} &= \{(1), (12), (34), (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56), (1423)(56), (1324)(56)\} \\
 &\otimes \{(1), (1)^*\} \\
 &= G_{MS}^{PU}[G_{16}] \otimes \{(1), (1)^*\} \quad (4.72)
 \end{aligned}$$

43) Zur Bestimmung der Rotationskonstanten wurde eigens eine Geometrieoptimierung auf Grundlage quantenchemischer Methoden durchgeführt. Für die Berechnung wurde das Quantenchemieprogramm GAUSSIAN (Frisch/Trucks/Schlegel/Scuseria/Robb/Cheeseman/Montgomery/Vreven/Kudin/Burant/Millam/Iyengar/Tomasi/Barone/Mennucci/Cossi/Scalmani/Rega/Petersson/Nakatsuji/Hada/Ehara/Toyota/Fukuda/Hasegawa/Ishida/Nakajima/Honda/Kitao/Nakai/Klene/Li/Knox/Hratchian/Cross/Bakken/Adamo/Jaramillo/Gomperts/Stratmann/Yazyev/Austin/Cammi/Pomelli/Ochterski/Ayala/Morokuma/Voth/Salvador/Dannenberg/Zakrzewski/Dapprich/Daniels/Strain/Farkas/Malick/Rabuck/Raghavachari/Foresman/Ortiz/Cui/Baboul/Clifford/Cioslowski/Stefanov/Liu/Liashenko/Piskorz/Komaromi/Martin/Fox/Keith/Al-Laham/Peng/Nanayakkara/Challacombe/Gill/Johnson/Chen/Wong/Gonzalez/Pople: 2004) benutzt; als Methode wurde ein *Coupled-Cluster* Ansatz vom Typ SD(T) unter Anwendung einer *aug-cc-pVTZ* Basis verwendet. Die Werte für Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen denen der planaren Struktur; es wurde angenommen, dass sie sich bei einer Torsion der beiden BF_2 -Gruppen nicht ändern.

Tabelle 4.9

Transformationsverhalten der Winkel θ , ϕ , χ_1 , χ_2 , χ und ρ unter den Generatoren der Gruppen $\tilde{D}_{2d}(M)$ und $\tilde{D}_{2d}(EM)$ bei Verwendung der Typ I^r -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition). Es ist $\chi = 1/2(\chi_1 + \chi_2)$ und $\rho = 1/2(\chi_2 - \chi_1)$.

	(1)	(14)(23)(56)	(1423)(56)	(1)'
θ		$\pi - \theta$	$\pi - \theta$	θ
ϕ		$\phi + \pi$	$\phi + \pi$	ϕ
χ_1		$\pi - \chi_2$	$\pi - \chi_2$	χ_1
χ_2		$\pi - \chi_1$	$-\chi_1$	χ_2
χ		$\pi - \chi$	$-\chi + \pi/2$	$\chi + \pi$
ρ		ρ	$\rho - \pi/2$	$\rho + \pi$
$\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$		$\mathcal{R}_{\pi/2}^\pi$	$\mathcal{R}_{3\pi/4}^\pi$	\mathcal{R}_z^π

Hier lässt sich erkennen, dass die Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ im Falle von B_2F_4 nicht identisch zur Torsionsgruppe ist; letztere ist lediglich eine Untergruppe von $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}[G_{16}]$. Dies gilt allgemein: Da die Fragmentgruppe stets eine Gruppe der Ordnung 4 ist, muss sie neben der Identität genau eine weitere Permutation enthalten, sodass die Torsionsgruppe des Moleküls nur einen Teil aller ausführbaren Permutationen enthält. Wie sich zeigen lässt, ist die Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ isomorph zur MS-Gruppe $D_{2d}(M)$. Eine mögliche Präsentation letzterer ist

$$\tilde{D}_{2d}(M) = \left\langle (1423)(56), (14)(23)(56) \mid ((1423)(56))^4 = ((14)(23)(56))^2 = (1) \right\rangle. \quad (4.73)$$

Ihre Charaktertafel ist in Tabelle 4.3 (a) gezeigt, wenn man dort jede Permutationsinversion \mathcal{P}^* durch die ihr entsprechende Permutation \mathcal{P} ersetzt. Zur Bestimmung der Kernspinisomere Dibortetrafluorids gilt es nun das Gleiche zu finden wie für Nitromethan: die Produkte $\Phi^{\text{Rot-Tor}}$, Φ^{KS} , deren Symmetrie im Einklang mit dem Symmetrisierungspostulat steht.

Dibortetrafluorid besteht in der hier betrachteten Isotopenzusammensetzung ausschließlich aus fermionischen Kernen – jeder Fluorkern trägt den Spin $\mathcal{I}_{19\text{F}} = 1/2$, jedes Nuklid des Bors den Kernspin $\mathcal{I}_{11\text{B}} = 3/2$, vergleiche Tabelle 1.1. Laut den Forderungen des Symmetrisierungspostulats, vergleiche Abschnitt 1 dieses Kapitels, muss jeder molekulare Zustand unter den Permutationen (1), (12)(34), (1423)(56), (1324)(56) aus Gleichung (4.72) das Vorzeichen behalten beziehungsweise unter den Permutationen (12), (34), (13)(24)(56), (14)(23)(56) das Vorzeichen wechseln; er muss nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{Sym}} = A_2 \quad (4.74)$$

transformieren.

Die Bestimmung der Darstellung $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ in der Basis der Funktionen Φ_{J,k_J,m_J,k_ρ} ist möglich, sobald man das Transformationsverhalten dieser Funktionen beziehungsweise der vier Winkel θ , ϕ , χ und ρ unter den Operationen der Gruppe $\tilde{D}_{2d}(M)$ kennt. Um dieses Verhalten zu bestimmen, findet man in der Literatur zur Spektroskopie solcher Moleküle folgendes Vorgehen: Man bestimmt zunächst das Transformationsverhalten der Koordinaten θ , ϕ , χ_1 und χ_2 , wobei χ_1 und χ_2 den Euler'schen Winkeln χ des Fragments 1 beziehungsweise 2 entsprechen, vergleiche Abbildung 4.4 (b.ii). Das Verhalten dieser Koordinaten unter den Generatoren der Gruppe $\tilde{D}_{2d}(M)$ ist in Tabelle 4.9 gezeigt. Definiert man anschließend

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2) \quad (4.75a)$$

Tabelle 4.10

Ergebnis der Analyse der Darstellung $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ in der Basis der Funktionen aus Gleichung (4.45). Es ist $K_J = |k_J|$ und $K_\rho = |k_\rho|$.⁴⁶⁾

$\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$	K_J	K_ρ
A ₁	0 ($J \bmod 2 = 0$)	mod 2 = 0
	mod 4 = 0 ($\neq 0$)	mod 2 = 0
	mod 4 = 2	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
A ₂	0 ($J \bmod 2 \neq 0$)	mod 2 = 0
	mod 4 = 0 ($\neq 0$)	mod 2 = 0
	mod 4 = 2	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
B ₁	0 ($J \bmod 2 = 0$)	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
	mod 4 = 0 ($\neq 0$)	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
	mod 4 = 2	mod 2 = 0
B ₂	0 ($J \bmod 2 \neq 0$)	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
	mod 4 = 0 ($\neq 0$)	mod 2 = 0 ($\neq 0$)
	mod 4 = 2	mod 2 = 0
E	mod 2 \neq 0	mod 2 \neq 0

$$\rho = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_1), \quad (4.75b)$$

so ergibt sich das ebenfalls in Tabelle 4.9 gezeigte Transformationsverhalten des Rotationswinkels χ und des Torsionswinkels ρ , mit dessen Hilfe sich die Symmetrie der Funktionen Φ_{J,k_J,m_J,k_ρ} analysieren lässt.⁴⁴⁾ Das Ergebnis dieser Analyse ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst.⁴⁵⁾

Die Kernspinzustände Dibortetrafluorids lassen sich analog zu dem in Abschnitt 2, Paragraph 3 besprochenen Vorgehen bestimmen. Da jeder Fluorkern den Spin $\mathcal{I}_{19\text{F}} = 1/2$ und jeder Kern des Bors den Kernspin $\mathcal{I}_{11\text{B}} = 3/2$ trägt, gibt es insgesamt $(2 \cdot 3/2 + 1)^2 \cdot (2 \cdot 1/2 + 1)^4 = 256$ Kernspinzustände. Sie transformieren in der Gruppe $\tilde{D}_{2h}(M)$ nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{KS}} = 78 \cdot A_1 \oplus 6 \cdot A_2 \oplus 10 \cdot B_1 \oplus 66 \cdot B_2 \oplus 48 \cdot E. \quad (4.76)$$

Im nächsten Schritt müssen diese Kernspinzustände mit den Rotations-Torsions-Zuständen derart kombiniert werden, dass die Produkte aus beiden nach der Darstellung A₂ transformieren, vergleiche Gleichung (4.74).

Die symmetriegerechten Kombinationen aus $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ und Γ^{KS} sind in Tabelle 4.11 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass Dibortetrafluorid in Form von fünf Kernspinisomeren existiert. Wie auch schon bei Nitromethan lassen sich unterschiedliche Kernspinisomere nur anhand ihrer Rotations-Torsions-Zustände eindeutig identifizieren. Darüber hinaus fällt bei genauerer Betrachtung von Tabelle 4.10 auf, dass es Paare der Quantenzahlen K_J und K_ρ gibt, die zu mehreren Kernspinisomeren gehören. Das heißt jedoch nicht notwendigerweise, dass sich die-

44) Ausführlich diskutiert dieses Vorgehen zum Beispiel Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 4 bis 6).

45) Die dort gezeigten Ergebnisse lassen sich unter Berücksichtigung der Diskussion aus Paragraph 4 dieses Abschnitts aus den Resultaten von Merer/Watson (1973) ableiten.

46) Die Modulo-Funktion mod gibt an, wie groß der Rest ist, der bei der Division zweier ganzer Zahlen a, b übrig bleibt. So heißt $K_J \bmod 4 = 0$, dass K_J durch vier teilbar ist.

Tabelle 4.11

Symmetrieerlaubte Kombinationen aus Rotations-, Torsions- und Kernspinwellenfunktionen für Dibortetrafluorid.

Γ^{KS}	$\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$	$g^{\text{St.G.}}$
A ₁	A ₂	78
A ₂	A ₁	6
B ₁	B ₂	10
B ₂	B ₁	66
E	E	48 ^(a)

^(a) Man beachte, dass für das direkte Produkt

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

gilt, das heißt, von den vier Zuständen, die Basis zur Darstellung $E \otimes E$ sind, transformiert nur einer nach A₂.

se Kernspinisomere energetisch nicht unterscheiden lassen: Wie in Tabelle 4.10 auch deutlich wird, stimmen keine zwei Kernspinisomere in *allen* Basisfunktionen überein. Das Spektrum Dibortetrafluorids wird in Kapitel 8 genauer diskutiert; auch dafür sind Ergebnisse aus Kapitel 5 notwendig.

Die Bestimmung der Kernspinisomere Dibortetrafluorids ist an dieser Stelle beendet; die symmetrieerlaubten Kombinationen aus Rotations-Torsions- und Kernspinfunktionen wurden erfolgreich identifiziert. Das Vorgehen wurde im Vergleich zu Nitromethan, siehe Paragraph 2 dieses Abschnitts, jedoch etwas modifiziert: Die Symmetrien der Rotations-Torsionszustände wurden hier direkt bestimmt. Nicht ohne Grund: Möchte man die Rotations- und die Torsionsfunktionen getrennt nach den Darstellungen der MS-Gruppe klassifizieren, so stellt man fest, dass dies für ungerade Werte der Quantenzahlen K_J und K_ρ nicht möglich ist. Zwar ist dieses Problem für die Ergebnisse aus Kapitel 6 und 8 nicht relevant – dort wird entweder die HAM verwendet (Kapitel 6), bei der dieses Problem nicht auftritt, oder es besteht kein Interesse daran, die Rotationsdynamik und die Torsionsdynamik der Moleküle separat zu untersuchen. Studiert man die Literatur zur Symmetrie nicht-starrer coaxialer Rotoren, ist es jedoch kaum möglich, *nicht* mit diesem Problem konfrontiert zu werden. Darüber hinaus ist dieses Problem von der Gemeinschaft der Quantendynamiker noch nicht aufgegriffen worden, obwohl die Wellenpaketdynamik coaxialer Rotoren seit Längerem intensiv erforscht wird.⁴⁷⁾ Diese Lücke ein Stück zu schließen und Anhaltspunkte für etwaige Folgearbeiten zu liefern, ist Ziel des folgenden Paragraphen.

§4: Kernspinisomere und EMS-Gruppen Die ungewöhnlichen Symmetrieeigenschaften von Molekülen mit einem Torsionsfreiheitsgrad wurden bereits 1964 von Hougen für die Beispiele Ethan und Dimethylacetylen publik gemacht.⁴⁸⁾ Das Problem, das sich für diese Moleküle ergibt, ist das gleiche wie für Dibortetrafluorid: Verwendet man die IAM zur Bestimmung des Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$, so lassen sich weder die Rotations- noch die

47) Vergleiche dazu zum Beispiel Al-Jabour (2011); Alfalah/Kinzel/González-Vásquez/González (2010); Assmann/Sanz Sanz/Pérez-Hernández/Worth/González (2010); Belz (2011); Bredtmann (2009); Bychkov/Grishanin/Zadkov/Takahashi (2002); Deeb/Leibschner/Manz/Muellern/Seideman (2007); Floß (2009); Fujimura/González/Kröner/Manz/Mehdaoui/Schmidt (2004); Grohmann/Deeb/Leibschner (2007); Hoki/Kröner/Manz (2001); Zhdanov/Zadkov (2010).

48) Die Aufarbeitung der Geschichte der Symmetrie zweier coaxialer Rotoren ist in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 4) zu finden. Die erste Hälfte des vorliegenden Paragraphen stützt sich im Wesentlichen auf die dort nachzulesende Argumentation.

Torsionseigenfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe klassifizieren. Hougen erkannte, dass die Ursache dieses Problems auf das Transformationsverhalten der Rotations- und Torsionswinkel χ und ρ zurückzuführen ist – sie sind »doppelwertig«⁴⁹⁾. Um dies zu verstehen, ist es hilfreich, zunächst das Transformationsverhalten der Winkel χ_1 und χ_2 zu diskutieren. Ihre Definition ist für Dibortetrafluorid in Abbildung 4.4 (b.ii) gezeigt; sie legen jeweils den Euler'schen Winkel χ für Rotor 1 und Rotor 2 fest. Wendet man auf diese Koordinaten die Operation (12) zweimal an, so erhält man

$$(12)(12)\chi_1 = \chi_1 \quad (4.77a)$$

$$(12)(12)\chi_2 = \chi_2 \quad (4.77b)$$

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Operationen der MS-Gruppe: die zweifache Anwendung der Operation (12) muss die Identität (1) ergeben. Die Verwendung der Koordinaten χ_1 und χ_2 ist jedoch nicht sinnvoll, möchte man die Torsionen und die Rotationen von B_2F_4 separat untersuchen. Für diesen Zweck ist es notwendig, die Winkel χ und ρ einzuführen, vergleiche Gleichung (4.75). Warum die Winkel auf diese Weise definiert werden *müssen*, wird am Ende dieses Paragraphen diskutiert. Mit Hilfe von Tabelle 4.9 lässt sich nun zeigen, dass

$$(12)(12)\chi = \chi + \pi \quad (4.78a)$$

$$(12)(12)\rho = \rho - \pi ; \quad (4.78b)$$

die Ausführung von (12)(12) überführt die Winkel χ und ρ nicht in sich selbst, obwohl dies laut (12)(12) = (1) der Fall sein sollte. Um diesen Widerspruch aufzulösen, war es die Idee Hougens, ein neues Element (1)' zu definieren, das auf die Winkel χ und ρ die Wirkung

$$(1)'\chi = \chi + \pi \quad (4.79a)$$

$$(1)'\rho = \rho + \pi \quad (4.79b)$$

hat, alle übrigen Koordinaten des Moleküls aber unverändert lässt. Fügt man dieses neue Element zu den Generatoren der MS-Gruppe hinzu, erhält man einen Satz von Operationen, mit Hilfe derer sich die erweiterte MS-Gruppe, die EMS-Gruppe des Moleküls konstruieren lässt.⁵⁰⁾ EMS-Gruppen werden im Allgemeinen mit $G_n(EM)$ bezeichnet, wobei n der Ordnung der MS-Gruppe entspricht. Für Dibortetrafluorid B_2F_4 ist dies die Gruppe $G_{16}(EM)$.⁵¹⁾ Da das Element (1)' hier die Ordnung zwei hat, bezeichnet man sie auch als Doppelgruppe. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Rotations- und Torsionszustände des Dibortetrafluorids getrennt zu klassifizieren.

Zur Identifikation der Symmetrien separater Torsions- oder Rotationszustände der einzelnen Kernspinisomere Dibortetrafluorids muss statt der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe die Untergruppe der EMS-Gruppe verwendet werden, die alle Permutationen \mathcal{P} enthält und alle Operationen, die sich als $\hat{\mathcal{P}}(1)' \equiv \hat{\mathcal{P}}'$ schreiben. Diese Untergruppe wird hier mit G'_{16} bezeichnet. Sie schreibt sich als

$$G'_{16} = \tilde{D}_{2d}(M) \otimes \{(1), (1)'\} \quad (4.80)$$

Ihre Charaktertafel ist in Tabelle 4.12 zu sehen. Für die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe ergeben sich neben den »einwertigen« Darstellungen Γ^e neue, sogenannte »doppelwertige«

49) Dies gilt, wenn beide Rotoren identisch sind. Für zwei nicht-identische Rotoren spricht man von »Mehrwertigkeit«.

50) Die systematische Konstruktion von EMS-Gruppen für zwei koaxiale Rotoren mit beliebiger Zähligkeit behandelt Hougen/DeKoven (1983) und Soldán (1996a).

51) Ihre Eigenschaften werden zum Beispiel in Merer/Watson (1973) besprochen.

Tabelle 4.12

Die Charaktertafel der Gruppe G'_{16} zusammen mit den äquivalenten Rotationen bei Verwendung der Typ I^r -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition) und dem Transformationsverhalten der Winkel χ und ρ . Die Wirkung der Operationen dieser Gruppe lassen sich anhand von Tabelle 4.9 bestätigen. Die Abkürzungen sind $w_1 = (1423)(56)$, $w_2 = (14)(23)(56)$; die hochgestellten Indizes bedeuten e wie »einwertig« und d wie »doppeltwertig«.

$G'_{16}(M)$	(1)	w_3	w_1^2	$w_1^2 w_3$	w_2	$w_2 w_3$	w_1	$w_1 w_3$	$w_1 w_2$	$w_1 w_2 w_3$
\mathfrak{d}_K	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
$\hat{O}^{\text{Rot}}(I^r)$	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}_z^π	\mathcal{R}^0	\mathcal{R}_0^π	$\mathcal{R}_{\pi/2}^\pi$	$\mathcal{R}_{3\pi/4}^\pi$	$\mathcal{R}_{\pi/4}^\pi$	$\mathcal{R}_z^{\pi/2}$	$\mathcal{R}_z^{3\pi/2}$
χ	χ	$\chi + \pi$	$\chi + \pi$	χ	$-\chi$	$\pi - \chi$	$-\pi/2 - \chi$	$\pi/2 - \chi$	$\chi + \pi/2$	$\chi - \pi/2$
ρ	ρ	$\rho + \pi$	ρ	$\rho + \pi$	ρ	$\rho + \pi$	$\rho - \pi/2$	$\rho + \pi/2$	$\rho + \pi/2$	$\rho - \pi/2$
A_1^e	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2^e	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_1^e	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_2^e	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
E^e	2	2	-2	-2	0	0	0	0	0	0
A_1^d	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
A_2^d	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_1^d	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_2^d	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
E^d	2	-2	-2	2	0	0	0	0	0	0

Darstellungen Γ^d . Beide Typen von Darstellungen unterscheiden sich durch die Bedingungen

$$\zeta^{\Gamma^e}[\hat{\mathcal{P}}'] = \zeta^{\Gamma^e}[\hat{\mathcal{P}}] \quad (4.81a)$$

$$\zeta^{\Gamma^d}[\hat{\mathcal{P}}'] = -\zeta^{\Gamma^d}[\hat{\mathcal{P}}]. \quad (4.81b)$$

Mit Hilfe dieser nunmehr zehn irreduziblen Darstellungen lassen sich die Funktionen Φ_{J,k_j,m_j} und Φ_{k_ρ} für alle Quantenzahlen k_j und k_ρ separat klassifizieren. Nach Bestimmung des Transformationsverhaltens der Winkel χ und ρ unter den Operationen der Gruppe G'_{16} funktioniert dies analog zu dem bereits besprochenen Vorgehen zur Bestimmung der Symmetrien von Rotations- beziehungsweise Torsionseigenzuständen. Man findet dann zum Beispiel

$$\Phi_{J,k_j,m_j} \sim E^d \quad \text{falls } k_j \text{ ungerade} \quad (4.82a)$$

$$\Phi_{k_\rho} \sim A_1^d \oplus B_1^d \quad \text{falls } k_\rho \text{ ungerade,} \quad (4.82b)$$

das heißt, für ungerade Quantenzahlen k_j und k_ρ transformieren die Funktionen Φ_{J,k_j,m_j} und Φ_{k_ρ} nach »doppeltwertigen« Darstellungen.⁵²⁾ Das Produkt aus beiden Funktionen transformiert jedoch nach E^e , einer »einwertigen« Darstellung – im Einklang mit der Analyse der Produktfunktionen aus Paragraph 3 dieses Abschnitts. Da sowohl die Kernspinwellenfunktionen Φ^{KS} als auch die Gesamtwellenfunktion Φ^{Mol} unter der neu eingeführten Operation (1)' invariant bleiben, gilt im vorliegenden Fall: Transformiert eine dieser Funktionen in $\tilde{D}_{2d}(M)$ nach der Darstellung Γ_α , so muss sie in G'_{16} nach der Darstellung Γ_α^e transformieren. Im Allgemeinen muss das Verfahren der inversen Korrelation verwendet werden, um die Symmetrien der Kernspinzustände Φ^{KS} beziehungsweise der molekularen Zustände Φ^{Mol} in der erweiterten MS-Gruppe zu finden.

52) In der Arbeit von Merer/Watson (1973) findet man eine ausführliche Analyse der Rotations-Torsions-Funktionen mit Hilfe der Gruppe $G_{16}(\text{EM})$.

In der Literatur zur theoretischen Spektroskopie wurde die Problematik der »Doppelwertigkeit« der Winkel χ und ρ bereits ausführlich beschrieben, siehe oben. Bei der Beschreibung der Quantendynamik coaxialer Rotoren fand dieser Aspekt hingegen noch keine Beachtung. Dies ist sicher auch auf die unterschiedlichen Zielstellungen beider Disziplinen zurückzuführen: Während das Ziel der theoretischen Spektroskopie eine möglichst genaue Beschreibung des Rotations-Torsions-Spektrums mit all seinen erlaubten und nicht-erlaubten Übergängen ist, verfolgt die Quantendynamik oft die Absicht, zeitlich sehr begrenzte Abläufe zu charakterisieren. Ein genaues Verständnis der Auswahlregeln eines Rotations-Torsions-Spektrums erfordert jedoch eine separate Klassifikation der Rotations-Torsions-Zustände, die, wie gezeigt, ohne Verwendung der EMS-Gruppe nicht möglich ist. Darüber hinaus müssen für ein hochaufgelöstes Spektrum die Rotations-Kontorsions-Energien sehr genau bestimmt werden. Dies ist jedoch numerisch sehr aufwendig; die Verwendung von Symmetrien kann hier zu sehr starken Vereinfachungen führen. Bei der theoretischen Beschreibung der Quantendynamik von Rotations-Torsions-Bewegungen ist hingegen eine sehr genaue Kenntnis der Eigenenergien des Hamilton-Operators häufig nicht nötig. Wie in Kapitel 2 mehrfach hervorgehoben wurde, ist die erforderliche Genauigkeit durch die Dauer des untersuchten Prozesses bestimmt. Diese Überlegung macht die Bemühungen plausibel, die Quantendynamik von Molekülen mit möglichst einfachen, aber effizienten Modellen zu charakterisieren. Da die Berücksichtigung von Symmetrien bei der Berechnung der Eigenfunktionen für diese Modelle *technisch* nicht zwingend notwendig ist, sondern nur bei speziellen Fragestellungen wie denen dieser Arbeit relevant wird, fanden sie bei dem Großteil der Untersuchungen zur Quantendynamik von Rotations-Torsions-Bewegungen bislang keine Beachtung.

Für die Beschreibung der Rotations-Torsions-Dynamik coaxialer Rotoren hat sich ein zweidimensionales Modell durchgesetzt, das in Kapitel 8 dieser Arbeit zur Anwendung kommt.⁵³⁾ Eine Annahme dieses Modells ist, dass die Moleküle entlang ihrer Hauptträgheitsachse zum kleinsten Trägheitsmoment e_a bereits perfekt ausgerichtet wurden (wie dies funktionieren kann, erklärt Kapitel 5, Abschnitt 4), sodass e_a parallel (oder anti-parallel) zur raumfesten e_z -Achse ist. Die verbleibenden zwei Freiheitsgrade der Rotations-Torsions-Bewegung entsprechen dann genau den Winkeln χ_1 und χ_2 beziehungsweise χ und ρ (beziehungsweise $\tilde{\rho}$). Der Hamilton-Operator für dieses Modell schreibt sich in den Koordinaten χ_1 und χ_2 als

$$\hat{H}^{\text{RT-2D}} = \frac{1}{2} \mu_{zz}^{(1)} \hat{j}_{\chi_1}^2 + \frac{1}{2} \mu_{zz}^{(2)} \hat{j}_{\chi_2}^2 + E_0^{\text{El}}(\chi_1 - \chi_2), \quad (4.83)$$

wobei $\mu_{zz}^{(1)} = 1/I_{zz}^{(1)}$ und $\mu_{zz}^{(2)} = 1/I_{zz}^{(2)}$ die inversen Trägheitsmomente von Rotor 1 beziehungsweise 2 bezogen auf die Hauptträgheitsachse, entlang derer die Moleküle ausgerichtet wurden, definieren. Da das Potential von der Differenz der beiden Winkel χ_1 und χ_2 abhängt, ist es üblich, diese Differenz als Torsionswinkel festzulegen, das heißt

$$\tilde{\rho} = \chi_1 - \chi_2. \quad (4.84)$$

Der verbleibende Freiheitsgrad χ wird hingegen als

$$\chi = \frac{I_{zz}^{(1)}}{I_{zz}^{(1)} + I_{zz}^{(2)}} \chi_1 + \frac{I_{zz}^{(2)}}{I_{zz}^{(1)} + I_{zz}^{(2)}} \chi_2 \quad (4.85)$$

definiert. Schreibt man den Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$ in diesen neuen Koordinaten, so erhält man

$$\hat{H}^{\text{RT-2D}} = \frac{1}{2I_{\text{ges}}} \hat{j}_{\chi}^2 + \frac{1}{2I_{\text{red}}} \hat{j}_{\tilde{\rho}}^2 + E_0^{\text{El}}(\tilde{\rho}) \quad (4.86)$$

53) Ausführlich beschrieben ist das Modell zum Beispiel in Hoki/Kröner/Manz (2001).

mit

$$I_{\text{ges}} = I_{zz}^{(1)} + I_{zz}^{(2)} \quad \text{»Gesamtr agheitsmoment«} \quad (4.87a)$$

$$I_{\text{red}} = \frac{I_{zz}^{(1)} \cdot I_{zz}^{(2)}}{I_{zz}^{(1)} + I_{zz}^{(2)}} \quad \text{»reduziertes Trägheitsmoment«} . \quad (4.87b)$$

Dieses Vorgehen ist eng verwandt mit der bereits diskutierten Internen-Achsen-Methode. Auch bei Anwendung dieser Strategie erhält man die Definition Gleichung (4.85) für den Euler'schen Winkel χ .⁵⁴⁾ Bildet man den Grenzwert $\mu_{xx} \rightarrow 0$, $\mu_{yy} \rightarrow 0$ in Gleichung (4.66) und beachtet, dass $I_{zz}^{(1)} = I_{zz}^{(2)}$, sodass $\mu_{zz} = 1/I_{\text{ges}}$ und durch die unterschiedliche Definition des Torsionswinkels $\hat{J}_{\tilde{\rho}}^2 = 4\hat{J}_{\tilde{\rho}}^2$ und $4\mu_{\rho\rho} = 1/I_{\text{red}}$ ist, so zeigt man die Äquivalenz der Gleichung (4.66) und Gleichung (4.86) für ein perfekt ausgerichtetes Dibortetrafluorid.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Vorgehensweisen ist also die Definition des Torsionswinkels. Wie bereits im letzten Paragraphen hervorgehoben wurde, *müssen* die Winkel χ und ρ wie in Gleichung (4.75) definiert werden. Dafür sprechen mehrere Gründe. Einer ist, dass bei der Verwendung der Koordinaten χ und $\tilde{\rho}$ das Problem der »Doppelwertigkeit« des Winkels χ nicht mehr durch die Einführung einer EMS-Gruppe gelöst werden kann. Da der Winkel $\tilde{\rho}$ nicht »doppelwertig« ist, transformieren die Torsionseigenfunktionen $\Phi_{k_{\tilde{\rho}}}$ für alle Quantenzahlen $k_{\tilde{\rho}}$ nach einer »einwertigen« Darstellung der EMS-Gruppe. Das hat zur Konsequenz, dass für ungerade Quantenzahlen k_J neben den Rotationsfunktionen Φ_{J,k_J,m_J} auch das Produkt $\Phi_{J,k_J,m_J} \Phi_{k_{\tilde{\rho}}}$ nach einer »doppelwertigen« Darstellung transformiert. Ein Widerspruch – verwendet man statt der Winkel χ und $\tilde{\rho}$ die Winkel χ_1 und χ_2 , transformiert jede Rotations-Torsions-Funktion nach einer »einwertigen« Darstellung. Das zweite Argument betrifft das Spektrum des Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$. Wie in Details 4.2 für den Fall $E_0^{\text{El}}(\chi_1 - \chi_2) = 0$ gezeigt wird, hat bei der Wahl der Koordinaten χ_1 und χ_2 der Hamilton-Operator andere Eigenwerte als bei der Verwendung der Koordinaten χ und $\tilde{\rho}$, sodass die Rotations-Torsions-Energien des Moleküls je nach gewähltem Koordinatensystem unterschiedlich sind. Auch das ist ein Widerspruch: Energien müssen unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems sein. Wählt man statt χ und $\tilde{\rho}$ jedoch die Koordinaten χ und ρ , so treten keine Widersprüche auf.

Wie erwähnt, blieb dieses Dilemma in den Untersuchungen zur Wellenpaketdynamik von Rotations-Torsions-Bewegungen bislang unberücksichtigt. Es ist schwierig abzuschätzen, welche Konsequenzen sich aus den hier angestellten Überlegungen ergeben – vielleicht gibt es auch keine. Ziel ist hier auch nicht, eine Lösung anzubieten – wie im vorangegangenen Paragraphen erläutert, spielen diese Überlegungen für die Ergebnisse dieser Arbeit keine Rolle. Es sollte lediglich auf diesen Widerspruch mit der Hoffnung hingewiesen werden, dass er in Zukunft genauer untersucht wird.

Die Kernspinisomere nicht-starrer Moleküle lassen sich auch bei tiefen Temperaturen nicht mehr allein anhand ihrer Rotationsspektren identifizieren; im Allgemeinen sind unterschiedliche Kernspinisomere durch unterschiedliche Rotations-Torsions-Zustände bestimmt. Kennt man das Transformationsverhalten der Rotations-Kontorsionsvariablen ist das Verfahren ihrer Bestimmung analog dem eines starren Moleküls. Jedoch ist die Bedeutung dieser vier Koordinaten θ , ϕ , χ , ρ bei nicht-starren Molekülen mit einer ausführbaren Torsion nicht eindeutig, sondern je nach Wahl der Methode zur Bestimmung des Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Kon}}$ unterschiedlich. Wird die Interne-Achsen-Methode verwendet, lassen sich die Eigenfunktionen für Rotationen beziehungsweise Torsionen nicht separat nach den Darstellungen der MS-Gruppe klassifizieren; die Verwendung einer EMS-Gruppe ist

54) Beschrieben zum Beispiel in Sold an (1996b).

Details 4.2

Zur Berechnung des Spektrums von $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$ in den Koordinaten χ_1 und χ_2 , χ und $\bar{\rho}$ beziehungsweise χ und ρ .

Nimmt man an, dass für das Potential $E_0^{\text{El}}(\chi_1 - \chi_2) = 0$ gilt, so sind die Eigenwerte E_{k_1, k_2} und Eigenfunktionen Φ_{k_1, k_2} des Hamilton-Operators aus Gleichung (4.83) gegeben durch

$$E_{k_1, k_2} = E_{k_1} + E_{k_2} = \frac{\hbar^2}{2I} (k_1^2 + k_2^2) \quad (4.88a)$$

$$\Phi_{k_1, k_2}(\chi_1, \chi_2) = \Phi_{k_1}(\chi_1)\Phi_{k_2}(\chi_2) = \frac{1}{2\pi} \exp(ik_1\chi_1) \exp(ik_2\chi_2), \quad (4.88b)$$

wobei $I \equiv I_{zz}^{(1)} = I_{zz}^{(2)}$ und k_1 und k_2 ganze Zahlen sind. Letzteres folgt aus der Forderung, dass die Funktionen Φ_{k_i} die Bedingung $\Phi_{k_i}(\chi_i) = \Phi_{k_i}(\chi_i + 2\pi)$ mit $i = 1, 2$ erfüllen müssen. Die Eigenwerte $E_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}}$ und Eigenfunktionen $\Phi_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}}$ des Hamilton-Operators aus Gleichung (4.86) hingegen sind:

$$E_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}} = E_{k_\chi} + E_{k_{\bar{\rho}}} = \frac{\hbar^2}{4I} (k_\chi^2 + k_{\bar{\rho}}^2) \quad (4.89a)$$

$$\Phi_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}}(\chi, \bar{\rho}) = \Phi_{k_\chi}(\chi)\Phi_{k_{\bar{\rho}}}(\bar{\rho}) = \frac{1}{2\pi} \exp(ik_\chi\chi) \exp(ik_{\bar{\rho}}\bar{\rho}), \quad (4.89b)$$

und es wird stets davon ausgegangen, dass k_χ und $k_{\bar{\rho}}$ ganz und *unabhängig* voneinander sind. Wie sich durch Einsetzen einiger Wertepaare von Quantenzahlen für k_1 und k_2 in Gleichung (4.88) beziehungsweise von k_χ und $k_{\bar{\rho}}$ in Gleichung (4.89) bestätigen lässt, sind die Eigenwerte E_{k_1, k_2} und $E_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}}$ in beiden Koordinatensystemen unterschiedlich – ein Widerspruch. Die Ursache hierfür ist folgende: Zwischen den Winkeln χ_1 , χ_2 und χ , $\bar{\rho}$ besteht die Beziehung

$$\left. \begin{array}{l} \chi = (\chi_1 + \chi_2)/2 \\ \bar{\rho} = \chi_1 - \chi_2 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \chi_1 = \chi + \bar{\rho}/2 \\ \chi_2 = \chi - \bar{\rho}/2 \end{array} \right. \quad (4.90)$$

Setzt man die rechte Beziehung in Gleichung (4.88b) ein, erhält man nach einigen Umformungen

$$\Phi_{k_\chi, k_{\bar{\rho}}} = \frac{1}{2\pi} \exp(i(k_1 + k_2)\chi) \exp(i((k_1 - k_2)/2)\bar{\rho}). \quad (4.91)$$

Damit $\Phi_{k_\chi}(\chi + 2\pi) = \Phi_{k_\chi}(\chi)$ und $\Phi_{k_{\bar{\rho}}}(\bar{\rho} + 2\pi) = \Phi_{k_{\bar{\rho}}}(\bar{\rho})$ müssen $k_\chi = (k_1 + k_2)$ und $k_{\bar{\rho}} = (k_1 - k_2)/2$ ganze Zahlen sein; für $k_{\bar{\rho}}$ lässt sich dies für $k_1 - k_2$ ungerade nicht erfüllen, das heißt, diese Fälle müssen ausgeschlossen werden. Bei Verwendung der Koordinaten χ und ρ tritt dieses Problem indes nicht auf. Hier gilt

$$\left. \begin{array}{l} \chi = (\chi_1 + \chi_2)/2 \\ \rho = (\chi_1 - \chi_2)/2 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \chi_1 = \chi + \rho \\ \chi_2 = \chi - \rho \end{array} \right. \quad (4.92)$$

sodass

$$\Phi_{k_\chi, k_\rho} = \frac{1}{2\pi} \exp(i(k_1 + k_2)\chi) \exp(i(k_1 - k_2)\rho); \quad (4.93)$$

die Bedingungen $\Phi_{k_\chi}(\chi + 2\pi) = \Phi_{k_\chi}(\chi)$ und $\Phi_{k_\rho}(\rho + 2\pi) = \Phi_{k_\rho}(\rho)$ stehen im Einklang mit allen möglichen Werten für k_1 und k_2 . Das bedeutet auch, dass

$$E_{k_\chi, k_\rho} = E_{k_\chi} + E_{k_\rho} = \frac{\hbar^2}{4I} (k_\chi^2 + k_\rho^2) \quad (4.94a)$$

$$\Phi_{k_\chi, k_\rho}(\chi, \rho) = \Phi_{k_\chi}(\chi)\Phi_{k_\rho}(\rho) = \frac{1}{2\pi} \exp(ik_\chi\chi) \exp(ik_\rho\rho), \quad (4.94b)$$

mit den Bedingungen $k_\chi = k_1 + k_2$ und $k_\rho = k_1 - k_2$ die korrekte Alternative zu Gleichung (4.88) ist, wie sich durch Einsetzen einiger Paare k_χ und k_ρ bestätigen lässt.

notwendig. Ob dies auch Auswirkungen auf die Identifikation der Energiezustände der einzelnen Kernspinisomere hat, hängt von der Art der Untersuchung ab.

Folgt man den bisher besprochenen Vorgehensweisen zur Bestimmung der Kernspinisomere starrer und nicht-starrer Moleküle, so lassen sich die in den Kapiteln 6 bis 8 vorgestellten Ergebnisse verstehen. Zum Abschluss dieses Kapitels sollen noch zwei bislang nicht begründete Annahmen etwas genauer diskutiert werden: Auf der einen Seite wird das hier vorgestellte Verfahren mit den in der Literatur bekannten Prozeduren zur Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats verglichen und einige wesentliche Probleme dieser Verfahren herausgearbeitet; andererseits wird besprochen, warum es Kernspinisomere streng genommen gar nicht

gibt, es aber dennoch gerechtfertigt ist, von verschiedenen Kernspinspezies zu sprechen und wodurch die Stabilität von Kernspinisomeren bestimmt ist.

4.4 Welche Probleme bei der Identifikation von Kernspinisomeren auftreten können ... Die hier verwendete Methodik ist nicht grundsätzlich neu. Natürlich, bis auf die des Ethens wurden die Kernspinisomere der hier untersuchten Moleküle noch nicht explizit angegeben, geschweige denn ihre Eigenschaften studiert. Dennoch: Mit dem statistischen Gewicht $g^{\text{St.G.}}$ existiert ein bereits gut beschriebenes Konzept, mit dessen Hilfe sich die Zahl der Kernspinzustände, die mit jedem rovibronischen Zustand zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats kombiniert werden müssen, mit der MS-Gruppe systematisch berechnen lassen.⁵⁵⁾ Allerdings ist die Verwendung des statistischen Gewichts zur Bestimmung der Kernspinisomere einer chemischen Verbindung gelegentlich problematisch: Bei der in der Literatur besprochenen Vorgehensweise können Mehrdeutigkeiten auftreten, die dazu führen, dass sich eine Symmetrie im Ort nicht mehr eindeutig einer Symmetrie im Kernspin zuordnen lässt – die Definition eines Kernspinisomers, wie in Gleichung (4.4) angegeben, wäre dann hinfällig. Im Folgenden wird anhand zweier Beispiele diskutiert, wann und warum Widersprüche bei der Identifikation der Kernspinisomere von Molekülen auftreten können und warum die Berechnung der statistischen Gewichte nicht ausreicht, um die Kernspinisomere eines Moleküls zu identifizieren.

Anhand des Beispiels von Propadien wird illustriert, dass die Identifikation der Kernspinisomere für Moleküle, deren MS-Gruppen sich nicht als direktes Produkt ihrer Permutationsuntergruppen und der Inversionsgruppe schreiben lassen, unter Umständen nicht eindeutig möglich ist. Es wird herausgearbeitet, warum diese Mehrdeutigkeiten auftreten können und wie sie sich vermeiden lassen. Im Anschluss daran wird das in diesem Kapitel durchgängig verwendete Verfahren zur Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküls mit dem statistischen Gewicht verglichen, und die Unterschiede zwischen beiden Verfahren herausgestellt. Die hier geführte Diskussion wurde als Teil der Ergebnisse dieser Arbeit bereits veröffentlicht.⁵⁶⁾

Die in der Literatur dargestellte Prozedur zur Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats entspricht im Wesentlichen der in Abschnitt 1 vorgestellten mit dem Unterschied, dass statt ihrer Permutationsuntergruppe die MS-Gruppe des Moleküls verwendet wird. Die MS-Gruppe von Propadien, $D_{2d}(M)$, ist in Tabelle 4.3 (a) angegeben. Jede molekulare Eigenfunktion Propadiens kann innerhalb dieser Gruppe nach *zwei* Darstellungen $\Gamma_{\pm}^{\text{Sym}}$ transformieren; sie lauten

$$\Gamma_{+}^{\text{Sym}} = A_1 \quad (4.95a)$$

$$\Gamma_{-}^{\text{Sym}} = B_1 \quad (4.95b)$$

Diese beiden Darstellungen haben unter Permutationen den gleichen Charakter, unterscheiden sich aber hinsichtlich des Charakters jeder Permutationsinversion im Vorzeichen. Die Rotations-eigenfunktionen des Propadiens Φ_{J,k_a,m_j} transformieren in $D_{2d}(M)$ nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{Rot}} = \begin{cases} A_1 \oplus A_2 & \text{falls } k_a \text{ gerade und } k_a \bmod 4 = 0 \\ B_1 \oplus B_2 & \text{falls } k_a \text{ gerade und } k_a \bmod 4 \neq 0 \\ E & \text{falls } k_a \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.96)$$

55) Die Berechnung des statistischen Gewichts wird in Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 4) besprochen.

56) Vergleiche dazu Grohmann/Leibsch (2011).

für $k_a \neq 0$ und für $k_a = 0$ nach

$$\Gamma^{\text{Rot}} = \begin{cases} A_1 & \text{falls } J \text{ gerade} \\ A_2 & \text{falls } J \text{ ungerade} \end{cases} ; \quad (4.97)$$

die 16 Kernspinzustände Propadiens bilden in $D_{2d}(M)$ die Darstellung

$$\Gamma^{\text{KS}} = 6 \cdot A_1 \oplus 1 \cdot B_1 \oplus 3 \cdot B_2 \oplus 3 \cdot E. \quad (4.98)$$

Um die Kernspinzustände zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats mit den passenden Rotationszuständen zu kombinieren, müssen diejenigen (Linearkombinationen der) Produkte $\Phi^{\text{Rot}} \cdot \Phi^{\text{KS}}$ gefunden werden, die in der MS-Gruppe nach den Darstellungen A_1 oder B_1 transformieren. Möchte man diese Kombinationen finden, eröffnet sich folgendes Problem: Die Kernspinzustände mit A_1 -Symmetrie lassen sich mit Rotationszuständen mit A_1 - oder B_1 -Symmetrie kombinieren; beide Kombinationen erfüllen das Symmetrisierungspostulat. Entsprechendes gilt für die Kernspinzustände mit B_1 -Symmetrie: Sie lassen sich sowohl mit Rotationszuständen mit A_1 - als auch mit solchen von B_1 -Symmetrie kombinieren. Es ist also nicht möglich, ein Kernspinisomer als *eindeutige* Kombination $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ (beziehungsweise im Allgemeinen $\Gamma^{\text{RVE}}[\Gamma^{\text{KS}}]$) festzulegen. Korreliert man mit Hilfe der in Tabelle 4.3 (c) angegebenen Korrelationstabellen die Darstellungen der MS-Gruppe mit denen ihrer Permutationsuntergruppe, so lösen sich die Mehrdeutigkeiten auf: In der Permutationsuntergruppe fallen die Darstellungen A_1 und B_1 zur Darstellung A zusammen und eine *eindeutige* Kombination der Rotations- und Kernspinfunktionen ist möglich.

Verfährt man jedoch in gleicher Weise für Ethen, so ergibt sich ein anderer Zusammenhang. Die MS-Gruppe ist hier $D_{2h}(M)$, deren Charaktertafel Tabelle 4.3 (b) zeigt. In dieser Gruppe muss jeder molekulare Zustand nach den Darstellungen

$$\Gamma_+^{\text{Sym}} = A^+ \quad (4.99a)$$

$$\Gamma_-^{\text{Sym}} = A^- \quad (4.99b)$$

transformieren. Die Rotationsfunktionen Ethens transformieren in $D_{2h}(M)$ nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{Rot}} = \begin{cases} A^+ & \text{falls } K_a \text{ gerade} \quad \text{und } K_c \text{ gerade} \\ B_a^- & \text{falls } K_a \text{ gerade} \quad \text{und } K_c \text{ ungerade} \\ B_b^- & \text{falls } K_a \text{ ungerade} \quad \text{und } K_c \text{ ungerade} \\ B_c^+ & \text{falls } K_a \text{ ungerade} \quad \text{und } K_c \text{ gerade} \end{cases} , \quad (4.100)$$

die Kernspinzustände nach

$$\Gamma^{\text{KS}} = 7 \cdot A^+ \oplus 3 \cdot B_a^+ \oplus 3 \cdot B_b^+ \oplus 3 \cdot B_c^+ . \quad (4.101)$$

Kombiniert man diese Zustände miteinander, sodass ihr Produkt nach A^+ oder A^- transformiert, so zeigt sich: Im Falle Ethens können die Kernspinzustände eindeutig den Rotationszuständen zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats zugeordnet werden. Die vier Kernspinisomere heißen dann

$$A^+ [A^+] \quad B_a^- [B_a^+] \quad B_b^- [B_b^+] \quad B_c^+ [B_c^+] . \quad (4.102)$$

Eine Identifikation der Kernspinisomere Ethens ist also auch mit Hilfe der MS-Gruppe eindeutig möglich.

Eine Erklärung, warum im Falle Propadiens bei Verwendung der MS-Gruppe zur Identifikation der Kernspinisomere Widersprüche auftreten, bei Ethen jedoch nicht, liefert die

Gruppenstruktur der MS-Gruppen beider Moleküle, vergleiche dazu auch Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2: Die MS-Gruppe des Ethens lässt sich als direktes Produkt ihrer Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ und der Inversiongruppe ϵ schreiben (im Folgenden MS-Gruppe vom Typ-I); für die MS-Gruppe des Propadiens ist dies nicht möglich (im Folgenden MS-Gruppe vom Typ-II). Für Typ-I treffen folgende Aussagen zu:

- ▶ Die irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe G^{MS} lassen sich mit $\Gamma_{\alpha,\pm}$ bezeichnen, wobei Γ_{α} die irreduziblen Darstellungen der Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ der MS-Gruppe G^{MS} sind, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2. Für die MS-Gruppe des Ethens zum Beispiel geht dies aus den Charaktertafeln Tabelle 4.2 und 4.3 (b) hervor.
- ▶ Jede Kernspinfunktion, die in $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ nach der Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{KS}}$ transformiert, gehört in der Gruppe G^{MS} in jedem Fall zur Darstellung $\Gamma_{\alpha,+}^{\text{KS}}$, siehe Gleichung (4.101) für das Beispiel Ethen. Grund hierfür ist, dass für jeden Kernspin $\zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\hat{\mathcal{P}}] = \zeta^{\Gamma^{\text{KS}}}[\mathcal{P}^*]$ gilt, vergleiche auch Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 3.
- ▶ Jede Rotationswellenfunktion (beziehungsweise ro(kon)vibronische Eigenfunktion), die in $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ nach der Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{Rot}}$ transformiert, kann in G^{MS} zu den Darstellungen $\Gamma_{\alpha,+}^{\text{Rot}}$ oder $\Gamma_{\alpha,-}^{\text{Rot}}$ gehören.

Aus diesen Eigenschaften folgt: Sowohl in der Permutationsuntergruppe als auch in der MS-Gruppe gibt es bei vorgegebenen Darstellungen $\Gamma_{\alpha}^{\text{Rot}}$ beziehungsweise $\Gamma_{\alpha,\pm}^{\text{Rot}}$ nur je eine Darstellung $\Gamma_{\alpha'}^{\text{KS}}$ beziehungsweise $\Gamma_{\alpha',+}^{\text{KS}}$, die zur Erfüllung des Symmetrisierungspostulats mit Γ^{Rot} kombiniert werden kann. Beide Darstellungen, $\Gamma_{\alpha,+}^{\text{Rot}}$ und $\Gamma_{\alpha,-}^{\text{Rot}}$ gehören zum selben Kernspinisomer, da sie mit derselben Darstellung $\Gamma_{\alpha',+}^{\text{KS}}$ kombiniert werden müssen. Anders formuliert: Die Ursache für die eindeutige Zuordnung ist, dass die Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{KS}}$ aus $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ eindeutig mit der Darstellung $\Gamma_{\alpha,+}^{\text{KS}}$ aus G^{MS} korreliert.

Für MS-Gruppen des Typs-II, zu denen auch die MS-Gruppe von Propadien gehört, ist dies nicht möglich. Dort gilt stattdessen:

- ▶ Die irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe G^{MS} lassen sich nicht mit $\Gamma_{\alpha,\pm}$ bezeichnen, wobei Γ_{α} die irreduziblen Darstellungen der Permutationsuntergruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ der MS-Gruppe G^{MS} sind, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2. Dies wird für die MS-Gruppe des Propadiens durch Vergleich der Charaktertafeln Tabelle 4.2 und 4.3 (a) deutlich.
- ▶ Jede Kernspinfunktion, die in $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ nach der Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{KS}}$ transformiert, kann in der Gruppe G^{MS} nach einer der zwei Darstellungen $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{KS}}$ oder $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{KS}}$ transformieren, wobei sowohl $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{KS}}$ als auch $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{KS}}$ mit der Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{KS}}$ korreliert. Zum Beispiel geht aus Tabelle 4.3, Gleichung (4.33) und Gleichung (4.98) hervor, dass jeder Kernspinzustand von Propadien, der in $D_2(\text{M})$ nach A transformiert, in $D_{2d}(\text{M})$ nach A_1 oder B_1 transformieren kann.
- ▶ Jede Rotationswellenfunktion (beziehungsweise ro(kon)vibronische Eigenfunktion), die in $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ nach der Darstellung Γ_{α} transformiert, kann in G^{MS} zur Darstellung $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{Rot}}$ oder $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{Rot}}$ gehören.

In solchen Gruppen korreliert die Darstellung $\Gamma_{\alpha}^{\text{KS}}$ der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PS}}$ nicht eindeutig mit einer Darstellung der MS-Gruppe, was zur Konsequenz hat, dass es vier Möglichkeiten gibt, die Darstellungen $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{Rot}}$, $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{Rot}}$, $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{KS}}$ und $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{KS}}$, so zu kombinieren, dass ihr Produkt die Darstellungen Γ_{+}^{Sym} oder Γ_{-}^{Sym} enthält. Eine Identifikation der Kernspinisomere als eindeutige Kombination aus Γ^{Rot} und Γ^{KS} ist für Moleküle, die zu diesem Typ MS-Gruppe gehören, somit nicht ohne weiteres möglich. Eine Identifikation verschiedener Kernspinisomere mit Hilfe der MS-Gruppe gelingt hier, indem man die Paare der Darstellungen $\Gamma_{\bar{c}'}^{\text{KS}}$ und $\Gamma_{\bar{c}}^{\text{KS}}$ bestimmt, die

mit der gleichen Darstellung Γ_a^{KS} in der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PS}}$ korrelieren. Sie gehören zum gleichen Kernspinisomer. Entsprechendes gilt für die Rotationszustände mit den Symmetrien Γ_c^{Rot} , Γ_c^{Rot} ; auch sie gehören zu einem Kernspinisomer. Um deren statistisches Gewicht zu erhalten, müssen die Faktoren $a_{\Gamma_c'}^{\text{KS}}$ und $a_{\Gamma_c''}^{\text{KS}}$ addiert werden. Berücksichtigt man diese Besonderheiten, lassen sich die Kernspinisomere eines Moleküls auch mit Hilfe der MS-Gruppe finden.

Es lässt sich anhand der Gruppenstruktur der MS-Gruppe noch eine weitere Schlussfolgerung ziehen. Wie in Abschnitt 2, Paragraph 4 diskutiert, tritt bei Propadien die Besonderheit auf, dass die Energien von zwei seiner Kernspinisomere systematisch zusammenfallen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Darstellungen der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$, nach denen die Rotationsfunktionen transformieren, mit der gleichen entarteten Darstellung der MS-Gruppe korrelieren. Dieser Fall kann jedoch nur dann eintreten, wenn die MS-Gruppe des Moleküls zum Typ-II gehört. Für Gruppen des Typs-I schreiben sich die Charaktere ihrer Darstellungen als

$$\zeta^{\Gamma_a, \pm}[\hat{\mathcal{P}}] = +1 \cdot \zeta^{\Gamma_a}[\hat{\mathcal{P}}] \quad (4.103a)$$

$$\zeta^{\Gamma_a, \pm}[\hat{\mathcal{P}}^*] = \pm 1 \cdot \zeta^{\Gamma_a}[\hat{\mathcal{P}}], \quad (4.103b)$$

wobei Γ_a für eine Darstellung der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ steht, vergleiche dazu auch Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3. Das heißt: Alle Darstellungen der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ korrelieren mit Darstellungen der MS-Gruppe, die dieselbe Dimension haben. Ein systematisches Zusammenfallen von Rotationszuständen mit unterschiedlichen Symmetrien in der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ ist für MS-Gruppen vom Typ-I somit ausgeschlossen. Für Gruppen des Typs-II gilt dies hingegen nicht: Hier können Darstellungen der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ in der MS-Gruppe zu Darstellungen höherer Dimension zusammenfallen. Es lässt sich somit festhalten, dass nach der Bestimmung der Kernspinisomere mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe nur für MS-Gruppen des Typs-II das Verfahren der inversen Korrelation angewendet werden muss, um etwaige systematischen Entartungen der Rotationszustände (beziehungsweise der ro(kon)vibronischen Eigenzustände) verschiedener Kernspinisomere zu bestimmen. Derartige Entartungen bedeuten jedoch nicht, dass sich diese Kernspinisomere nicht durch den Einsatz elektrischer und/oder magnetischer Felder, unterscheiden ließen. Dies bedarf einer gesonderten Diskussion, wie sie in Kapitel 5, Abschnitt 4 zu finden ist.

Zum Abschluss dieses Abschnitts soll noch Bezug auf ein anderes, in der theoretischen Spektroskopie fest verankertes Verfahren zur Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats genommen werden. Es soll hier insbesondere herausgestellt werden, welche Unterschiede zum bisherigen Vorgehen bestehen und wie sich die Ergebnisse beider Vorgehen vergleichen lassen. Zunächst ist hervorzuheben, dass mit der Bestimmung des statistischen Gewichts nicht das Ziel verfolgt wird, die Kernspinisomere einer Verbindung zu identifizieren. Das ist einsichtig: Für spektroskopische Untersuchungen von chemischen Verbindungen werden im Allgemeinen Proben verwendet, die alle Kernspinisomere dieser Verbindung enthalten. Da man in der Regel aber das Spektrum dieser Probe verstehen möchte, nicht aber das Spektrum einzelner Kernspinisomere, ist lediglich entscheidend, wie oft ein bestimmter ro(kon)vibronischer Zustand auftritt, nicht aber zu welchem Kernspinisomer er gehört.⁵⁷⁾ Diese Zahlen liefert das statistische Gewicht. Sie lassen sich als Häufigkeiten einer bestimmten irreduziblen Darstellung innerhalb der Darstellung $\Gamma^{\text{St.G.}}$ verstehen. Für die Charaktere dieser Darstellung gilt:

57) Dies gilt auch für die Arbeit Quack (1977): Obwohl dort die Konsequenzen des statistischen Gewichts auf die Reaktionswahrscheinlichkeiten in Streuprozessen an verschiedenen Beispielen diskutiert werden, wird nicht die Frage aufgeworfen, wie sich die *einzelne* Kernspinisomere hinsichtlich ihrer Reaktionswahrscheinlichkeiten voneinander unterscheiden. Dementsprechend fehlt auch dort die Diskussion, wie sich die einzelne Kernspinisomere mehratomischer Moleküle identifizieren lassen.

$$\zeta^{I^{\text{St.G.}}}[\hat{\mathcal{P}}] = 2 \prod_{k=1}^{N_{\mathcal{P}}} (-1)^{2\mathcal{I}_k(n_k-1)} (2\mathcal{I}_k + 1) \prod_{k'=1}^{\tilde{N}_{\mathcal{P}}} (2\mathcal{I}_{k'} + 1) \quad (4.104a)$$

$$\zeta^{I^{\text{St.G.}}}[\hat{\mathcal{P}}^*] = 0 ; \quad (4.104b)$$

das erste Produkt in der oberen Gleichung über alle Gruppen von je n_k Kernspins mit gleichem $m_{\mathcal{I}_k}$ läuft, die von \mathcal{P} ineinander überführt werden; das zweite Produkt läuft über alle Kernspins mit Kernspinquantenzahl $\mathcal{I}_{k'}$, die nicht von \mathcal{P} permutiert werden.⁵⁸⁾ Nach Ausreduktion der Darstellung $I^{\text{St.G.}}$ gibt der Faktor $a_{I_{\alpha}}$ die Zahl der Kernspinzustände an, die zu einem ro(kon)vibronischen Zustand der Symmetrie I_{α} in der MS-Gruppe gehören. Für Ethen ergibt sich zum Beispiel

$$I^{\text{St.G.}} = 7 \cdot A^+ \oplus 3 \cdot B_a^+ \oplus 3 \cdot B_b^+ \oplus 3 \cdot B_c^+ \oplus 7 \cdot A^- \oplus 3 \cdot B_a^- \oplus 3 \cdot B_b^- \oplus 3 \cdot B_c^- . \quad (4.105)$$

Aus dieser Gleichung geht nicht hervor, wie viele Kernspinisomere es für Ethen gibt – die Schlussfolgerung, es seien acht, wäre falsch, siehe oben. Sie gibt an, wie viele Kernspinzustände zu jeder ro(kon)vibronischen Eigenfunktion einer Symmetrie gehören, *wenn* diese Symmetrie auftritt. Für Ethen findet man beispielsweise, dass jede Rotationswellenfunktion, die in der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$ nach der Darstellung A transformiert, in der MS-Gruppe nach der Darstellung A^+ transformiert; die Darstellung A^- tritt gar nicht auf, siehe Gleichung (4.102). Führt man eine entsprechende Berechnung für Propadien durch, stünde man zudem vor dem gleichen Problem wie auch schon bei der Bestimmung der Kernspinisomere mit Hilfe der MS-Gruppe: zwei verschiedene Darstellungen I^{RVE} gehörten zum selben Kernspinisomer. Zwar ließe sich dies unter Berücksichtigung der oben genannten Hinweise prinzipiell beheben – ob und welche der gefundenen Symmetrien überhaupt zu den Rotationszuständen gehören, wüsste man aber auch dann nicht. Obwohl also das statistische Gewicht und die Verwendung der MS-Gruppe korrekt die Häufigkeit eines ro(kon)vibronischen Zustands wiedergibt, ist es zur Identifikation der Kernspinisomere eines Moleküls ungeeignet.

Bei der Identifikation der Kernspinisomere von Molekülen, die sich nicht unter Einfluss eines externen elektrischen und/oder magnetischen Feldes bewegen, können für Moleküle, deren MS-Gruppe sich nicht als direktes Produkt seiner Permutationsuntergruppe und der Inversionsgruppe schreiben, Komplikationen auftreten. Zum einen können die Rotationsniveaus verschiedener Kernspinisomere systematisch zusammenfallen. Hat man die Kernspinisomere des Moleküls mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe bestimmt, muss anschließend das Verfahren der inversen Korrelation verwendet werden, um diese systematischen Entartungen zu bestimmen. Möchte man dagegen die Kernspinisomere direkt mit Hilfe der MS-Gruppe des Moleküls bestimmen, so muss man beachten, dass im Allgemeinen zwei Darstellungen I^{KS} und I^{Rot} zum selben Kernspinisomer gehören. Dies ist auch ein Grund, warum sich das statistische Gewicht nicht dazu eignet, die ro(kon)vibronischen Niveaus eines Kernspinisomers direkt zu bestimmen. Ein anderer ist, dass nicht jede Symmetrie mit einem von Null verschiedenen statistischen Gewicht tatsächlich der Symmetrie eines Rotationszustands beziehungsweise Rotations-Kontorsions-Zustands entsprechen muss.

Die hier besprochenen Aspekte gelten nur für Moleküle, die nicht unter Einfluss eines externen Feldes stehen. Welche Besonderheiten für Moleküle in Feldern zu beachten sind, wird in Kapitel 5, Abschnitt 4 besprochen.

58) Siehe dazu auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 8, Abschnitt 4).

4.5 ... und warum es sie gar nicht wirklich gibt Echte Kernspinisomere gibt es nicht: Die Grundannahme, jede molekulare Wellenfunktion ließe sich als Produkt aus Orts- und (Kern-)Spinfunktionen schreiben, ist strenggenommen falsch. Ein solcher Ansatz geht mit der Vorstellung einher, die Kernspins in einem Molekül wechselwirkten weder untereinander, noch mit anderen Freiheitsgraden des Moleküls. Doch diese Vorstellung stimmt nicht: Die Kernspins in einem Molekül treten durch die dipolare Kopplung in Wechselwirkung; sie werden durch die Elektronen des Moleküls in Form der chemischen Verschiebung und der *J*-Kopplung beeinflusst; sie interagieren über die quadrupolare Wechselwirkung mit den elektrischen Felder im Molekül; oder sie werden durch die von den Rotationen des Moleküls erzeugten Magnetfelder gestört.⁵⁹⁾ All diese Wechselwirkungen haben gemein, dass sie im Vergleich zu den Energien der Rotations-, Torsions-, Vibrations- und Elektronenbewegung sehr klein sind, weshalb sie bei der Behandlung der Quantendynamik von Molekülen in aller Regel vernachlässigt werden. Sie hier jedoch komplett zu ignorieren, wäre leichtsinnig – lassen doch solche Wechselwirkungen die in diesem Kapitel benutzte Definition von Kernspinisomeren fraglich erscheinen. Nicht ganz zu Unrecht: Es ist bekannt, dass Kernspinisomere aufgrund der oben genannten Wechselwirkungen *instabil* sind.⁶⁰⁾ Berücksichtigt man die aufgelisteten kernspinbedingten Wechselwirkungen, so schreiben sich die molekularen Eigenfunktionen als Linearkombinationen der Eigenfunktionen verschiedener Kernspinisomere, vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 3. Kernspinisomere werden also durch die intramolekularen Kernspinwechselwirkungen *gemischt* beziehungsweise ineinander überführt. Im Folgenden wird ein Überblick darüber gegeben, wie sich diese internen Mischungen experimentell nachweisen lassen, welche Faktoren die Mischung von Kernspinisomeren beeinflussen und welche Konsequenzen sich daraus für die Untersuchungen dieser Arbeit ergeben.

Als Belege für die Instabilität von Kernspinisomeren von Molekülen werden die Phänomene des *intensity borrowing*⁶¹⁾ und die (direkte) Konversion von Kernspinisomeren durch die dipolare Wechselwirkung besprochen. Für Letztere werden die Faktoren diskutiert, die eine Konversion verschiedener Isomere ineinander begünstigen. Darüber hinaus werden eine Reihe von Molekülen aufgelistet, für die man eine Konversionen ihrer Kernspinisomere bereits beobachten konnte. Die hier diskutierten Sachverhalte sind bekannt und können in den jeweils zitierten Literaturstellen im Detail nachgelesen werden.

Dass Moleküle eigentlich als Mischformen ihrer Kernspinisomere existieren, wurde bereits in hochaufgelösten Spektren beobachtet. So konnten in den Spektren von Methan CH_4 , Schwefelhexafluorid SF_6 , Iod I_2 , Cäsium Cs_2 oder dem Wasserstoffion H_2^+ Übergänge zwischen verschiedenen Kernspinisomeren dieser Moleküle nachgewiesen werden.⁶²⁾ Für spektroskopische Untersuchungen sind solche Übergänge insofern interessant, als sie Intensitäten »leihen«: Unter der Annahme, Kernspinisomere seien »exakte« molekulare Erscheinungsformen, wären spektroskopische Übergänge zwischen verschiedenen Kernspinmodifikationen eines Moleküls »verboten«, egal ob für die Untersuchungen elektrische, magnetische oder elektromagnetische Strahlung eingesetzt wird, vergleiche dazu auch Kapitel 5, Abschnitt 5. Durch ihre Mischung werden aber auch Übergänge zwischen den Energieniveaus verschiedener Kernspinisomere möglich, sodass die ro-vibronischen Übergänge zwischen den Energieniveaus eines Kernspinisomers an Intensität verlieren.

59) Für eine detaillierte Übersicht zu den Wechselwirkungen der Kernspins eines Moleküls vergleiche zum Beispiel Levitt (2008: Kapitel 8, Abschnitt 5) oder Ernst/Bodenhausen/Wokaun (1987: S. 44 ff.).

60) Siehe dazu zum Beispiel die Übersichtsartikel von Chapovsky/Hermans (1999) oder Bunker/Jensen (2009) und die dort zitierte Literatur.

61) Die Bezeichnung *intensity stealing* ist ebenfalls geläufig.

62) Siehe Bunker/Jensen (2009) für eine Auflistung solcher Nachweise.

Die Mischung zwischen verschiedenen Kernspinisomeren ist aber auch für einen anderen Prozess wichtig: die Konversion von Kernspinisomeren. Auch wenn dieser Prozess in dieser Arbeit nicht untersucht wird – zumindest nicht im eigentlichen Sinne –, so ist er doch für die Beurteilung der Erkenntnisse dieser Arbeit wesentlich. Denn damit man die Quantendynamik von Kernspinisomeren untersuchen kann, sollten sie sinnvoller Weise zumindest für die Dauer der Untersuchung stabil sein. Doch viel weiß man über die Stabilität von Kernspinisomeren nicht; die Zahl der untersuchten Systeme ist klein. Lediglich für Wasserstoff H_2 , Methanal H_2CO (besser bekannt als Formaldehyd), Methylfluorid CH_3F , Ethen C_2H_4 , Wasser H_2O , Ammoniak NH_3 und Methan CH_4 wurde untersucht, wie schnell sich verschiedene Kernspinisomere ineinander umwandeln und welche Faktoren es sind, die diese Umwandlung begünstigen. Anhand dieser Systeme fand man heraus: Die Konversionsraten hängen wesentlich von der Isotopenzusammensetzung der untersuchten Moleküle ab, sind bei niedrigen Drücken hauptsächlich durch die (Rotations-)Energieunterschiede zwischen den einzelnen Kernspinisomeren bestimmt und zeigen bei verschiedenen Molekülen eine völlig unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Besonders erwähnenswert ist, dass sich durch Erhöhung des Gasdruckes die Konversion der Kernspinisomere unterdrücken lässt. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Konversionsraten vorrangig durch die internen Kernspinwechselwirkungen, im Besonderen die dipolare Wechselwirkung bestimmt sind. Andere mögliche Prozesse wie die Überführung eines Kernspinisomers in ein anderes durch chemische Reaktionen sind – bei Abwesenheit von Katalysatoren – unwahrscheinlich.⁶³⁾ Zur theoretischen Deutung von Konversionsraten hat sich ein Modell basierend auf der Quantenrelaxationstheorie bewährt. Die Charakteristika dieses Modells können an anderer Stelle nachgelesen werden.⁶⁴⁾

Doch auch wenn ihre Definition auf einer Näherung beruht: Bisher wurden weder durch ein Experiment noch durch ein theoretisches Modell Argumente dafür geliefert, die Aussage, Kernspinisomere seien unterschiedliche Modifikationen derselben chemischen Verbindung, als grundsätzlich falsch abzulehnen. Denn beide Effekte – die spektroskopischen Übergänge zwischen verschiedenen Kernspinmodifikationen auf der einen und die Konversion verschiedener Kernspinspezies auf der anderen Seite – sind klein beziehungsweise setzen für ihre Beobachtung eine lange Experimentierdauer voraus. In den Kapiteln 7 und 8, in denen die Ergebnisse zur Ausrichtung von Molekülen vorgestellt werden, wurden diese Effekte vernachlässigt – die Ausrichtung von Molekülen findet auf der Skala von Picosekunden statt, das heißt innerhalb kürzerer Zeiten als jede bisher bekannte Konversion von Kernspinisomeren von Molekülen, deren elektronischer Grundzustand einem Singulett-Zustand entspricht, so wie es für alle der hier untersuchten Moleküle der Fall ist.⁶⁵⁾ Bei den Simulationen zum Erhalt der Ergebnisse aus Kapitel 6 jedoch spielen die hier genannten Aspekte in mehrfacher Hinsicht eine wichtige Rolle, vergleiche dazu Kapitel 6 und Kapitel 9.

Streng genommen handelt es sich bei Kernspinisomeren um keine stabilen Modifikationen einer chemischen Verbindung. Durch kernspinabhängige interne Wechselwirkungen, wie der dipolaren Kopplung, liegen Moleküle stets in Mischformen ihrer Kernspinisomere vor. Diese Mischungen sind jedoch so klein beziehungsweise dauern (vergleichsweise) so lange, dass sie für viele quantendynamische Untersuchungen in sehr guter Näherung vernachlässigt werden können.

63) Siehe dazu Chapovsky/Hermans (1999).

64) Siehe dazu Chapovsky (1991).

65) Singulett-Zustände zeichnen sich durch einen elektronischen Gesamtspin von $S = 0$ aus. Für Moleküle deren elektronischer Gesamtspin von null verschieden ist, ist hingegen bekannt, dass Kernspinkonversionen sehr viel schneller ablaufen können. So zum Beispiel bei Vinylradikalen, vergleiche Tanaka/Hayashi/Ohtsuki/Harada/Tanaka (2010).

Wie sich Kernspinisomere bestimmen lassen, wurde nun ausführlich erklärt. Wie sie sich mit Hilfe von elektrischen, magnetischen und elektromagnetischen Feldern manipulieren lassen und welche neuen Erkenntnisse sich daraus für ihre Quantendynamik ergeben, wird im zweiten Teil dieser Arbeit besprochen.

II

Kernspineselektive Quantendynamik an ausgewählten Beispielen

»Alles ist möglich, vorausgesetzt, dass es
genügend unvernünftig ist.«

Niels Bohr

5

Moleküle in Feldern

5.1 Felder – Mittel der Kontrolle und Aufklärung Moleküle genau zu charakterisieren und durch die Kontrolle ihrer Reaktionen überlegt in neue Moleküle umzuwandeln, sind Ziele, die Chemiker aller Disziplinen einen. Für das Erreichen dieser Ziele hat sich der Einsatz elektrischer, magnetischer und/oder elektromagnetischer Felder als außerordentlich nützlich erwiesen. Einerseits fanden sie im Rahmen spektroskopischer Methoden Anwendung bei der Charakterisierung von Molekülen; auf der anderen Seite werden sie erfolgreich auf dem Gebiet der Quantenkontrolle zur Steuerung von Molekülen eingesetzt.

Die Schlüsselrolle der Spektroskopie in den molekularen Wissenschaften wurde schon früher in dieser Arbeit betont, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 1. Die Vermessung (einzelner Bereiche) des Energiespektrums eines Moleküls beziehungsweise der zugehörigen Zeitskalen liefert die unterschiedlichsten Informationen über dessen Eigenschaften: elektronische Struktur, chemische Zusammensetzung, Rotations- oder Kraftkonstanten, Dipolmomente, Bindungslängen oder Hinweise auf ihre Symmetrieeigenschaften – zur Charakterisierung von Molekülen ist die Spektroskopie ein wertvolles, wenn nicht das wichtigste Werkzeug. Darüber hinaus gestatten die modernen Verfahren der Ultrakurzzeitspektroskopie, molekulare Prozesse wie etwa chemische Reaktionen mit Hilfe von Laserpulsen in Echtzeit zu verfolgen.¹⁾ Es sind insbesondere die Fortschritte und Entwicklungen im Bereich der Laserphysik, die es erlauben, Felder aber nicht nur zur Beobachtung von Molekülen einzusetzen, sondern auch zu deren Steuerung und Kontrolle. In den zahlreichen Arbeiten zur Femtosekundenchemie²⁾ wurde es schon oft in beeindruckender Weise demonstriert: Der Einsatz gepulster Laser ermöglicht unter anderem die selektive Dissoziation oder Assoziation einzelner molekularer Fragmente, die Steuerung von Ladungstransfer in Form von Elektronen oder Protonen, die Kontrolle von Isomerisierungsreaktionen oder die Trennung verschiedener Modifikationen

1) Einen ansprechenden Überblick zu den spektroskopischen Methoden und ihrer Anwendung in den molekularen Wissenschaften gibt zum Beispiel Haken/Wolf (2003: Kapitel 8 bis 20); neuere Entwicklungen werden in Laane (2009) besprochen.

2) Eine Femtosekunde entspricht 10^{-15} s. Zum Vergleich: Die Zeitskala der klassischen Periodendauer einer Molekülschwingung entspricht ungefähr 10^{-14} s, vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 1.

eines Moleküls, zum Beispiel verschiedener Isotopomere.³⁾ Doch damit nicht genug: Inzwischen ist es gelungen, Laserpulse mit einer Dauer kleiner als 100 Attosekunden⁴⁾ zu erzeugen, die es erlauben die Bewegungen von Elektronen nicht nur in Echtzeit zu beobachten, sondern auch zu manipulieren.⁵⁾ Auf dem Gebiet der Attosekundenchemie steht man jedoch erst am Anfang⁶⁾; man darf gespannt sein, welche Konsequenzen sich insbesondere für mehratomige Moleküle aus den derzeitigen Entwicklungen ergeben.

In den folgenden Kapiteln wird demonstriert, dass sich Felder auch dazu eignen, die Quantendynamik der Kernspinisomere von Molekülen selektiv zu steuern. Dazu wird der Einsatz verschiedener Arten von Feldern diskutiert: magnetischer und elektromagnetischer, statischer wie zeitabhängiger, gepulster als auch nicht gepulster, resonanter oder nicht-resonanter. Der Zugang, der in dieser Arbeit gewählt wurde, ist ein theoretischer; die Einflüsse der externen Felder auf die Kernspinisomere der gewählten Moleküle wird mit Hilfe von Simulationen ihrer Quantendynamik, basierend auf der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), quantifiziert. Ziel des vorliegenden Kapitels ist es, die den Simulationen zugrunde liegenden Strategien nebst der damit verbundenen theoretischen Konzepte vorzustellen. Dies umfasst die theoretische Beschreibung von Feldern (Abschnitt 2), einige Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (Abschnitt 3) sowie die Grundlagen zur Ausrichtung von Molekülen (Abschnitt 4). Da die Identifikation von Kernspinisomeren auf Grundlage von Symmetrieprinzipien geschieht, ist auch eine Diskussion der Symmetrien eines Moleküls in Feldern notwendig; sie schließt dieses Kapitel ab.

5.2 Einige Eigenschaften von Feldern

Zur theoretischen Behandlung der Wechselwirkung von Molekülen mit externen Feldern ist es üblich, eine halbklassische Näherung zu verwenden: Das Molekül wird quantenmechanisch behandelt, die externen Felder mit Hilfe der klassischen Maxwell-Theorie. Darüber hinaus wird häufig von der Dipolnäherung Gebrauch gemacht, deren Grundannahme es ist, dass Moleküle allein über ihre permanenten oder induzierten Dipolmomente mit den externen Feldern in Wechselwirkung treten. Beide Annahmen bilden in dieser Arbeit die Grundlage zur Quantifizierung des Einflusses eines externen Feldes auf ein Molekül im Allgemeinen und auf dessen Quantendynamik im Speziellen. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des Hamilton-Operators für Molekül und Feld sowie die Charakteristika von Feldern herausgearbeitet und anhand relevanter Beispiele illustriert.

Der Hamilton-Operator für Molekül und Feld wird im Rahmen der Dipolnäherung und für moderate Feldstärken angegeben und diskutiert. Die Kenngrößen von magnetischen, elektrischen und elektromagnetischen Feldern auf Grundlage der klassischen Maxwell-Theorie werden besprochen und anhand von Laserfeldern illustriert. Es folgt eine knappe Darstellung der Theorie der Wechselwirkung der Kernspins eines Moleküls mit externen Magnetfeldern. Insbesondere wird der Zeeman-Effekt, die Anregung von Zeeman-Niveaus mit Hilfe zeitabhängiger Magnetfelder, sowie der Einfluss interner Wechselwirkungen auf Energiezustände in externen Magnetfeldern erläutert. Alles in diesem Kapitel Beschriebene ist bekannt und kann in der zitierten Literatur nachgelesen werden.

3) Einen Überblick zu älteren Arbeiten geben Zewail (1994) oder Manz/Wöste (1995), aktuellere Zusammenfassungen sind zum Beispiel in Hertel/Radloff (2006) oder Carley/Heesel/Fielding (2005) zu finden.

4) Eine Attosekunde entspricht 10^{-18} s. Zum Vergleich: Die Zeitskala, auf der nach klassischer Vorstellung das Elektron im Wasserstoffatom einmal den Atomkern umläuft, entspricht ungefähr 10^{-17} s, vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 1.

5) In die grundlegenden Konzepte der Attosekundenphysik führt beispielsweise Krausz/Ivanov (2009) ein.

6) Für einen Überblick siehe Bandrauk/Manz/Vrakking (2009).

§1: Der Hamilton-Operator für Molekül und Feld Welche Form der Hamilton-Operator für Molekül und Feld annimmt, ist abhängig von der Stärke der Felder, mit denen die Moleküle manipuliert werden sollen. Für nicht allzu starke Felder – was darunter zu verstehen ist, erklärt Paragraph 2 dieses Abschnitts – zerfällt dieser Hamilton-Operator in zwei Terme

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}, \quad (5.1)$$

in den Hamilton-Operator für das Molekül \hat{H}^{Mol} ohne Feld und den Hamilton-Operator für die Wechselwirkung mit den externen Feldern \hat{H}^{WW} . Welche Näherungen für den Hamilton-Operator \hat{H}^{Mol} in der Regel verwendet werden und welche Gestalt er unter diesen Näherungen annimmt, wurde bereits in Kapitel 2, Abschnitt 3 besprochen. Die explizite Form des Operators \hat{H}^{WW} ist je nach Art des Feldes und dem Grad der Näherung unterschiedlich. Im Rahmen der Dipolnäherung schreibt er sich als

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -\hat{d} \cdot \mathcal{F}, \quad (5.2)$$

wobei \hat{d} den Operator für das elektrische oder magnetische Dipolmoment und \mathcal{F} das eingesetzte Feld (beziehungsweise die eingesetzten Felder) bezeichnet. Das Dipolmoment wird somit quantenmechanisch behandelt und das Feld in seiner klassischen Form repräsentiert.⁷⁾ Mit Dipolmoment ist hier nicht notwendigerweise das permanente Dipolmoment des Moleküls gemeint. In Abschnitt 3 dieses Kapitels wird mit der Ausrichtung von Molekülen ein Beispiel besprochen, bei dem das durch das externe elektrische Feld induzierte elektrische Dipolmoment entscheidend ist. Die Berechnung elektrischer Dipolmomente und der daraus abgeleiteten Größen ist mit Hilfe der Quantenchemie möglich.⁸⁾ Magnetische Dipolmomente sind weniger zugänglich: Sieht man von einigen Elementarteilchen ab, lassen sich magnetische Dipolmomente nur schwer berechnen, siehe auch Paragraph 3 dieses Abschnitts. Dipolmomente sind als molekulare Eigenschaft für ein spezifisches Molekül festgelegt; die zur Steuerung und Kontrolle von Molekülen interessante Größe ist das externe Feld beziehungsweise die externen Felder. Einige ihrer für diese Arbeit relevanten Eigenschaften werden nun besprochen.

§2: Kenngrößen von (Laser-)Feldern Im Sinne einer klassischen Behandlung werden elektrische, magnetische und elektromagnetische Felder mit Hilfe der Maxwell-Theorie beschrieben, die ähnlich der Quantenmechanik auf einigen wenigen Grundgleichungen, den Maxwell-Gleichungen, basiert. Die Maxwell-Theorie bildet ebenso wie die Quantenmechanik einen Grundpfeiler der Physik; ein Abriss der Theorie kann in zahlreichen Büchern nachgelesen werden.⁹⁾ Jedes Feld wird dort durch ein Vektorfeld \mathcal{F} beschrieben, zum Beispiel in der Form $\mathcal{F} = (\mathcal{F}_X, \mathcal{F}_Y, \mathcal{F}_Z)$, wobei \mathcal{F}_X , \mathcal{F}_Y und \mathcal{F}_Z die drei laborfesten, kartesischen Komponenten von \mathcal{F} bezeichnen. Im Allgemeinen hängen diese drei Komponenten sowohl vom Ort als auch von der Zeit ab, das heißt: $\mathcal{F}_Q = \mathcal{F}_Q(X, Y, Z, t)$ mit $Q = X, Y, Z$; Spezialfälle sind statische (zeitlich konstante) beziehungsweise homogene (räumlich konstante) Felder.

Ein wichtiger Typ von Feld ist der des Laserfeldes. Er eignet sich zur Beschreibung von Laserpulsen, die zum Beispiel zur Ausrichtung von Molekülen (vergleiche Abschnitt 3 dieses Kapitels) Verwendung finden. Laserfelder sind sowohl Funktionen der Zeit als auch des Ortes. Wie jede Form von elektromagnetischer Strahlung besteht Laserstrahlung aus einem zeitabhängigen elektrischen Feld E und einem zeitabhängigen magnetischen Feld B , die bei-

7) Der allgemeine Hamilton-Operator für ein quantenmechanisches System und Feld wird zum Beispiel in Haken/Wolf (2003: Kapitel 16) oder Schleich (2001: Kapitel 14) ausführlich besprochen.

8) Beschrieben zum Beispiel in Jensen (2007: Kapitel 11, Abschnitt 3), Piela (2007: Kapitel 12, Abschnitt 2 und 3) oder Helgaker/Jørgensen/Olsen (2000: Kapitel 15, Abschnitt 5).

9) Eines dieser vielen ist Shadowitz (1975).

de senkrecht zueinander und jeweils senkrecht zur Ausbreitungsrichtung e_k der Strahlung oszillieren. Wie sich jedoch zeigen lässt, ist es möglich die Wechselwirkung des Feldes mit dem Molekül ausschließlich mit Hilfe des elektrischen Feldes E auszudrücken.¹⁰⁾ Außerdem kommt nur linear polarisiertes Laserlicht zur Anwendung, das heißt solches, dass sich in eine bestimmte Richtung ausbreitet. Falls die Ausbreitung in Richtung der laborfesten e_Y -Achse erfolgt¹¹⁾, lässt sich die elektrische Komponente des Feldes so wählen, dass¹²⁾

$$E(t) = E_0 \epsilon(t) \cos(\omega t - K \cdot Y) e_Z; \quad (5.3)$$

E_0 bezeichnet die Amplitude, ω die Zentralfrequenz, $\epsilon(t)$ die Einhüllende als Funktion der Zeit¹³⁾, und K die Wellenzahl der Laserstrahlung, die über

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.4)$$

mit dessen Wellenlänge λ verknüpft ist. Wird darüber hinaus zur Beschreibung der Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserfeld die Dipolnäherung verwendet, gilt $K \cdot Y \approx 0$, das heißt, es wird dann (unter anderem) angenommen, das Laserfeld sei über das Volumen des Moleküls zu einem festen Zeitpunkt räumlich konstant.¹⁴⁾ Zur Charakterisierung des Laserpulses im Rahmen der Dipolnäherung sind demnach drei Größen von Bedeutung: die Amplitude des Feldes E_0 , die Zentralfrequenz ω und die Einhüllende $\epsilon(t)$.

□ Amplitude und Intensität

Die Amplitude E_0 bestimmt die maximale Stärke des Laserpulses, das heißt dessen maximale Intensität I_{\max} . Sie ist für ein Feld der Form Gleichung (5.3) gegeben durch

$$I_{\max} = c \epsilon_0 |E_0|^2, \quad (5.5)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , und zu unterscheiden von der momentanen Intensität des Lasers

$$I_{\text{mom}}(t) = c \epsilon_0 |E(t)|^2. \quad (5.6)$$

Zur Ausrichtung von Molekülen verwendet man typischerweise Laserpulse mit maximalen Intensitäten im Bereich von $I_{\max} = 1, \dots, 100 \text{ TW/cm}^2$ ($1 \text{ TW/cm}^2 = 10^{12} \text{ W/cm}^2$), vergleiche Abschnitt 3 dieses Kapitels. Nach heutigem Stand der Technik sind dies Felder mittlerer Stärke; Laserpulse mit Intensitäten von $I_{\max} = 10^{20} \text{ W/cm}^2$ liegen durchaus im Bereich des Möglichen.¹⁵⁾

10) Dies ist eine Frage der Eichung. Die hier durchgehend verwendete Formulierung entspricht der sogenannten Längen-Eichung. Vergleiche dazu zum Beispiel Yang (1976) oder Schleich (2001: Kapitel 14).

11) Häufig findet man für diese Form von Feld die ungenaue Formulierung, der Laser sei in e_Z -Richtung polarisiert. Wird im Folgenden von Polarisation gesprochen, so ist damit stets die Richtung der elektrischen Komponente des Laserfeldes gemeint.

12) Wenngleich der angegebene Ausdruck für die elektrische Komponente des Laserpulses oft Verwendung findet, so ist er nur näherungsweise korrekt. Genau genommen muss der Laser zunächst durch das Vektorpotential $A(t)$ charakterisiert werden, aus dem sich dann das elektrische Feld durch gewisse Vorschriften errechnen lässt. Für die hier durchgeführten Untersuchungen ist die Art der Beschreibung angemessen, da die Einhüllende des Lasers $\epsilon(t)$ im Vergleich zur Laserfrequenz sich nur langsam ändert. Hinweise zur exakten Behandlung geben zum Beispiel Schleich (2001: Kapitel 14) oder Steinfeld (1993: Kapitel 1, Abschnitt 6).

13) Im Allgemeinen ist die Einhüllende auch noch eine Funktion des Ortes. Von dieser Möglichkeit wird hier abgesehen.

14) Diskutiert werden dieser und weitere, sich aus der Dipolnäherung ergebende Zusammenhänge zum Beispiel in Schleich (2001: Kapitel 14, Abschnitt 3).

15) Siehe dazu Schwörer (2006).

□ Zentralfrequenz

Die Zentralfrequenz ω entscheidet, welcher Typ von molekularer Bewegung durch den Laserpuls angeregt wird. Entspricht sie der Übergangsfrequenz $\omega_{\nu,\mu}$ zweier molekularer Eigenenergien, E_ν und E_μ , so ist das Feld resonant zu diesem Übergang; man spricht dann von resonanter Anregung. Ist die Frequenz dagegen zu keinem Übergang identisch, so bezeichnet man das Laserfeld als nicht-resonant. Der Begriff Resonanz sollte in diesem Zusammenhang jedoch nicht missverstanden werden: Da ein Laserpuls zeitlich begrenzt ist, enthält das Feld E nicht nur eine Frequenz, sondern eine ganze Bandbreite Ω verschiedener Frequenzen. Die Bandbreite Ω ist über

$$\Omega t_{1/2} = \Lambda_\epsilon \hbar \quad (5.7)$$

mit der Pulsdauer $t_{1/2}$ des Laserlichts verbunden; Λ_ϵ ist eine Konstante, die je nach Pulsform unterschiedlich ist. Auch der hier eingeführte Begriff der Pulsdauer verleitet zu Fehlschlüssen: Die Pulsdauer entspricht der Halbwertsbreite des Pulses (oft auch *full width at half maximum*), die definiert ist als

$$t_{1/2} = |t_1 - t_2| \quad \text{mit} \quad |\epsilon(t_i)|^2 = \frac{\max |\epsilon(t)|^2}{2} \quad \text{für} \quad i=1,2 \quad \text{und} \quad t_1 \neq t_2, \quad (5.8)$$

das heißt als das Zeitintervall, in dem das Betragsquadrat der Einhüllenden größer ist als die Hälfte seines Maximalwerts. Die Halbwertsbreite muss von der Gesamtdauer des Laserpulses t_{puls} unterschieden werden. Welche der beiden Größen im Folgenden gemeint ist, geht aus dem besprochenen Kontext hervor.

□ Einhüllende

Die Einhüllende $\epsilon(t)$ eines Laserpulses bestimmt dessen Form. Sieht man von den zeitabhängigen magnetischen Feldern ab, vergleiche Paragraph 3 dieses Abschnitts, wird in dieser Arbeit durchgehend ein gaußförmiger Laserpuls verwendet.¹⁶⁾ Für diesen Pulstyp schreibt sich die Einhüllende als

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{t_{1/2}^2} t^2\right) \quad (5.9)$$

und es ist $\Lambda_\epsilon = 4 \ln 2$, vergleiche Gleichung (5.7). Eine andere Form, die in dieser Arbeit Verwendung findet, ist der Rechteckpuls, siehe unten.

Neben Laserfeldern wird in dieser Arbeit auch der Einfluss von Magnetfeldern auf die Quantendynamik von Molekülen diskutiert. Einige Eigenschaften dieser Felder und die physikalischen Phänomene, die mit der Wechselwirkung von Molekülen mit Magnetfeldern verbunden sind, werden im nächsten Paragraphen besprochen.

§3: Kernspins in Magnetfeldern Sie gilt für die Chemie als wichtige Disziplin der Spektroskopie: die magnetische Kernresonanzspektroskopie, auch: NMR. Ihr Ziel ist wie das eines jeden Verfahrens der molekularen Spektroskopie die Vermessung eines Teils des Spektrums eines Moleküls, um Aufschluss über dessen Eigenschaften zu erhalten. Der Teil des Spektrums, der für die Kernresonanzspektroskopie zugänglich ist, liegt im Bereich von 10^{-26} J, die Übergangsfrequenzen $\omega_{\nu,\mu}$ im MHz-Bereich; vermessen wird es durch den Einsatz statischer und zeitabhängiger Magnetfelder. Wie der Name der Methode deutlich macht, ist dies die

¹⁶⁾ Gaußförmige Laserpulse erfreuen sich bei Experimentatoren großer Beliebtheit, bereiten Theoretikern hingegen häufig Schwierigkeiten. So haben derartige Pulse keinen definierten Anfangspunkt, was numerisch nicht umzusetzen ist. Es wurden daher eine Vielzahl von alternativen Pulsformen entwickelt, um einen Gaußpuls numerisch anzunähern. Vergleiche dazu zum Beispiel Barth/Lasser (2009).

Energieskala, auf der die Wechselwirkungen mit und aufgrund des Kernspins entscheidend sind. Obwohl in Kapitel 6 keine Fragestellung von spektroskopischer Natur untersucht wird, gleicht das dort diskutierte Szenario dem eines typischen Experiments der Kernresonanzspektroskopie. Im Folgenden werden deshalb kurz die Charakteristika der bei einem solchen Experiment eingesetzten Felder und der mit ihnen verbundenen Wechselwirkungen diskutiert.

Wird ein Molekül einem statischen Magnetfeld ausgesetzt, so beobachtet man im Allgemeinen ein Aufspalten seiner molekularen Zustände proportional zur Stärke des Magnetfeldes und abhängig vom elektronischen, Schwingungs-, Rotations- und Kernspinzustand des Moleküls. Dieser Befund ist bekannt als Zeeman-Effekt. Für die Kernresonanzspektroskopie ist lediglich die Aufspaltung der Kernspinzustände interessant: Der theoretischen Beschreibung von Kernresonanzspektren liegt die Vorstellung zugrunde, man könnte die Kernspins eines Moleküls als autarkes Teilsystem betrachten und dieses mit Hilfe eines stark vereinfachten, effektiven Hamilton-Operators beschreiben, der die Einflüsse der übrigen Freiheitsgrade mit Hilfe spezieller Terme berücksichtigt.¹⁷⁾ Da man typischerweise das statische Magnetfeld in e_Z -Richtung polarisiert wählt, das heißt: $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$, schreibt sich der Hamilton-Operator zur Quantifizierung des Zeeman-Effekt als¹⁸⁾

$$\hat{H}^{Zee} = -\hat{d}_Z^{\text{mag}} \cdot B_0, \quad (5.10)$$

wobei \hat{d}_Z^{mag} die e_Z -Komponente des Teils des magnetischen Dipolmoments ist, der auf die Kernspins zurückzuführen ist. Sie schreibt sich für ein System aus n_I Kernspins explizit als¹⁹⁾

$$\hat{d}_Z^{\text{mag}} = \sum_{i=1}^{n_I} \gamma_i \hat{I}_{Z_i}, \quad (5.11)$$

wobei \hat{I}_{Z_i} die e_Z -Komponente des Operators des i -ten Kernspins bezeichnet, vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 4. Das hier eingeführte gyromagnetische Verhältnis γ_i ist eine für jede Kernsorte charakteristische Eigenschaft. Es ist eines jener Merkmale von Kernen, beziehungsweise Quantenteilchen im Allgemeinen, deren Berechnung sich für Theoretiker als außerordentlich schwierig gestalteten: Bisher gelang es nur für wenige Quantenobjekte, die gyromagnetischen Verhältnisse korrekt zu berechnen; für viele, darunter alle Atomkerne, ist eine experimentelle Bestimmung notwendig.²⁰⁾ Fasst man die beiden Ausdrücke aus Gleichung (5.10) und Gleichung (5.11) zusammen, so erhält man

$$\hat{H}^{Zee} = - \sum_{i=1}^{n_I} \omega_i^{Zee} \hat{I}_{Z_i} \quad (5.12)$$

mit der Larmor-Frequenz des i -ten Kerns $\omega_i^{Zee} = \gamma_i B_0$. Wie sich der Effekt des statischen Magnetfelds auf ein untereinander nicht-wechselwirkendes Spinsystem aus drei Protonen auswirkt, ist in Beispiel 5.1 und Abbildung 5.1 illustriert. Die dort besprochenen und gezeigten

17) Eine Rechtfertigung dieser Annahme wird in Levitt (2008: Kapitel 8, Abschnitt 1) gegeben. Sie ist auch bekannt als *Spin-Hamiltonian hypothesis*.

18) Wie einleitend zu diesem Paragraphen beschrieben, führt ein externes Magnetfeld auch zur Wechselwirkung mit anderen Freiheitsgraden neben den Kernspins im Molekül. Möchte man diese Einflüsse quantifizieren, muss der hier angegebene Hamilton-Operator modifiziert werden; vergleiche Bowater/Brown/Carrington (1973).

19) In dem hier angegebenen Ausdruck ist die chemische Verschiebung nicht berücksichtigt; der Ausdruck ist nur gültig, sofern die chemische Verschiebung klein ist, wovon im Folgenden stets ausgegangen wird. Vergleiche dazu auch Ernst/Bodenhausen/Wokaun (1987: S. 45) und die Anmerkungen in Kapitel 6.

20) Vergleiche dazu Piela (2007: Kapitel 12, Abschnitt 6, Paragraph 2).

Beispiel 5.1

Zum Einfluss magnetischer Felder auf ein isoliertes Spinsystem am Beispiel von drei Spin-1/2-Teilchen.²¹⁾

Ein System aus drei Spin-1/2-Teilchen wird durch den Gesamtspin $\mathcal{I} = 3/2, 1/2$ charakterisiert; vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 4, insbesondere Tabelle 2.6. Betrachtet man die vier Zustände zu $\mathcal{I} = 3/2$, so sind sie bei Vernachlässigung aller intramolekularen Kernspinwechselwirkungen energetisch entartet. Werden Sie einem statischen, linear in e_Z -Richtung polarisierten Magnetfeld ausgesetzt, so wird die Wechselwirkung der Kernspins mit dem Magnetfeld durch den Operator \hat{H}^{Zee} , Gleichung (5.12), beschrieben. Die Energieverschiebung erhält man aus der Bestimmung seiner Eigenwerte; sie lassen sich unter Verwendung von Gleichung (2.43. b) direkt als

$$E^{Zee} = \hbar m_{\mathcal{I}} \omega^{Zee} \quad (5.13)$$

angeben, wobei für $\mathcal{I} = 3/2$ die Quantenzahl $m_{\mathcal{I}}$ die Werte $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ annehmen kann und $\omega_1^{Zee} = \omega_2^{Zee} = \omega_3^{Zee} \equiv \omega^{Zee}$ ist. Die Zeeman-Aufspaltung ist für den hier betrachteten Fall in Abbildung 5.1 (b) illustriert. Insbesondere ist interessant, dass die Energiedifferenz benachbarter Zustände stets gleich ist; sie beträgt $\hbar \omega^{Zee}$. Verwendet man nun ein Feld der Form wie in Gleichung (5.16), so werden Übergänge zwischen Zeeman-Zuständen erzeugt, die sich um ± 1 im Wert für $m_{\mathcal{I}}$ unterscheiden. Dies lässt sich wie folgt verstehen: Sieht man von der Zeitabhängigkeit des Feldes ab – wie sie sich berücksichtigen lässt, erklärt Abschnitt 3 dieses Kapitels –, ist die Wechselwirkung des Spin-Systems durch die Operatoren $\hat{\mathcal{I}}_{X_i}$ und die Frequenzen ω_i^{RF} bestimmt. Da für ein System aus $n_{\mathcal{I}}$ identischen Kernen $\gamma_1 = \dots = \gamma_{n_{\mathcal{I}}}$ gilt, ist die Frequenz $\omega_1^{\text{RF}} = \dots = \omega_{n_{\mathcal{I}}}^{\text{RF}}$ für alle Kernspins gleich und

$$\hat{\mathcal{I}}_X = \hat{\mathcal{I}}_{X_1} + \dots + \hat{\mathcal{I}}_{X_{n_{\mathcal{I}}}}. \quad (5.14)$$

Der hier eingeführte Operator für die e_X -Komponente des Gesamtkernspins lässt sich auch schreiben als

$$\hat{\mathcal{I}}_X = 1/2 (\hat{\mathcal{I}}_+ + \hat{\mathcal{I}}_-), \quad (5.15)$$

wobei $\hat{\mathcal{I}}_+$ den sogenannten Aufsteigeoperator und $\hat{\mathcal{I}}_-$ den Absteigeoperator bezeichnet. Diese Operatoren erhöhen beziehungsweise erniedrigen den Wert der Quantenzahl $m_{\mathcal{I}}$ um 1, sofern $m_{\mathcal{I}}$ nicht bereits dem größt- beziehungsweise kleinstmöglichen Wert entspricht. Wählt man die Frequenz des Feldes als $\omega = \omega^{Zee}$, werden dementsprechend Übergänge gleicher Stärke zwischen benachbarten Zeeman-Niveaus erzeugt. Da die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus identisch ist (siehe oben), werden durch das zweite Feld alle Zeeman-Niveaus angeregt. Im Kernresonanzspektrum eines solchen – fiktiven! – Systems sähe man nur ein Linie passend zur Frequenz ω^{Zee} , vergleiche Abbildung 5.1 (c). Ein solches Spektrum sähe man auch für ein isoliertes Proton im Magnetfeld – ω^{Zee} entspricht der Frequenz des Übergangs zwischen den beiden Zuständen $m_{\mathcal{I};=1/2} = \pm 1/2!$

Aspekte gelten auch allgemein: Energien von Kernspinzuständen eines aus $n_{\mathcal{I}}$ identischen Kernspins bestehenden Spinsystems zu gleichem \mathcal{I} aber unterschiedlichem $m_{\mathcal{I}}$ spalten bei Anwesenheit eines statischen Magnetfelds in $2\mathcal{I} + 1$ Zustände unterschiedlicher Energie auf, mit einer Energiedifferenz benachbarter Zustände von $\hbar \omega_1^{Zee} = \dots = \hbar \omega_{n_{\mathcal{I}}}^{Zee} \equiv \hbar \omega^{Zee}$. Diese unterschiedlichen Energieniveaus können durch (mindestens) ein weiteres, zeitabhängiges und senkrecht zum ersten Feld stehendes Magnetfeld $\mathbf{B} = (B_1 \cos(\omega t), 0, 0)$ angeregt werden. Die Wechselwirkung eines Moleküls mit dem zweiten Feld wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}^{\text{RF}} = b(t) B_1 \cos(\omega t) \sum_{i=1}^m \omega_i^{\text{RF}} \hat{\mathcal{I}}_{X_i} \quad (5.16)$$

quantifiziert; $\omega_i^{\text{RF}} = B_1 \gamma_i$; die Größe $\hat{\mathcal{I}}_{X_i}$ bezeichnet die e_X -Komponente des Operators für den i -ten Kernspin; die Einhüllende $b(t)$ wird typischerweise als Rechteckpuls gewählt, das heißt in der Form

$$b(t) = \begin{cases} 1 & \text{falls } 0 < t \leq t_{\text{Puls}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (5.17)$$

²¹⁾ Die genannten Eigenschaften der Auf- und Absteigeoperatoren werden zum Beispiel in Edmonds (1960: Kapitel 2, Abschnitt 3) bewiesen.

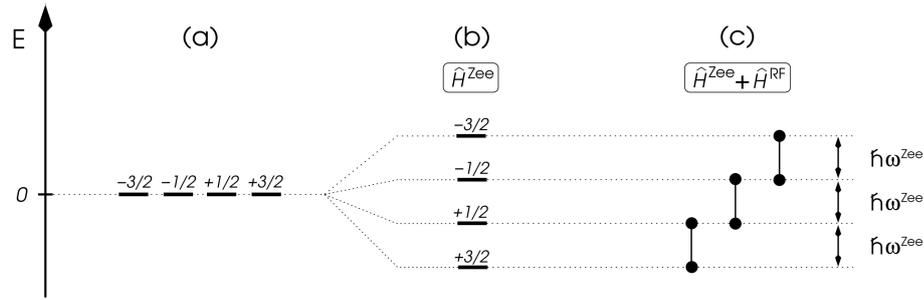


Abbildung 5.1

Schema zum Einfluss von Magnetfeldern auf ein isoliertes Spinsystem, bestehend aus drei Spin-1/2-Teilchen: (a) illustriert den feldfreien Fall; (b) das Spinsystem unter Einfluss eines statischen, in e_Z -Richtung polarisierten Magnetfelds; (c) den Einfluss eines zusätzlichen, zeitabhängigen Magnetfeldes, polarisiert in e_X -Richtung (die senkrechten Linien veranschaulichen die möglichen Übergänge).

mit der Gesamtpulsdauer t_{puls} .²²⁾ Gilt für die Frequenz des Feldes $\omega = \omega_i^{\text{Zee}}$, so ist das Feld resonant zur Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus des Kernspins \mathcal{I}_i . Es werden dann durch das Feld Übergänge zwischen Zuständen erzeugt, die sich um die Werte ± 1 in der Quantenzahl $m_{\mathcal{I}_i}$ unterscheiden, siehe Abbildung 5.1 und Beispiel 5.1. Wie sich die Zeitabhängigkeit des Feldes berücksichtigen lässt, wird in Abschnitt 3 dieses Kapitels erläutert.

Gäbe es Kernresonanzspektren isolierter, untereinander nicht-wechselwirkender Spinsysteme, so wären sie nur wenig interessant: Je nach der Wahl der Frequenz ω sähe man genau eine Linie, die der Übergangsfrequenz ω^{Zee} des jeweiligen Spinsystems entspräche, vergleiche auch Beispiel 5.1.²³⁾ Reale Kernresonanzspektren allerdings sind weitaus vielfältiger. Grund hierfür sind die internen Wechselwirkungen zwischen den Spins und den anderen molekularen Freiheitsgraden. Für die Kernresonanzspektroskopie sind die relevanten: die chemische Verschiebung, die dipolare Wechselwirkung, die J -Kopplung und die quadrupolare Wechselwirkung.²⁴⁾ Sie alle bewirken, dass Kernspinzustände einer bestimmten Gesamtkernspinquantenzahl \mathcal{I} in der Regel nicht entartet vorliegen, sondern sich in ihren Energien unterscheiden, auch wenn das Molekül keinen externen Magnetfeldern ausgesetzt ist. Existieren im betrachteten Molekül keine Kerne mit einem Quadrupolmoment, das heißt mit $\mathcal{I}_i > 1/2$, so ist die dipolare Wechselwirkung die größte Wechselwirkung zwischen Kernspins. Der Hamilton-Operator für diese Wechselwirkung schreibt sich für ein Molekül mit m Kernen als²⁵⁾

$$\hat{H}^{\text{DD}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{i'=1}^{m'} \zeta_{ii'}^{\text{DD}} (\hat{\mathcal{I}}_i \cdot \hat{\mathcal{I}}_{i'} - 3 (\hat{\mathcal{I}}_i \cdot \mathbf{e}_{ii'}) (\hat{\mathcal{I}}_{i'} \cdot \mathbf{e}_{ii'})) ; \quad (5.18)$$

die Konstante

$$\zeta_{ii'}^{\text{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_i \gamma_{i'}}{r_{ii'}^3}, \quad (5.19)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante bezeichnet, heißt dipolare Kopplungskonstante; die Vektoren $\mathbf{e}_{ii'}$ sind die Einheitsvektoren entlang der Verbindungslinie zwischen i -tem und

22) Eine ausführlichere Beschreibung liefert zum Beispiel Levitt (2008: Kapitel 10, Abschnitt 8).

23) So sähe man zum Beispiel im Spektrum Ethens C_2H_4 genau eine Linie, die zur Frequenz $\omega^{\text{Zee}} = \gamma_p B_0$ gehörte. Die Größe γ_p bezeichnet dabei das gyromagnetische Moment des Protons.

24) Im Einzelnen vorgestellt werden diese Wechselwirkungen zum Beispiel in Levitt (2008: Kapitel 9).

25) Vergleiche Levitt (2008: S. 212).

i' -tem Kern, $r_{ii'}$ quantifiziert den Abstand beider Kerne.²⁶⁾ Aus Gleichung (5.18) geht hervor, dass die dipolare Wechselwirkung explizit vom Abstand der Kerne abhängt. Wie in Kapitel 6 für ein einfaches Modellsystem gezeigt wird, hat dies auch zur Folge, dass sich durch die Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung auch die übrigen Eigen-Energien eines Moleküls, zum Beispiel dessen Torsionsenergien, verschieben können – mit erstaunlichen Konsequenzen für die Quantendynamik der Kernspinsomere des betrachteten Systems.

Für Felder, deren Intensitäten im $1\text{TW}/\text{cm}^2$ -Bereich liegen, ist es möglich den Hamilton-Operator für Molekül und Feld in der Form $\hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ zu schreiben, die Dipolnäherung zu verwenden und das Feld mit Hilfe der Maxwell-Theorie zu beschreiben. Felder werden in dieser Näherung charakterisiert durch ihre Einhüllende, ihre Zentralfrequenz und ihre Intensität. Magnetische Felder wechselwirken in erster Näherung mit den Spins eines Moleküls; statische Felder führen zu einer Zeeman-Aufspaltung molekularer Eigenzustände, zeitabhängige Magnetfelder können zur Anregung dieser Zeeman-Zustände führen. Für ein detailliertes Verständnis von Kernspinspektren, die mit Hilfe von Magnetfeldern aufgenommen werden, ist unter anderem die dipolare Wechselwirkung wesentlich.

Die in diesem Abschnitt charakterisierten Felder finden neben der Kernresonanzspektroskopie die unterschiedlichsten Anwendungen zur Analyse und Manipulation von Molekülen. Laserfelder werden beispielsweise bei der theoretischen Beschreibung der Ausrichtung von Molekülen durch Laserpulse benutzt, wie in Abschnitt 4 dieses Kapitels nachzulesen ist. Zuvor wird zusammengefasst, welche Strategien zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in dieser Arbeit zur Anwendung kommen.

5.3 Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung Bei den Prozessen, die in dieser Arbeit untersucht werden, dient der Einsatz von Feldern der Manipulation und Kontrolle von Molekülen. Das Ziel ist es dabei grundsätzlich, den Zustand des Moleküls zu ändern und durch das Feld ein Wellenpaket zu erzeugen, das die gewünschten Eigenschaften zeigt. Angenommen wird dabei stets, dass sich das System vor der Wechselwirkung in einem Energie-Eigenzustand befindet, beziehungsweise im thermischen Gleichgewicht, in dem jeder Energie-Eigenzustand mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auftritt, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4. Schematisch lässt sich das Vorgehen als

$$\Phi_{n_0} \xrightarrow{\hat{H}^{\text{WW}}(t)} \sum_n c_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \Phi_n \quad (5.20)$$

zusammenfassen, wobei n beziehungsweise n_0 hier wieder eine kollektive Quantenzahl bezeichnet; die linke Seite von Gleichung (5.20) symbolisiert das System (beziehungsweise einen Repräsentanten des Systems) vor der Wechselwirkung, die rechte Seite das System nach der Wechselwirkung mit dem externen Feld. Gegenstand dieses Abschnitts ist die systematische Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten c_n , das heißt die Quantifizierung des Einflusses einer von außen angelegten, zeitabhängigen Wechselwirkung auf den Zustand der Moleküle.

Zwei Verfahren zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung werden besprochen: die zeitabhängige Störungstheorie und die Näherung des plötzlichen Übergangs. Die Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten in Gleichung (5.20) werden angegeben und die für ihre Bestimmung zentralen Größen diskutiert. Im Anschluss daran wird erläutert, wie die Verfahren erweitert werden müssen, wenn sich das System vor der Wechselwirkung mit dem Feld im thermischen Gleichgewicht befand. Die hier erläuterten Methoden sind

26) Vergleiche dazu zum Beispiel Levitt (2008: Kapitel 9).

■ nicht neu und können in den zitierten Literaturstellen im Detail nachgelesen werden.

§1: Zeitabhängige Störungstheorie Um die Wirkung eines oder mehrerer zeitabhängiger Felder auf ein Molekül zu bestimmen, muss die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), für Molekül und Feld gelöst werden, das heißt – unter den in Abschnitt 2, Paragraph 1 dieses Kapitels genannten Bedingungen – für den (Gesamt-)Hamilton-Operator $\hat{H}(t) = \hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}(t)$. Dazu wird üblicherweise angenommen, dass es möglich sei, einzelne molekulare Freiheitsgrade, das heißt Schwingungen, Rotationen et cetera, selektiv anzuregen. Wie es im vierten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben wird, liegt beispielsweise der Theorie zur Ausrichtung die Idee zugrunde, die Rotations- beziehungsweise die Rotations-Kontorsionsfreiheitsgrade eines Moleküls ließen sich gezielt und unabhängig von den übrigen Freiheitsgraden durch den Einsatz nicht-resonanter Laserpulse steuern. Ausgehend von dieser Prämisse wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, Gleichung (2.1), nur für die durch das Feld manipulierten Freiheitsgrade gelöst, das heißt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = (\hat{H}^{\text{red}} + \hat{H}^{\text{WW}}(t)) \Psi(t), \quad (5.21)$$

wobei \hat{H}^{red} den Hamilton-Operator für die manipulierten Freiheitsgrade des Moleküls bezeichnet. Diese Gleichung exakt zu lösen, ist selbst für die reduzierte Zahl von Freiheitsgraden sehr schwierig; häufig muss auf eines der vielen existierenden Näherungsverfahren zurückgegriffen werden.²⁷⁾

Ein Verfahren ist die zeitabhängige Störungstheorie. Idee dieser Theorie ist folgende: Das zu behandelnde System wird aufgeteilt in ein »ungestörtes« System, beschrieben durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}^{[0]}$, und eine »Störung«, quantifiziert durch den zeitabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}'(t)$.²⁸⁾ Um die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für das Gesamtsystem mit dem Hamilton-Operator $\hat{H}(t) = \hat{H}^{[0]} + \hat{H}'(t)$ zu lösen, schreibt man zunächst $\Psi(t)$ als Linearkombination stationärer Zustände

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n^{[0]} t\right) \Phi_n^{[0]}, \quad (5.22)$$

wobei $\Phi_n^{[0]}$ die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{[0]}$ zum Eigenwert $E_n^{[0]}$ bezeichnet und n wieder eine kollektive Quantenzahl ist. Setzt man diesen Ansatz in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ein, erhält man das Gleichungssystem

$$\frac{d}{dt} c_{n'}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) \exp(i\omega_{n'n} t) \mathbb{H}'_{n'n}(t) \quad (5.23)$$

mit

$$\omega_{n'n} = \frac{(E_{n'} - E_n)}{\hbar} \quad (5.24)$$

– die zeitliche Entwicklung des Gesamtsystems ist bei Wahl des Ansatzes aus Gleichung (5.22) allein durch die Störung \hat{H}' bestimmt. Bislang wurde noch keine Näherung verwendet; die Lösung von Gleichung (5.23) ist – bei Berücksichtigung aller Eigenfunktionen von $\hat{H}^{[0]}$ in der Entwicklung aus Gleichung (5.22) und nach der erfolgreichen Berechnung der Matrixelemente $\mathbb{H}'_{n'n}$ – äquivalent zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (5.21).

Im Rahmen der Bestimmung der Wellenfunktion $\Psi(t)$ mit Hilfe der zeitabhängigen Stö-

27) Ein Überblick zu diesen Verfahren findet sich zum Beispiel in Tannor (2007: Kapitel 11).

28) Mit dem »ungestörten« System sind nicht zwangsläufig die (relevanten Freiheitsgrade der) Moleküle ohne Feld gemeint, deshalb auch die Einführung der neuen Symbolik. Es kann auch sinnvoll sein, einen Teil des externen Feldes als Teil des »ungestörten« Systems zu betrachten; vergleiche Kapitel 6.

rungstheorie wird nun zunächst angenommen, dass sich durch die Einwirkung des Feldes in Form der Störung \hat{H}' die Koeffizienten $c_n(t)$ nur wenig von ihrem ursprünglichen Wert $c_n(t_0)$ unterscheiden. Befindet sich das System vor der Einwirkung der Störung zum Beispiel im Eigenzustand $\Phi_{n_0}^{[0]}$, dann ist

$$c_n(t_0) = \delta_{n_0 n} \quad \text{und} \quad c_n^{[0]}(t) \equiv c_n(t_0). \quad (5.25)$$

Setzt man diese Bedingung auf der rechten Seite von Gleichung (5.23) ein, erhält man

$$\frac{d}{dt} c_{n'}^{[1]}(t) = -\frac{i}{\hbar} \exp(i\omega_{n'n_0} t) \mathbb{H}'_{n'n_0}(t). \quad (5.26)$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten aus Gleichung (5.23) in erster Ordnung Störungstheorie. Sobald man die Matrixelemente des Störoperators $\mathbb{H}'_{n'n_0}$ berechnet hat, erhält man unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung Gleichung (5.25)

$$c_{n'}^{[1]}(t) = \delta_{n'n_0} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \exp(i\omega_{n'n_0} t') \mathbb{H}'_{n'n_0}(t') dt'. \quad (5.27)$$

Wiederholt man dieses Verfahren und setzt Gleichung (5.27) auf der linken Seite von Gleichung (5.23) ein, so erhält man eine Differentialgleichung zur Bestimmung der Koeffizienten in Störungstheorie zweiter Ordnung et cetera. Durch dieses iterative Vorgehen lässt sich die Lösung der Koeffizienten systematisch verbessern.²⁹⁾

Damit die Störungstheorie sinnvoll ist, sollte die Störung klein im Vergleich zu den Differenzen der Eigenenergien des ungestörten Systems sein. Andernfalls müsste das eben beschriebene Vorgehen oft wiederholt werden, wobei der Aufwand zur Bestimmung der Koeffizienten mit jeder weiteren Ordnung erheblich zunimmt. Darüber hinaus setzt der Gebrauch der zeitabhängigen Störungstheorie zwei Dinge voraus: (i) die Eigenfunktionen und -werte des Hamilton-Operators $\hat{H}^{[0]}$ müssen bekannt sein und (ii) die Matrixelemente der Störung \hat{H}' müssen sich in der Basis der Eigenfunktionen ξ_n^0 (möglichst einfach) berechnen lassen. Die zeitabhängige Störungstheorie findet in dieser Arbeit in Kapitel 6 Anwendung.

§2: Näherung des plötzlichen Übergangs Einen etwas modifizierten Zugang zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung liefert die Näherung des plötzlichen Übergangs, auch bekannt als *sudden approximation*. Hier wird angenommen, die Wechselwirkung zwischen Molekül und Feld finde so schnell statt, dass sich die Moleküle während der Wechselwirkung nicht bewegen und $\hat{T}^{\text{Red}} \approx 0$. Diese Annahme erlaubt es, die Lösung von Gleichung (5.21) als

$$\Psi(t_{0+}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Psi(t_{0-}) \quad (5.28)$$

29) Das hier beschriebene Vorgehen ist nur eine Möglichkeit zur Ableitung der Koeffizienten $c_n^{[p]}(t)$ in p -ter Ordnung Störungstheorie. Sie findet sich auch in den Büchern von Schatz/Ratner (2002: Kapitel 4, Abschnitt 2 und 3) oder Haken/Wolf (2003: Kapitel 17, Abschnitt 2). Eine alternative Behandlung, die auf der Einführung eines Störparameters beruht, ist zum Beispiel in Cohen-Tannoudji/Diu/Laloë (1999: Kapitel 13, Abschnitt 1 und 2) zu finden.

zu schreiben ^{30), 31)}; $\Psi(t_{0+})$ ist hier die Wellenfunktion zum Zeitpunkt des Abschaltens des Feldes, $\Psi(t_{0-})$ beschreibt das System unmittelbar vor Einschalten des Feldes. Da sich das System vor der Wechselwirkung in einem molekularen Eigenzustand befinden soll, das heißt $\Psi(t_{0-}) = \Phi_{n_0}$, ist es sinnvoll die Wellenfunktion $\Psi(t_{0+})$ nach den Eigenfunktionen Φ_n^{Red} von \hat{H}^{red} zu entwickeln

$$\Psi(t_{0+}) = \sum_n c_{n_0}(t_{0+}) \Phi_n \quad (5.29)$$

und anschließend die Entwicklungskoeffizienten c_{n_0} zu berechnen. Die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten geschieht im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit auf zwei Weisen: analytisch und numerisch.

Möchte man die Koeffizienten analytisch bestimmen, gelingt dies folgendermaßen: Setzt man den Ansatz aus Gleichung (5.29) in Gleichung (5.28) ein und berücksichtigt, dass sich das System vor Einschalten der Wechselwirkung in einem Eigenzustand befand, das heißt $\Psi(t_{0-}) = \Phi_{n_0}$, so erhält man

$$\sum_n c_n \Phi_n = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Phi_{n_0}. \quad (5.30)$$

Multipliziert man anschließend beide Seiten von Gleichung (5.30) von links mit $\Phi_{n'}^*$ und integriert über den Wertebereich der manipulierten Freiheitsgrade q_1, \dots, q_l des Moleküls, ergibt sich

$$c_{n'} = \int_{q_1} \dots \int_{q_l} \Phi_{n'}^*(q_1, \dots, q_l) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Phi_{n_0}(q_1, \dots, q_l) dV, \quad (5.31)$$

wobei die explizite Form des Volumenelements dV durch die Koordinaten q_1, \dots, q_l bestimmt ist. ³²⁾

Oft ist die Bestimmung der Integrale in Gleichung (5.31) analytisch nicht möglich und numerisch sehr aufwendig. Alternativ ist es dann sinnvoll, Gleichung (5.28) in eine Matrix-Gleichung umzuformen. Dies gelingt mit Hilfe eines Tricks ³³⁾: Zunächst wird ein fiktiver Parameter η eingeführt, sodass

$$\Psi(\eta) = \exp\left(-\eta \frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Psi(t_{0-}) \quad (5.32a)$$

und

$$\Psi(\eta = 0) = \Psi(t_{0-}) \quad (5.32b)$$

$$\Psi(\eta = 1) = \Psi(t_{0+}). \quad (5.32c)$$

30) Die Näherung des plötzlichen Übergangs wird zum Beispiel in Messiah (1990: Kapitel 17, insbesondere Abschnitt 2) diskutiert.

31) Auch für den Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{red}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ lässt sich eine derartige Lösung formal angeben, jedoch ist dann die Verwendung eines Zeitordnungsoperators notwendig, vergleiche zum Beispiel Schatz/Ratner (2002: Kapitel 4, Abschnitt 3). Dort wird auch der Bezug zur zeitabhängigen Störungstheorie hergestellt. Ein solcher Zeitordnungsoperator könnte auch notwendig sein, sollte das Molekül zwei oder mehr Feldern gleichzeitig ausgesetzt sein.

32) Die hier verwendete Methode der spektralen Zerlegung einer Wellenfunktion in Eigenfunktionen kann nachgelesen werden in zum Beispiel Tannor (2007: Kapitel 11, Abschnitt 1).

33) Die folgende Darstellung ist in abgewandelter Form in Gershnel/Averbukh (2008) zu finden.

Schreibt man nun $\Psi(\eta)$ als

$$\Psi(\eta) = \sum_n c_n(\eta) \Phi_n, \quad (5.33)$$

differenziert beide Seiten von Gleichung (5.32a) nach η und wendet anschließend die Schritte aus Gleichung (5.30) und Gleichung (5.31) auf die sich ergebenden Gleichungen an, so erhält man ein System gekoppelter Differentialgleichungen der Form

$$\frac{dc_n(\eta)}{d\eta} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(\eta) \overline{\mathcal{W}}_{n'n}^{WW}. \quad (5.34)$$

wobei $\overline{\mathcal{W}}_{n'n}^{WW}$ die Matricelemente des Operators $\overline{\mathcal{W}}^{WW} = \int_{t_0^-}^{t_0^+} \hat{H}^{WW}(t) dt$ in der Basis der Funktionen Φ_n sind. Dieses Gleichungssystem kann mit Hilfe eines Computerprogrammes in der Regel problemlos gelöst werden. Man erhält die gesuchten Koeffizienten $c(t_0^+)$ nach Lösung von Gleichung (5.34) aus $c_n(\eta = 1) = c_n(t_0^+)$. Jedoch: Wie schon bei der zeitabhängigen Störungstheorie, müssen auch hier die Matricelemente $\overline{\mathcal{W}}_{n'n}^{WW}$ bekannt sein, beziehungsweise sich möglichst ohne großen Aufwand berechnen lassen, damit die Anwendung der Näherung der plötzlichen Änderung sinnvoll ist.

Bei den bisherigen Überlegungen wurden keine Hinweise darauf gegeben, wie sich Systeme behandeln lassen, die sich vor dem Einsatz des Feldes im thermischen Gleichgewicht befanden. Dies wird im nächsten Abschnitt erläutert.

§3: Zur Berücksichtigung der Temperatur Wie in Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 4 ausgeführt wurde, ist die Häufigkeit eines Kernspinisomers in einem Gasverband (unter anderem) durch die Temperatur bestimmt. Würde man die Temperatur nicht berücksichtigen, und damit implizit annehmen, die Temperatur des Systems betrüge $T = 0\text{K}$, befänden sich alle Moleküle in ihrem Grundzustand. Davon abgesehen, dass dies ein rein hypothetisches Szenario ist, wäre in einem solchen Fall die Untersuchung nur einer Kernspinmodifikation möglich; alle Energieniveaus der anderen Kernspinisomere wären nicht besetzt. Nur wenn die Temperatur endlich ist, das heißt $T > 0\text{K}$, tritt jedes Kernspinisomer mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf. Es ist somit notwendig, die bisherigen Strategien zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung so zu modifizieren, dass die endliche Anfangstemperatur berücksichtigt wird. Eine Vorgehensweise, die dies erlaubt, ist:

- 1.) Man bestimmt mit Hilfe von

$$\mathcal{W}_{n_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{n_0}^{\text{Red}}}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}} \quad \text{mit} \quad E_{n_0}^{\text{Red}} = \text{Eigenwerte von } \hat{H}^{\text{red}}, \mathfrak{Z} = \text{Zustandssumme} \quad (5.35)$$

die Zahl der Zustände, die im thermischen Gleichgewicht signifikant besetzt sind, für die Freiheitsgrade, die durch das externe Feld manipuliert werden sollen. Da besetzt streng genommen heißt, $\mathcal{W}_{n_0} > 0$ und dies für $T \neq 0\text{K}$ für jeden der unendlich vielen molekularen Zustände gilt, muss bei numerischen Berechnungen eine untere Schranke definiert werden, zum Beispiel $\mathcal{W}_{n_0} < 10^{-5}$, ab der man die molekularen Zustände als nicht besetzt erachtet.

- 2.) Man löst die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit der Anfangsbedingung $\Psi_{\{n_0\}}(t_0) = \Phi_{n_0}$ für jeden, im Sinne von Schritt 1.) besetzten Zustand, zum Beispiel mit Hilfe einer der in Paragraph 1 und 2 dieses Abschnitts vorgestellten Methode, und erhält $\Psi_{\{n_0\}}(t)$ für diesen Startzustand.
- 3.) Man berechnet für die aus Schritt 2.) erhaltene Wellenfunktion $\Psi_{\{n_0\}}(t)$ den Erwartungs-

wert $\langle \hat{A} \rangle_{\psi_{\{n_0\}}}(t)$ für jede Observable \hat{A} , deren zeitliche Entwicklung man in Abhängigkeit vom eingesetzten Feld untersuchen möchte.

- 4.) Man mittelt die Erwartungswerte aus 3.) über die thermische Anfangsverteilung mit Hilfe von

$$\langle \langle \hat{A} \rangle \rangle(t) = \sum_{n_0=1}^{n_{\text{Krit}}} \frac{\exp\left(-\frac{E_{n_0}^{\text{Red}}}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}} \langle \hat{A} \rangle_{\psi_{\{n_0\}}}(t), \quad (5.36)$$

wobei n_{Krit} die Zahl der berücksichtigten Zustände ist.

Prinzipiell ist diese Vorgehensweise stets anwendbar. Sie wird jedoch bei höheren Temperaturen und schweren Molekülen sehr schnell sehr aufwendig – für schwere Moleküle und/oder hohe Temperaturen sind im thermischen Gleichgewicht anfänglich eine große Zahl molekularer Eigenzustände besetzt. Eine Alternative für solche Fälle bietet die Dichtematrixpropagation.³⁴⁾

Abschließend noch zwei grundsätzliche Bemerkungen: Wenn ein System sich vor der Wechselwirkung mit einem externen Feld im thermischen Gleichgewicht befand, so ist dies während und nach der Wechselwirkung gewöhnlich nicht mehr Fall. Durch das Feld werden auch die Besetzungsgrade der molekularen Zustände verändert und in der Regel zeitabhängig – die Bedingungen für ein thermisches Gleichgewicht sind dann nicht mehr erfüllt. Das bedeutet insbesondere auch, dass das System keine definierte Temperatur mehr besitzt. Der zweite Aspekt betrifft die Bedeutung der Wellenfunktion: Man sollte nicht vergessen, dass es für ein thermisches System nicht mehr möglich ist, *eine* Wellenfunktion für ein Molekül anzugeben, auch nicht als »thermisch gemittelte« Wellenfunktion analog zu den thermisch gemittelten Erwartungswerten, Gleichung (5.36). Siehe dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 4.

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für Molekül und Feld kann in der Regel nur mit Hilfe eines Näherungsverfahrens gelöst werden. Ist die Wechselwirkung mit dem Feld klein gegen die Energiedifferenzen der manipulierten Freiheitsgrade, so kann die zeitabhängige Störungstheorie verwendet werden. Die Koeffizienten in Gleichung (5.20) lassen sich dann mit Hilfe von Gleichung (5.27) bestimmen. Ist das eingesetzte Feld nicht schwach, aber kurz, so ist die Anwendung der Näherung des plötzlichen Übergangs möglich. Die Koeffizienten in Gleichung (5.20) können dann durch Lösung von Gleichung (5.34) bestimmt werden. Zur Berücksichtigung der Temperatur vor der Wechselwirkung mit dem Feld muss die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für jeden Anfangszustand gelöst werden, der im thermischen Gleichgewicht (nennenswert) besetzt ist, und anschließend die Erwartungswerte der Observable des Interesses mit Hilfe von Gleichung (5.36) über die thermische Anfangsverteilung gemittelt werden.

Zur Beschreibung der Quantendynamik von Kernspinsomeren fehlt noch ein wichtiger Aspekt: Die Identifikation von Kernspinsomeren beruht auf Symmetrieprinzipien; die Symmetrien von molekularen Systemen in externen Feldern sind in der Regel andere als für freie Moleküle. Welche Konsequenzen sich daraus ergeben, wird in Abschnitt 5 dieses Kapitels besprochen. Zuvor jedoch soll auf die Konzepte und theoretischen Grundlagen der Ausrichtung von Molekülen eingegangen werden.

5.4 Ausrichtung und Orientierung von Molekülen mit Laserpulsen

Ein sehr beeindruckendes Beispiel für die verschiedenartigen Eigenschaften von Kernspinsomeren ist ihr unterschiedliches Ausrichtungsverhalten. Bei geeigneter Wahl der Parameter des

³⁴⁾ Eine Einführung in die Theorie zur Dichtematrixpropagation bietet Blum (1981).

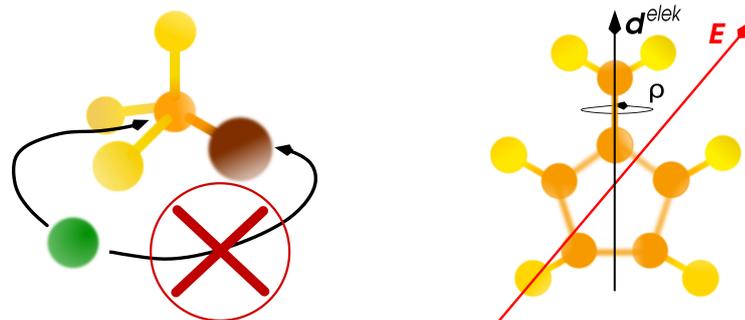


Abbildung 5.2

Zwei Beispiele für molekulare Prozesse, bei denen die Ausrichtung der Moleküle im Raum von Bedeutung ist. Links: chemische Reaktionen vom Typ nukleophile Substitution zweiter Ordnung; rechts: photochemische Anregung von Molekülen durch Wechselwirkung des Dipolmomentes des Moleküls d^{elek} mit einem linear polarisierten Laserpuls E , hier gezeigt für Fulven.

Laserpuls ist es möglich, so eine der Botschaften in Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 2, eines der beiden Kernspinisomere homonuklearer, zweiatomiger Moleküle parallel zur Achse des eingestrahnten Lasers auszurichten und das zweite senkrecht dazu. Sogar ein Kernspinisomer selektiv auszurichten, ist – dann mit Hilfe zweier Laserpulse – möglich. Die Ausrichtung von Molekülen scheint also eine vielversprechende Methode zu sein, um Kernspinisomere von mehratomigen, nicht-linearen Molekülen selektiv zu steuern. Doch: Warum ist es eigentlich nötig ist, die Ausrichtung von Molekülen im Raum zu manipulieren? Welche Methoden gibt es heute, um Moleküle auszurichten beziehungsweise zu orientieren? Wie lassen sie sich theoretisch beschreiben und für welche anderen Prozesse können sie verwendet werden? Diese Fragen zu beantworten, ist Ziel dieses Abschnitts.

Die Abhängigkeit der Orientierung molekularer Prozesse wird am Beispiel der nukleophilen Substitution zweiter Ordnung und photoinduzierter Reaktionen illustriert. Die konzeptionellen und theoretischen Grundlagen der laserinduzierten Ausrichtung symmetrischer und asymmetrischer Kreisel werden für das adiabatische und nicht-adiabatische Regime entwickelt. Die Bedeutung des Ausrichtungsfaktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ wird erläutert und seine Berechnung für das nicht-adiabatische Regime erklärt. Der Abschnitt schließt mit einer Auflistung gegenwärtiger Forschungsinhalte, für die die genannten Methoden zur Ausrichtung genutzt werden. Im Speziellen wird die Möglichkeit diskutiert, mit Hilfe zweier Laserpulse molekulare Rotoren zu konstruieren. Alles Genannte ist bereits bekannt und kann in der zitierten Literatur nachgelesen werden.³⁵⁾

§1: Warum Ausrichtung und Orientierung für Moleküle wichtig sein kann Für die Notwendigkeit der Ausrichtung von Molekülen gibt es zahllose Beispiele. Man wird kaum ein Buch der Organischen Chemie studieren können, ohne dabei auf die Selektivität beziehungsweise Spezifität chemischer Reaktionen zu stoßen. Egal ob Regio-, Stereo-, oder Chemoselektivität beziehungsweise -spezifität: bei vielen Arten von bevorzugtem Reaktionsverhalten spielt die relative Orientierung der Reaktionspartner zueinander eine wesentliche Rolle. Intuitiv ist das auch einsichtig, sind Moleküle doch in der Regel keine sphärischen Objekte. Und ist nicht

35) Es sind bereits mehrere zusammenfassende Artikel zur Ausrichtung und Orientierung von Molekülen erschienen, so zum Beispiel Stapelfeldt/Seideman (2003) und Seideman/Hamilton (2005). Die meisten im Folgenden genannten Aspekte können dort nachgelesen werden. Weitere Artikel, die spezielle Themen im Zusammenhang mit der Ausrichtung von Molekülen behandeln, werden im Verlauf des Abschnitts in den ihnen entsprechenden Zusammenhängen zitiert.

die Chemie geprägt von der Vorstellung, chemische Reaktionen von Molekülen fänden (oft) aufgrund der Wechselwirkung ihrer funktionellen Gruppen statt?

Ein prominentes eindrucksvolles Beispiel für die Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der relativen Orientierung der Reaktionspartner zueinander ist die nukleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung, die sogenannte S_N2 -Reaktion. Dieser Mechanismus ist typisch für Reaktionen an primären Kohlenstoffatomen, wie der Reaktion von Methylverbindungen CH_3X mit Nukleophilen Nu^- , zum Beispiel Hydroxiden OH^- . Er läuft nach dem Prinzip ab



wobei Nu^- das »angreifende« Nukleophil und X^- die sogenannte Abgangsgruppe bezeichnet. Das Interessante an dieser Reaktion ist, dass sie bevorzugt dann abläuft, wenn das Nukleophil Nu^- sich nicht direkt der Abgangsgruppe X annähert, sondern entlang der Methylgruppe CH_3 . Dieser Ablauf ist in Abbildung 5.2 illustriert; man spricht von einem sogenannten »Rückseitenangriff«. ³⁶⁾ Der Erfolg der Reaktion ist somit maßgeblich durch die relative Stellung von Nukleophil Nu^- und Methylverbindung CH_3X bestimmt. Nukleophile Substitutionen sind ein Beispiel für chemische Reaktionen, die aufgrund von Stoßprozessen stattfinden. Ein anderer Typ sind solche, die durch die Wechselwirkung mit Laserstrahlung induziert werden, zum Beispiel Photoreaktionen. Als ein Beispiel wurde nun schon mehrfach die Photoisomerisierung des Fulvens angeführt, vergleiche Kapitel 1 und 2. Solche Prozesse sind ebenfalls abhängig von der Orientierung des Moleküls zum Feld. Und auch das ist verständlich: Wie aus Gleichung (5.2) hervorgeht, ist die Wechselwirkung des Moleküls mit einem externen Feld durch das Skalarprodukt aus Feldvektor E und dem Vektor des elektrischen Dipolmoments des Moleküls d^{elek} bestimmt; der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung ist also je nach relativer Orientierung der beiden Vektoren zueinander unterschiedlich. Dies ist in Abbildung 5.2 rechts noch einmal schematisch gezeigt.

Neben diesen beiden Beispielen existieren noch viele weitere, die allesamt Anlass dazu geben, die Ausrichtung von Molekülen steuern und kontrollieren zu wollen. Um eine derartige Kontrolle zu erlangen, wurden eine Reihe von Strategien entwickelt, die im nächsten Paragraphen kurz umrissen werden.

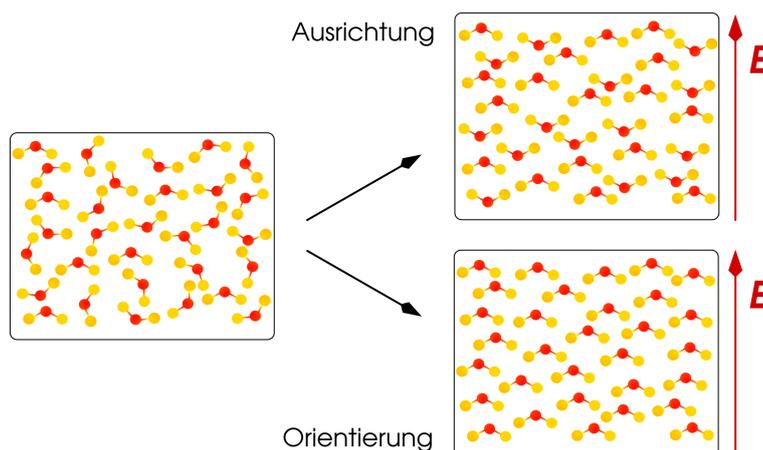
§2: Strategien zur Ausrichtung und Orientierung von Molekülen Bevor nun ein kurzer Überblick zu den existierenden Methoden zur Ausrichtung und Orientierung von Molekülen gegeben wird, soll zunächst klargestellt werden, was der Unterschied zwischen beiden Begriffen ist. Illustriert ist er in Abbildung 5.3 am Beispiel des Wassers H_2O : Von (eindimensionaler) Orientierung spricht man, wenn die Hauptrüchtheitsachsen der Moleküle parallel zueinander und parallel zum eingestrahlten Feld sind, von Ausrichtung dagegen, wenn sie parallel oder anti-parallel zur Richtung des elektrischen Feldes stehen. Aufgrund ihrer Quantennatur ist es nur dann möglich, Moleküle zu orientieren, wenn sie ein permanentes Dipolmoment besitzen, andernfalls lassen sie sich »nur« ausrichten. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 2 erläutert wurde, wird die Orientierung eines Moleküls im Raum durch die drei Euler'schen Winkel, den Rotationsfreiheitsgraden des Moleküls, festgelegt. Möchte man also die Orientierung beziehungsweise die Ausrichtung eines Moleküls steuern, so müssen die Rotationszustände des Moleküls manipuliert werden.

Versuche, Moleküle möglichst effizient auszurichten beziehungsweise zu orientieren, gibt

36) Die Reaktionsraten sind noch durch diverse andere Faktoren bestimmt, wie dem Lösungsmittel, dem Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms, der Art des Nukleophils Nu^- et cetera; für Details siehe zum Beispiel Vollhardt/Schore (2000: Kapitel 6). Obwohl es gern als Paradebeispiel zitiert wird, sei darauf hingewiesen, dass unter Umständen statt einer S_N2 eine Reaktion des Typs S_Ni ablaufen kann, vergleiche dazu Brückner (2003: S. 93 f.).

Abbildung 5.3

Illustration des Unterschieds von Orientierung und Ausrichtung eines Moleküls mit Hilfe eines elektrischen beziehungsweise elektromagnetischen Feldes E . Das hier gewählte Beispiel ist Wasser H_2O .



es schon lange. Bereits in den späten siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts war es mit Hilfe der Hexapol-Fokussierungs-Technik durch den Einsatz starker, statischer, elektrischer Felder möglich, Moleküle zu orientieren. Jedoch gilt die Methode als experimentell aufwendig. Als Alternative hierzu bietet sich die Methode der *brute-force orientation*³⁷⁾ an, die ihren Namen der extremen Stärke der eingesetzten Felder zu verdanken hat. Beide Methoden sind zwar in der Lage, Moleküle zu orientieren, funktionieren jedoch nur dann gut, wenn das zu orientierende Molekül ein starkes Dipolmoment aufweist und sich die Moleküle gut kühlen lassen.³⁸⁾

Als Möglichkeit, die diese Defizite nicht teilt, hat sich die Orientierung und Ausrichtung mit Hilfe von Laserpulsen etabliert. Durch ihre Anwendung ist es nicht nur realisierbar, Moleküle ohne permanentes Dipolmoment entlang einer der Hauptachsen, das heißt eindimensional, auszurichten. Sie lässt auch eine Erweiterung auf die dreidimensionale Ausrichtung von Molekülen zu. Ihr Einsatz stellt somit in Aussicht, die räumliche Ausrichtung beziehungsweise Orientierung eines Moleküls vollständig zu kontrollieren. Darüber hinaus fanden ihre zahlreichen methodischen Facetten Anwendung in den verschiedensten Kontexten der Steuerung und Kontrolle von Molekülen, wie im dritten Paragraphen dieses Abschnitts unterstrichen wird. Die vielfältigen methodischen Feinheiten der laserinduzierten Ausrichtung von Molekülen wird durch die beiden Extreme der adiabatischen und der nicht-adiabatischen Ausrichtung umrahmt. Im Grenzfall der adiabatischen Ausrichtung ist die Pulsdauer t_{Puls} sehr viel größer als eine typische Rotationsperiode des Moleküls (sie lässt sich mit Hilfe von $t_{\text{Rot}} = h/2B$ abschätzen³⁹⁾), das heißt $t_{\text{Puls}} \gg t_{\text{Rot}}$; im Falle der nicht-adiabatischen Ausrichtung ist $t_{\text{Puls}} \ll t_{\text{Rot}}$. In beiden Szenarien wird die Frequenz des Laserpulses in der Regel als nicht-resonant gewählt, das heißt, sie ist sehr viel größer als die Energiedifferenz zweier Rotationszustände, aber deutlich kleiner als die Energiedifferenz zweier vibronischer Zustände.⁴⁰⁾ Mit Hilfe beider Methoden ist es möglich, sowohl eine eindimensionale als auch eine dreidimensionale Ausrichtung von Molekülen zu erreichen, das heißt eine Ausrichtung einer oder aller

37) Siehe dazu Stapelfeldt/Seideman (2003).

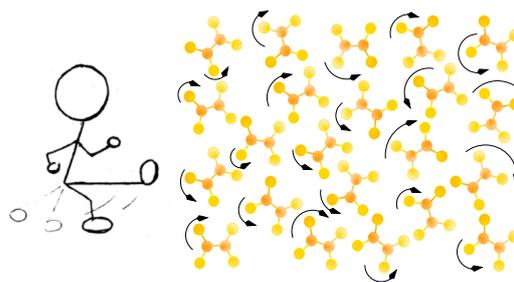
38) Tatsächlich ist es gelegentlich schwierig, Moleküle auf tiefe Temperaturen herunterzukühlen. Der Aufsatz Schnell/Meijer (2009) verschafft einen Überblick zu den gegenwärtigen Möglichkeiten.

39) Für lineare und symmetrische Kreisel lässt sich dies als exakte Rotationsperiode interpretieren, wie auch weiter unten im Text und in Kapitel 7 noch einmal deutlich wird. Für asymmetrische Kreisel lässt sich eine solche Periode nicht mehr exakt definieren, siehe dazu auch Kapitel 7.

40) In der Literatur wird noch zwischen den Fällen quasi-resonant und nicht-resonant unterschieden. Tatsächlich ist es mit Hilfe von Laserpulsen mit einer Frequenz resonant zu einem Schwingungsübergang oder elektrischen Übergang möglich, eine Ausrichtung von Molekülen zu erreichen. Von dieser Möglichkeit wird hier abgesehen, vergleiche jedoch: Stapelfeldt/Seideman (2003).

Abbildung 5.4

Comic zur Wirkung eines ultrakurzen, nicht-resonanten Laserpulses auf einen Gasverband von Molekülen am Beispiel von Ethen. Ein nicht-adiabatischer Laserpuls wirkt als Kick auf das System und erzeugt ein Ensemble rotierender Moleküle. (Das Männchen ist nicht maßstabgetreu.)



drei Hauptachsen des Moleküls zu den Polarisationsachsen des eingesetzten Feldes. Eindimensionale Ausrichtung ist durch die Verwendung linear polarisierter Laserpulse möglich, dreidimensionale Ausrichtung mit Hilfe von elliptisch polarisierten Laserfeldern oder einer Kombination linear polarisierter Pulse mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Verwendet man Methoden der adiabatischen Ausrichtung, so kommt die Ausrichtung der Moleküle durch die Erzeugung sogenannter *pendular states* zustande. In dieser Arbeit wird diese Technik nur für qualitative Argumentationen herangezogen, vergleiche Abschnitt 5 dieses Kapitels; eine ausführliche Darstellung ist in der eingangs zu diesem Abschnitt zitierten Literatur zu finden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Ausrichtung der Moleküle nur während der Wechselwirkung erhalten bleibt – wird das Laserfeld abgeschaltet, ist die Ausrichtung verschwunden. Strategien, die unter die Methodik der nicht-adiabatischen Ausrichtung fallen, leiden unter diesem Manko nicht: Auch nach Abschalten des Lasers gibt es Zeitpunkte, zu denen die Moleküle eine deutliche Ausrichtung zeigen. Bei dieser Variante wird die Ausrichtung von Molekülen durch die Erzeugung von Rotationswellenpaketen erreicht. Da der Laserpuls wegen seiner geringen Dauer nur sehr kurz auf die Moleküle einwirkt, fungiert er – klassisch gesprochen – als »Kick«⁴¹⁾; illustriert ist dies in Abbildung 5.4. Die durch den Kick erzeugten Wellenpakete zeigen zu bestimmten Zeiten eine Rephasierung⁴²⁾, sogenannte Rekurrenzen. Demonstriert wurde dies bereits in Kapitel 1: In Abbildung 1.5 ist das periodische Verhalten von Wellenpaketen nach der Wechselwirkung mit einem kurzen, linear polarisierten Laserpuls zur eindimensionalen Ausrichtung am Beispiel von N₂ illustriert. Dort ist auch zu sehen, wie die eindimensionale Ausrichtung von Molekülen quantitativ erfasst wird – mit Hilfe des Ausrichtungsfaktors $\langle \cos^2 \theta \rangle$ beziehungsweise dem thermisch gemittelten Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$. Für diesen Faktor gilt

$$0 \leq \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle \leq 1 ; \quad (5.38)$$

die Bedeutung seiner Werte ist in Tabelle 5.1 angegeben. Mit seiner Hilfe lässt sich entscheiden, ob die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül entlang der Polarisationsachse der Feldes zu finden, gegenüber dem Wert im thermischen Gleichgewicht höher oder geringer ausfällt. Möchte man also eine gute (Anti-)Ausrichtung der Moleküle entlang der Feldachse erreichen, so müssen die Parameter des Lasers, vergleiche Abschnitt 2, Paragraph 2 dieses Kapitels, so gewählt werden, dass dieser Faktor möglichst groß beziehungsweise klein wird. Wie sich der Ausrichtungsfaktor durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berechnen lässt,

41) Man kann zeigen, dass das Verhalten von Molekülen direkt nach der Wechselwirkung auch klassisch zu verstehen ist; dies erlaubt die hier verwendete klassische Nomenklatur. Vergleiche dazu zum Beispiel Seideman (1999).

42) Die Sprachregelung für Kohärenz und Rephasierung ist nicht eindeutig und oft miteinander vermischt. Häufig wird auch davon gesprochen, dass die Wellenpakete zum Zeitpunkt einer Rekurrenz »Kohärenzen« zeigen. Dies ist jedoch irreführend, weil Wellenpakete über den ganzen Zeitraum kohärent sind, sofern nicht die Umgebung des Gases mitbetrachtet wird. Es wird deshalb hier von Rephasierung gesprochen.

Tabelle 5.1

Die Bedeutung der Werte des (gegebenenfalls thermisch gemittelten) Ausrichtungsfaktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ zur Quantifizierung der eindimensionalen Ausrichtung eines Moleküls. In der Regel wählt man das elektrische Feld des Laserpulses entlang der laborfesten e_z -Achse polarisiert, sodass der Winkel θ den Winkel zwischen laborfester e_z -Achse und der molekülfesten e_z -Achse bezeichnet, vergleiche auch Abbildung 2.1 und Tabelle 2.2.

Ausrichtungsfaktor	Bedeutung
$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 1/3$	isotrope Verteilung Die Wahrscheinlichkeit, die Hauptachse eines Moleküls unter einem bestimmten Winkel θ zu finden, ist für jeden Winkel gleich. Für ein Molekül in einem Gasverband von Molekülen im thermischen Gleichgewicht ist dies stets der Fall.
$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle > 1/3$	Moleküle zeigen Ausrichtung Die Wahrscheinlichkeit, die Hauptachse eines Moleküls entlang der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes des Laserpulses zu finden, ist gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erhöht. Ist $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 1$, so ist die Wahrscheinlichkeit, die Hauptachse eines Moleküls entlang der Feldachse zu finden, identisch zu 1.
$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle < 1/3$	Moleküle zeigen Anti-Ausrichtung Die Wahrscheinlichkeit, die Hauptachse eines Moleküls entlang der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes des Laserpulses zu finden, ist gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erniedrigt. Ist $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 0$ ist die Wahrscheinlichkeit, die Hauptachse eines Moleküls senkrecht der Feldachse zu finden, identisch zu 1.

In allen drei Fällen sollte beachtet werden, dass mit Hilfe des Faktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ nur Aussagen über die Ausrichtung der e_z -Achse zur e_z -Achse getroffen werden können; er erlaubt keine Schlussfolgerungen über die Ausrichtung der anderen beiden Hauptachsen.

wird im nächsten Paragraphen entwickelt.

§3: Theorie zur eindimensionalen Ausrichtung von Molekülen Um den Einsatz nicht-resonanter Laserpulse zur Ausrichtung von Molekülen zu simulieren, wird zunächst angenommen, das Laserfeld manipulierte ausschließlich die Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls, sodass $\hat{H}^{\text{red}} = \hat{H}^{\text{Rot}}$ in Gleichung (5.21). Der Hamilton-Operator für das nicht-resonante Laserfeld kann dann geschrieben werden als ⁴³⁾

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -\frac{1}{4} \epsilon^\dagger(t) \cdot \alpha \cdot \epsilon(t). \quad (5.39)$$

In Gleichung (5.39) bezeichnet $\epsilon(t)$ die Einhüllende der elektrischen Komponente des Laserfeldes und α den Tensor der dynamischen Polarisierbarkeit des Moleküls, der über

$$\mathbf{d}^{\text{elek,ind}}(t) = \alpha \cdot \epsilon(t) \quad (5.40)$$

in Beziehung mit dem durch das Feld im Molekül induzierten Dipolmoment $\mathbf{d}^{\text{elek,ind}}$ steht. ⁴⁴⁾ Es ist bemerkenswert: Für die Ausrichtung mit Hilfe von Laserpulsen ist einerseits nur die Einhüllende des Laserpuls entscheidend; andererseits spielt das permanente Dipolmoment des Moleküls keine Rolle und nur die dynamische Polarisierbarkeit des Moleküls ist für die Wechselwirkung mit dem Laserpuls von Belang. Die dynamische Polarisierbarkeit ist im All-

43) Ein Beweis basierend auf der Entwicklung nach molekularen Eigenfunktionen ist zum Beispiel im Anhang von Seideman/Hamilton (2005) zu finden; eine alternative Beweisführung auf Grundlage des sogenannten (t, t') -Formalismus liefert Moiseyev/Seideman (2006). Beide Beweise setzen die Gültigkeit der Dipolnäherung voraus und machen Gebrauch der sogenannten Näherung rotierender Phasen, besser bekannt als *rotating wave approximation*.

44) Dass Dipolmoment und Polarisierbarkeit als molekulare Größen nicht als Operatoren gekennzeichnet sind, ist beabsichtigt: Um beide Gleichungen, Gleichung (5.39) und Gleichung (5.40), zu erhalten, wird über alle vibronischen Zustände gemittelt, das heißt, es handelt sich in beiden Gleichungen um Erwartungswerte.

gemeinen abhängig vom vibronischen Zustand des Moleküls. Ihre raumfesten Komponenten schreiben sich für den vibronischen Grundzustand als ⁴⁵⁾

$$\alpha_{QQ'}(\chi, \theta, \phi) = \sum_{i \neq 0} \sum_{n \neq 0} \frac{2(E_{i,n} - E_{i=0,n=0})}{(E_{i,n} - E_{i=0,n=0})^2 - (\hbar\omega)^2} (\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{0,0\},\{i,n\}} (\hat{d}_{Q'}^{\text{elek}})_{\{i,n\},\{0,0\}}, \quad (5.41)$$

wobei: i den elektronischen und n den Schwingungszustand charakterisiert, vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 2 beziehungsweise 3; $E_{i,n}$ die Energien zu den vibronischen Zuständen Φ_i^{El} , Φ_n^{Vib} bezeichnen; $(\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{i',n'\},\{i,n\}}$ die Matrixelemente des Operators für das elektrische Dipolmoment in der Basis der vibronischen Funktionen Φ_i^{El} , Φ_n^{Vib} benennen; und ω die Zentralfrequenz des eingesetzten Laserpulses ist. In der Regel werden bei theoretischen Arbeiten zur Ausrichtung statt der hier angegeben dynamischen vibronischen Polarisierbarkeiten die statischen elektronischen Polarisierbarkeiten verwendet. Dies hat sich bislang als vernünftige Näherung erwiesen. ⁴⁶⁾

Wie im vorangegangenen Paragraphen erläutert, ist eine eindimensionale Ausrichtung durch Verwendung eines linear-polarisierten Laserpulses möglich, zum Beispiel von der Form wie in Gleichung (5.3). Wie in Details 5.1 gezeigt wird, reduziert sich der Hamilton-Operator aus Gleichung (5.39) für einen solchen Puls auf

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -|\epsilon(t)|^2 \left(\alpha^{[2,0]} \mathcal{D}_{0,0}^2 + \alpha^{[2,2]} (\mathcal{D}_{0,2}^2 + \mathcal{D}_{0,-2}^2) \right) \quad (5.42a)$$

für einen asymmetrischen Kreisel, beziehungsweise für einen symmetrischen Kreisel wegen $\alpha^{[2,2]} = 0$ auf

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -|\epsilon(t)|^2 \alpha^{[2,0]} \mathcal{D}_{0,0}^2. \quad (5.42b)$$

Hier bezeichnen

$$\alpha^{[2,0]} = \frac{2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{12} \quad (5.43a)$$

und

$$\alpha^{[2,2]} = \frac{\alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{4\sqrt{6}} \quad (5.43b)$$

die molekülfesten, irreduziblen Komponenten des Tensors ⁴⁷⁾ der dynamischen Polarisierbarkeit α ; die \mathcal{D}_{m_j, k_j}^J sind die in Kapitel 2, Abschnitt 5, Paragraph 3 eingeführten Wigner'schen Rotationsmatrizen als Funktionen der Euler'schen Winkel θ , ϕ , χ . Die Verwendung der irreduziblen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors statt der kartesischen ist, wie sich weiter unter zeigen wird, zum Verstehen der Wirkung des Feldes auf die Rotationszustände Φ^{Rot} von Vorteil. Die Herleitung in Details 5.1 geht implizit von zwei Annahmen aus: (i) das Molekül ist starr und (ii) das Hauptachsensystem des Trägheitstensors \mathbf{I} fällt mit dem Hauptachsensystem des Polarisierbarkeitstensors α zusammen. Ist das behandelte Molekül nicht-starr, so muss die hier formulierte Theorie erweitert werden, siehe Kapitel 8. Damit Annahme (ii) gerechtfertigt ist, muss das Molekül zur MS-Gruppe C_3 , $C_{2v}(\text{M})$ oder $D_2(\text{M})$ oder einer Gruppe höherer

45) Siehe zum Beispiel Seideman/Hamilton (2005).

46) Siehe dazu Artamonov/Seideman (2008).

47) Zur Theorie irreduzibler Tensoroperatoren siehe Zare (1988: Kapitel 5).

48) Vergleiche dazu auch Artamonov/Seideman (2008). Für die hier verwendeten Relationen Gleichung (5.50) zwischen den Euler'schen Winkeln θ , ϕ , χ und den Wigner'schen Rotationsmatrizen \mathcal{D}_{m_j, k_j}^J siehe Zare (1988: S. 89).

Details 5.1

Zur Herleitung der Hamilton-Operatoren aus den Gleichungen (5.42a) und (5.42b).⁴⁸⁾

Schreibt man den Hamilton-Operator aus Gleichung (5.39) zunächst in laborfesten Koordinaten, so ist

$$\hat{H}^{WW} = -1/4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \epsilon^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ}^* \\ \alpha_{XY}^* & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ}^* \\ \alpha_{XZ}^* & \alpha_{YZ}^* & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \epsilon(t) \end{pmatrix} = -\frac{|\epsilon(t)|^2}{4} \alpha_{ZZ}. \quad (5.44)$$

Da die Polarisierbarkeit eine molekulspezifische Größe ist, das heißt üblicherweise im molekulfesten Koordinatensystem berechnet wird, muss im nächsten Schritt Gleichung (5.44) in molekulfeste Koordinaten umgerechnet werden. Dies ist mit Hilfe der in Details 2.1 eingeführten Richtungskosinus möglich. Der Polarisierbarkeitstensor α ist ein Tensor zweiter Stufe; die Umrechnungsvorschriften zwischen raum- und laborfestem Koordinatensystem für die Elemente eines solchen Tensors lauten allgemein:

$$T_{QQ'}^{(2)} = \sum_q \sum_{q'} S_{qQ} S_{q'Q'} T_{qq'}^{(2)}. \quad (5.45)$$

wobei $T_{qq'}^{(2)}$ die molekulfesten und $T_{QQ'}^{(2)}$ die raumfesten Komponenten des Tensors \mathcal{T} bezeichnen. Wie sich mit Hilfe der Gln. (2.29) zeigen lässt, ist

$$\begin{aligned} \alpha_{ZZ} &= \sum_q \sum_{q'} S_{qZ} S_{q'Z} \alpha_{qq'} \quad q, q' = x, y, z \\ &= \alpha_{xx} S_{xZ}^2 + \alpha_{yy} S_{yZ}^2 + \alpha_{zz} S_{zZ}^2 + 2\alpha_{xy} S_{xZ} S_{yZ} + 2\alpha_{yz} S_{yZ} S_{zZ} + 2\alpha_{xz} S_{xZ} S_{zZ}. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Für die hier untersuchten Moleküle fällt das Hauptachsensystem des Moleküls stets mit dem Hauptachsensystem des Polarisierbarkeitstensors zusammen, sodass $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{xz} = 0$ und man erhält

$$\alpha_{ZZ} = \alpha_{xx} S_{xZ}^2 + \alpha_{yy} S_{yZ}^2 + \alpha_{zz} S_{zZ}^2. \quad (5.47)$$

Benutzt man die explizite Form der Richtungskosinus,

$$S_{xZ} = \sin \theta \cdot \cos \chi \quad S_{yZ} = \sin \theta \cdot \sin \chi \quad S_{zZ} = \cos \theta, \quad (5.48)$$

so folgt nach einigen Umformungen

$$\alpha_{ZZ} = (\alpha_{yy} - \alpha_{xx}) \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \chi + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx}) \cos^2 \theta + \alpha_{xx}. \quad (5.49)$$

Verwendet man nun noch die folgenden Beziehungen zwischen den Richtungskosinus und den Wigner'schen Rotationsmatrizen \mathcal{D}_{m_j, k_j}^J

$$\cos^2 \theta = 1/3 (2\mathcal{D}_{0,0}^2 + 1) \quad \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \chi = 1/2 - 1/6 (2\mathcal{D}_{0,0}^2 + 1) - 1/\sqrt{6} (\mathcal{D}_{0,2}^2 + \mathcal{D}_{0,-2}^2) \quad (5.50)$$

und vernachlässigt den konstanten Faktor α_{xx} – da er nur zu einer Verschiebung der Energien des Moleküls führt, für die durch den Puls angeregte Dynamik aber Energieunterschiede entscheidend sind, ist er irrelevant –, so erhält man die in den Gleichungen (5.42a) und (5.42b) angegebenen Hamilton-Operatoren.

Symmetrie gehören⁴⁹⁾. Dies ist für alle hier untersuchten Moleküle der Fall.⁵⁰⁾ Im Folgenden wird die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (5.21), für $\hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{WW}$ für die beiden Grenzfälle der adiabatischen und nicht-adiabatischen Ausrichtung besprochen.

Bei der adiabatischen Ausrichtung ist $t_{\text{Puls}} \gg t_{\text{Rot}}$, was es erlaubt, das Feld als zeitlich kon-

49) Höhere Symmetrie heißt hier: eine Symmetriegruppe mit einer größeren Zahl an Symmetrieoperationen.

50) Eine molekulare Eigenschaft kann nur dann von Null verschieden sein, wenn sie in der MS-Gruppe des Moleküls nach der totalsymmetrischen Darstellung transformiert. Wie sich durch eine Studie der Charakter tafeln der MS-Gruppen von Molekülen, zum Beispiel in Bunker/Jensen (1998: Anhang B), bestätigen lässt, transformieren die Außerdiagonalelemente eines Tensors zweiter Stufe für die Gruppen $C_3(M)$, $C_{2v}(M)$ und $D_2(M)$ (oder höherer Symmetriegruppen im obigen Sinne) nicht nach dieser Darstellung und müssen zwangsläufig verschwinden. Jeder molekulare Tensor zweiter Stufe hat dann dasselbe Hauptachsensystem, die Hauptträgheitsachsen (oder sie lassen sich zumindest als gemeinsam wählen). Für die Gruppen niedrigerer Symmetrie stimmt dies in der Regel nicht: Hier können auch Außerdiagonalelemente nach der totalsymmetrischen Darstellung transformieren und verschiedene molekulare Tensoren zweiter Ordnung haben in der Regel unterschiedliche Hauptachsensysteme. Siehe dazu auch Details 5.2 in Abschnitt 5 dieses Kapitels.

stant anzusehen, das heißt $\epsilon(t) \approx \epsilon_0 = \max(\epsilon(t))$. Der resultierende Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ ist dann zeitunabhängig. Die Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (5.21), lassen sich deshalb schreiben als

$$\Psi_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J} = \Phi_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J} t\right) \quad \text{mit } \tilde{k}_J = \tilde{k}_a, \tilde{k}_c \text{ oder } \tilde{\tau}, \quad (5.51)$$

wobei $\Phi_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J}$ die Eigenfunktionen und $E_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J}$ die Eigenwerte des Operators $\hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ bezeichnen. Sie werden üblicherweise mit Hilfe des Ritz'schen Variationsfahrens (vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 3) bestimmt. Als Ansatz wählt man

$$\Phi_{\tilde{J}, \tilde{k}_J, \tilde{m}_J} = \sum_{J, k_J, m_J} c_{J, k_J, m_J} \Phi_{J, k_J, m_J}, \quad (5.52)$$

wobei Φ_{J, k_J, m_J} die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels sind und $k_J = k_a, k_c$, je nach Art des manipulierten Kreisels, beziehungsweise verwendeter Achsenkonvention.⁵¹⁾ Wie

mehrfach beschrieben, erhält man die Koeffizienten c_{J,k_J,m_J} durch Diagonalisierung der Matrixdarstellung der Operatoren $\hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{\text{WW}}$. Die Matrixdarstellung \mathbf{H}^{Rot} wurde bereits ausführlich diskutiert, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Die Matrixdarstellung von \hat{H}^{WW} schreibt sich als $\mathbf{H}^{\text{WW}} = -|\epsilon_0|^2 \mathbf{W}$; die Elemente von \mathbf{W} sind vom Typ ⁵²⁾

$$W_{\{J',k'_J,m'_J\},\{J,k_J,m_J\}} = \alpha^{[2,|\epsilon|]} (-1)^{k_J+m_J} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \cdot \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -m'_J & 0 & m_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -k'_J & \epsilon & k_J \end{pmatrix} \quad (5.53)$$

mit $\epsilon = 0, \pm 2$ und nur dann von Null verschieden, wenn

$$|J-2| \leq J' \leq J+2 \quad \text{und} \quad k'_J = k_J, |k_J \pm 2| \quad \text{und} \quad m'_J = m_J; \quad (5.54)$$

vergleiche auch Gleichung (2.48) aus Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 1. Da für einen symmetrischen Kreisel $\alpha^{[2,2]} = 0$, gilt dort $k'_J = k_J$ und k_J ist auch bei eingeschaltetem Feld eine echte Quantenzahl. Der Erhalt der Quantenzahl m_J ist durch das eingesetzte Feld bestimmt und unabhängig vom Typ des Kreisels; für den hier besprochenen Fall eines linear-polarisierten Pulses bleibt m_J stets erhalten. Hat man die Matrixelemente des Operators $\hat{H}^{\text{Rot}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ berechnet und die sich ergebende Matrix diagonalisiert, erhält man die sogenannten *pendular states*. Diese Zustände werden üblicherweise durch die drei »Quantenzahlen« \tilde{J} , \tilde{k}_J und \tilde{m}_J gekennzeichnet. Ihre Bedeutung ist je nach Kreisel und Art der Ausrichtung verschieden: Bleiben Sie aufgrund des Kreiseltyps und der Form des Laserfeldes erhalten, so entspricht ihre Bedeutung der gleichen, wie im feldfreien Fall; bleiben sie nicht erhalten – sie sind dann keine echte Quantenzahl mehr –, geben sie an, mit welchem Zustand sie im feldfreien Fall korrelieren. Mit Hilfe des Ausrichtungsfaktors $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Phi_{\tilde{J},\tilde{k}_J,\tilde{m}_J}}$ lässt sich schließlich der Grad der Ausrichtung des Moleküls in einem *pendular state* quantifizieren.

Im nicht-adiabatischen Fall kommt die Ausrichtung der Moleküle durch die Erzeugung von Wellenpaketen der Form

$$\Psi(t) = \sum_{J,k_J,m_J} c_{J,k_J,m_J}(t_{0+}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{J,k_J}\right) \Phi_{J,k_J,m_J} \quad \text{mit } k_J = k_a, k_c, \tau \text{ und } t \geq t_{0+} \quad (5.55)$$

zustände. Da für die zur Erzeugung der Pakete eingesetzten Pulse $t_{\text{Puls}} \ll t_{\text{Rot}}$ gilt, können die Koeffizienten in Gleichung (5.55) mit Hilfe der Näherung des plötzlichen Übergangs bestimmt werden, vergleiche Abschnitt 3, Paragraph 2 dieses Abschnitts. Eine analytische Bestimmung dieser Koeffizienten ist nur für lineare Moleküle und einfache Modelle möglich, vergleiche Kapitel 8; für die Moleküle aus Kapitel 7 und zum Teil auch aus Kapitel 8 ist jedoch eine numerische Berechnung notwendig. Wie erläutert, ist zur Anwendung dieser Methode die Kenntnis der Matrixelemente des Operators $\overline{\hat{W}}^{\text{WW}} = \int_{t_0^-}^{t_0^+} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt$ notwendig. Er schreibt sich im Falle einer eindimensionalen Ausrichtung als, vergleiche Gleichung (5.42a) beziehungsweise Gleichung (5.42b),

$$\hat{H}^{\text{WW}}(t) = -|\epsilon(t)|^2 \hat{W}, \quad (5.56)$$

wobei \hat{W} zeitunabhängig ist, das heißt

$$\overline{\hat{W}}^{\text{WW}} = -\hat{W} \int_{t_0^-}^{t_0^+} |\epsilon(t)|^2 dt. \quad (5.57)$$

Das Integral über die Zeit lässt sich auswerten, sobald man die Pulsform $\epsilon(t)$ spezifiziert hat.

51) Auch für einen asymmetrischen Kreisel wird dieser Ansatz gewählt, da man die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels üblicherweise als Linearkombinationen der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels berechnet, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3.

52) Siehe zum Beispiel Gershnel/Averbukh (2008).

Man erhält dann

$$\widehat{\mathcal{W}}^{\text{WW}} = -|\epsilon|^2 \widehat{W} \quad (5.58)$$

mit der integrierten Feldstärke $|\epsilon|^2$. Als Basis zur Berechnung der Matrixdarstellung von $\widehat{\mathcal{W}}^{\text{WW}}$ werden in der Regel die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels verwendet, auch dann, wenn es sich bei dem untersuchten Molekül um einen asymmetrischen Kiesel handelt. Die Matrixdarstellung schreibt sich dann als $\widehat{\mathcal{W}}^{\text{WW}} = -|\epsilon|^2 \mathbf{W}$, wobei die Matrix \mathbf{W} der des adiabatischen Falls entspricht, vergleiche Gleichung (5.53) für ihre Matrixelemente. Hat man die Matrix \mathbf{W} berechnet und anschließend Gleichung (5.34) gelöst, erhält man die Koeffizienten zur Bestimmung des Wellenpaketes Gleichung (5.55) am Ende des Laserpulses. Um die Ausrichtung der Moleküle zu quantifizieren, muss schließlich noch der Erwartungswert $\langle \cos^2 \theta \rangle$ als Funktion der Zeit berechnet werden. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 3 beschrieben, lässt sich der Erwartungswert eines Operators \hat{A} für eine Superposition aus Eigenfunktionen, wie Gleichung (5.55), aus der Kenntnis der Matrixdarstellung des Operators in der Basis der Eigenfunktionen bestimmen, vergleiche insbesondere Gleichung (2.19). Die Matrixelemente des Operators $\cos^2 \theta$ sind bei Verwendung der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basis gegeben durch ⁵³⁾

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\{J',k'_j,m'_j\},\{J,k_j,m_j\}} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(-1)^{k_j+m_j} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -m'_j & 0 & m_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -k'_j & 0 & k_j \end{pmatrix}; \quad (5.59)$$

der Erwartungswert ist somit

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_{J',k'_j,m'_j} \sum_{J,k_j,m_j} c_{J',k'_j,m'_j}^*(t_{0^+}) c_{J,k_j,m_j}(t_{0^+}) \exp\left(i\omega_{\{J',k'_j,m'_j\},\{J,k_j,m_j\}} t\right) \times \langle \cos^2 \theta \rangle_{\{J',k'_j,m'_j\},\{J,k_j,m_j\}}, \quad (5.60)$$

wobei

$$\omega_{\{J',k'_j,m'_j\},\{J,k_j,m_j\}} = \frac{E_{J',k'_j,m'_j} - E_{J,k_j,m_j}}{\hbar} \quad (5.61)$$

und kann nach der Bestimmung der Koeffizienten $c_{J,k_j,m_j}(t_{0^+})$ und der Bestimmung der Matrixdarstellung von $\cos^2 \theta$ berechnet werden. Das Verfahren zur Berechnung des thermisch gemittelten Ausrichtungsfaktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ zur Berücksichtigung der Temperatur des Systems zur Zeit t_{0^-} ist in Abschnitt 3, Paragraph 3 dieses Kapitels beschrieben. Wie in Abbildung 1.5 zu erkennen, ist der Ausrichtungsfaktor für lineare Moleküle periodisch in der Zeit. Die sogenannte Rekurrenzzeit

$$t_{\text{Rek}} = \frac{\hbar}{2\mathcal{B}} \quad (5.62)$$

gibt an, nach welcher Zeit sich der Ausrichtungsfaktor eines linearen oder symmetrischen Kreisels wiederholt. Für asymmetrische Kiesel lässt sich eine derartige Rekurrenzzeit nicht angeben, wie in Kapitel 7 noch mehrfach demonstriert wird. ^{54), 55)}

53) Siehe zum Beispiel Gershnel/Averbukh (2008).

54) Der Grund hierfür ist, dass bei einem asymmetrischen Kiesel verschiedene Zustände in k_j gemischt werden. Dies führt zum Auftreten verschiedener Arten von Rephasierungen des Wellenpakets, die auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden. Vergleiche dazu Felker (1992).

55) Die vollständige Theorie zur dreidimensionalen Ausrichtung von Molekülen kann nachgelesen werden in: Artamonov/Seideman (2008). Dort sind auch viele hier genannten Details zu finden. Die Theorie zur nicht-adiabatischen Ausrichtung wird auch in Seideman/Hamilton (2005) entwickelt.

Zum Abschluss dieses Kapitels folgen nun noch einige Beispiele aus aktueller Forschung, die sich die Möglichkeiten der Ausrichtungen zu nutze machen.

§4: Von Orbitaltomographie bis zu unidirektionalen Rotationen: Ausrichtung und Orientierung heute Die Ausrichtung und Orientierung von Molekülen gehört gegenwärtig zu einem der bedeutendsten Forschungsfelder der molekularen Physik, wie unter anderem die vielen Publikationen zu diesem Thema zeigen.⁵⁶⁾ Darüber hinaus wird die Ausrichtung von Molekülen und ihre Methodik auch in anderen Zusammenhängen eingesetzt, so zum Beispiel zur Trennung von Stereoisomeren⁵⁷⁾, zur Kontrolle der Streuung von Molekülen⁵⁸⁾, zur Bestimmung von Ionisationswahrscheinlichkeiten⁵⁹⁾, zur Darstellung von Orbitaldichten und zur Erzeugung Höherer Harmonischer⁶⁰⁾, sowie zur Röntgenstreuung⁶¹⁾.

Eine Anwendung von molekularer Ausrichtung, die auch für diese Arbeit relevant ist, ist die Erzeugung unidirektionaler Rotationen mit Hilfe zweier Laserpulse. Die Idee, Moleküle mit Hilfe zweier nicht-resonanter Laserpulse zu unidirektionalen Rotationen anzuregen, geht auf Fleischer und Mitarbeiter zurück. Ihrem Vorschlag folgend, wird zunächst durch einen nicht-resonanten Laserpuls ein Rotationswellenpaket erzeugt, das, wie oben beschrieben, ein charakteristisches Rekurrenzmuster im Ausrichtungsfaktor $\langle \cos^2 \theta \rangle$ zeigt. Verwendet man nun zu einem Zeitpunkt, an dem die Ausrichtung der Moleküle am größten ist, einen zweiten Laserpuls mit einem Polarisationswinkel von 45° zum ersten Laserpuls, so ist es möglich, unidirektionale Rotationen anzuregen.⁶²⁾ Fleischer und Mitarbeiter zeigten dies anhand von Simulationen für N_2 ; Kitano und Mitarbeiter bestätigten diese Theorie experimentell für Benzen.⁶³⁾ Die von Fleischer und anderen entwickelte Strategie wurde von Floß auch dafür eingesetzt, unidirektionale Torsionen anzuregen – und zeigte damit, dass es mit Hilfe der Lasertechniken, die zur Ausrichtung von Molekülen verwendet werden, möglich ist, molekulare Rotoren zu konstruieren.⁶⁴⁾ Die Konstruktion molekularer Motoren und molekularer Maschinen im Allgemeinen fasziniert Naturwissenschaftler schon seit Jahrzehnten.⁶⁵⁾ Grundlegendes Prinzip solcher Maschinen ist es, unter Einwirkung externer Energien, zum Beispiel elektromagnetischer Strahlung, bestimmte molekulare Bewegungen auszuführen; im Falle eines molekularen Rotors sind dies in der Regel gerichtete (interne) Rotationen. Auch die Untersuchungen dieser Arbeit leisten für dieses Forschungsfeld einen allgemeinen Beitrag. So wird

56) Eine kleine Auswahl mit Schwerpunkt auf der Ausrichtung mehratomiger, nicht-linearer Moleküle sind: Filsinger/Küpper/Meijer/Holmegaard/Nielsen/Nevo/Hansen/Stapelfeldt (2009); Guerin/Rouzée/Hertz (2008); Hertz/Rouzée/Guérin/Lavorel/Faucher (2007); Ho/Miller/Santra (2009); Holmegaard/Viftrup/Kumarappan/Bisgaard/Stapelfeldt/Hamilton/Seideman (2007); Nevo/Holmegaard/Nielsen/Hansen/Stapelfeldt/Filsinger/Meijer/Küpper (2009); Pabst/Santra (2010); Peronne/Poulsen/Bisgaard/Stapelfeldt/Seideman (2003); Poulsen/Peronne/Stapelfeldt/Bisgaard/Viftrup/Hamilton/Seideman (2004); Ramakrishna/Seideman (2007); Rouzée/Boudon/Lavorel/Faucher (2006); Rouzée/Guérin/Faucher/Lavorel (2008); Rouzée/Hertz/Lavorel/Faucher (2008); Viftrup/Kumarappan/Holmegaard/Bisgaard/Stapelfeldt/Artamonov/Hamilton/Seideman (2009).

57) Vergleiche zum Beispiel Filsinger/Meijer/Hansen/Maurer/Nielsen/Holmegaard/Stapelfeldt (2009).

58) Vergleiche zum Beispiel Gershnel/Averbukh (2010a,b).

59) Vergleiche zum Beispiel Lorient/Hertz/Rouzée/Sinardet/Lavorel/Faucher (2006).

60) Vergleiche zum Beispiel Guo/Liu/Zeng/Yu/Li/Xu (2009); Holmegaard/Hansen/Kalhoj/Kragh/Stapelfeldt/Filsinger/Küpper/Meijer/Dimitrovski/Abu-Samha/Martiny/Madsen (2010); Kajumba/Torres/Underwood/Robinson/Baker/Tisch/Nalda/Bryan/Velotta/Altucci/Procino/Turcu/Marangos (2008).

61) Vergleiche zum Beispiel Pabst/Ho/Santra (2010).

62) Im Detail wird dies erläutert in Fleischer/Khodorkovsky/Prior/Averbukh (2009).

63) Siehe Kitano/Hasegawa/Ohshima (2009).

64) Vergleiche dazu Floß (2009).

65) Es sind bereits mehrere Sammelbände zu diesem Thema erschienen, zum Beispiel Feringa (2001) oder Balzani/Credi/Venturi (2004). Neuere Übersichtsartikel zu diesem Thema sind zum Beispiel Kay/Leigh/Zerbetto (2007), Feringa (2007) oder Michl/Sykes (2009).

in Kapitel 8 unter Verwendung der Strategie von Fleischer gezeigt: Verschiedene Kernspinisomere eignen sich in unterschiedlicher Weise als molekulare Rotoren, da sie die Energie des Laserfeldes in verschiedener Weise in ihren Rotations- und Torsionsfreiheitsgraden speichern.

Moleküle lassen sich durch die Manipulation ihrer Rotationszustände entlang durch externe Felder vorgegebener Achsen ausrichten beziehungsweise orientieren. Zur Ausrichtung von Molekülen mit Hilfe von Laserpulsen existieren je nach Dauer des eingesetzten Pulses zwei Grenzfälle, die adiabatische ($t_{\text{Puls}} \gg \hbar/2\mathcal{B}$) und die nicht-adiabatische Ausrichtung ($t_{\text{Puls}} \ll \hbar/2\mathcal{B}$). Im adiabatischen Fall entsteht die Ausrichtung durch die Erzeugung von *pendular states*, im nicht-adiabatischen Fall durch die Erzeugung von Wellenpaketen. Quantitativ lässt sich die nicht-adiabatische Ausrichtung mit Hilfe der Methode des plötzlichen Übergangs behandeln; dazu ist die Lösung von Gleichung (5.34) für $\overline{\mathcal{W}}^{\text{WW}} = |\overline{\epsilon}|^2 \mathcal{W}$ unter Berücksichtigung von Gleichung (5.53) und Gleichung (5.57) notwendig. Der Erfolg des eingesetzten Laserpulses kann mit Hilfe des Ausrichtungsfaktors aus Gleichung (5.60) quantifiziert werden, beziehungsweise dessen thermisch gemittelt Analogon, vergleiche Gleichung (5.36) unter Berücksichtigung von Gleichung (5.60). Die Methoden zur Ausrichtung werden auch zur Konstruktion molekularer Rotoren eingesetzt: Mit Hilfe zweier zeitlich versetzter Laserpulse unterschiedlicher Polarisierung ist die Anregung unidirektionaler Rotationen und Torsionen möglich.

Um ein vollständiges Verständnis der Quantendynamik von Kernspinisomeren während und nach der Wechselwirkung mit externen Feldern zu ermöglichen, wird zum Abschluss dieses Kapitels darauf eingegangen, wie die bisher benutzten Symmetriekonzepte für ein Molekül im Feld modifiziert werden müssen.

5.5 Symmetrien in Feldern

Wie in Kapitel 4 ausführlich dargelegt, basiert die Identifikation von Kernspinisomeren auf Symmetrieprinzipien. Jedoch ist bekannt, dass durch externe Felder, seien es elektrische, magnetische oder elektromagnetische, die Symmetrie des Gesamtsystems in der Regel verändert wird und es einer Modifikation der in Kapitel 3 und 4 vorstellten Methoden bedarf. Die zentralen Konzepte zur Beschreibung der Symmetrien von Molekül und Feld herauszuarbeiten, ist Ziel dieses Abschnitts.

Die von Watson eingeführten Null-Feld-Gruppen G^{NF} , Elektrische-Feld-Gruppen G^{EF} und Magnetische-Feld-Gruppen G^{MF} werden vorgestellt. Im Anschluss werden diese Konzepte auf die adiabatische und nicht-adiabatische Ausrichtung übertragen und es wird gezeigt: Durch die Ausrichtung bleiben einige der Permutationen der MS-Gruppe nicht länger ausführbar. Um dies zu verstehen, wird das Konzept der »Version« auf die »feldgekleidete Version« eines Moleküls erweitert. Die Anwendung der Elektrische-Feld-Gruppen G^{EF} und Magnetische-Feld-Gruppen G^{MF} auf die Ausrichtung von Molekülen, die Nicht-Ausführbarkeit von Permutationen aufgrund der Anwesenheit starker elektrischer Felder als auch das verbundene Konzept der feldgekleideten Version, sind neue Erkenntnisse dieser Arbeit.⁶⁶⁾

§1: Die Konzepte der Magnetischen-Feld-Gruppe und Elektrischen-Feld-Gruppe In Kapitel 3 wurde ausgeführt, dass sich Symmetrioperationen eines quantenmechanischen Systems dadurch definieren, dass sie den Hamilton-Operator des Systems invariant lassen. Möchte man also die Symmetrioperationen des Systems Molekül im Feld bestimmen, so müssen diejenigen Operationen gefunden werden, die den Operator $\hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ nicht verändern. Wie

66) Sie sind in Teilen veröffentlicht, siehe Grohmann/Leibsch (2011).

dies auf Grundlage der MS-Gruppe geschieht, wurde durch Watson im Detail beschrieben.⁶⁷⁾ Seine Überlegungen basieren auf den Annahmen: (i) das Feld werde klassisch beschrieben; (ii) die Dipol-Näherung sei gültig; (iii) das Feld sei räumlich homogen – im Einklang mit den in dieser Arbeit benutzten Näherungen, vergleiche Abschnitt 2 dieses Kapitels. Ausgangspunkt der Beschreibung der Symmetrie von Molekül und Feld ist die sogenannte Null-Feld-Gruppe

$$G^{\text{NF}} = \text{SO}(3) \otimes G^{\text{MS}}, \quad (5.63)$$

das direkte Produkt aus der Gruppe aller Drehungen des Schwerpunkts $\text{SO}(3)$ und der MS-Gruppe G^{MS} des Moleküls. Je nach Form des eingesetzten Feldes wird diese Symmetriegruppe reduziert zur Magnetischen-Feld-Gruppe G^{MF} oder Elektrischen-Feld-Gruppe G^{EF} . Grundlage der Ableitung der jeweiligen Symmetriegruppe ist bei Verwendung der Dipolnäherung der Hamilton-Operator aus Gleichung (5.2); entscheidend für die Struktur der Gruppen G^{MF} und G^{EF} ist das Transformationsverhalten des jeweiligen molekularen Dipolmoments.

Für ein Molekül in einem magnetischen Feld reduziert sich die Null-Feld-Gruppe zur Magnetischen-Feld-Gruppe G^{MF} . Sie lässt sich im Rahmen der Dipolnäherung für ein beliebiges Molekül als

$$G^{\text{MF}} = K^{\text{Red}} \otimes G^{\text{MS}} \quad (5.64)$$

formulieren; G^{MS} ist die MS-Gruppe des Moleküls und K^{Red} die Gruppe aller Drehungen, die das magnetische Feld \mathbf{B} unverändert lassen. Die Struktur der Gruppe als direktes Produkt kann anhand der Transformationseigenschaften des magnetischen Dipolmoments verstanden werden: Das magnetische Dipolmoment setzt sich zusammen aus den Gesamtdrehimpulsen des Moleküls, vergleiche Gleichung (5.10) und Gleichung (5.16).⁶⁸⁾ Es bleibt demnach unverändert unter Permutationen und Permutationsinversionen von Elektronen beziehungsweise identischer Kerne – die MS-Gruppe des Moleküls bleibt auch bei eingeschaltetem Feld eine echte Symmetriegruppe und nur Elemente der Raumkugeldrehgruppe $\text{SO}(3)$ gehen als Symmetrieelemente verloren. Zum Beispiel wird die Gruppe $\text{SO}(3)$ zur Gruppe $K^{\text{red}} = C_\infty$ erniedrigt, wenn man zur Manipulation des Moleküls ein linear polarisiertes Magnetfeld verwendet. Die Gruppe C_∞ enthält dann alle Drehungen um die Achse des eingesetzten Feldes. Als Folge bleibt die Quantenzahl m_I (beziehungsweise im Allgemeinen m_F) in diesem Feld erhalten, da die Elemente der Gruppe C_∞ dann den Operator \hat{T}_Z (beziehungsweise \hat{F}_Z) invariant lassen. Dies gilt im Übrigen auch für linear-polarisierte elektrische Felder. Dass die molekularen Zustände auch in einem Magnetfeld mit Hilfe der MS-Gruppe des Moleküls klassifiziert werden können, wird in Kapitel 6 noch einmal aufgegriffen.

Für ein Molekül in einem elektrischen Feld lässt sich dessen Symmetriegruppe im Allgemeinen nicht in der Form aus Gleichung (5.64) formulieren. Der Grund hierfür ist das Transformationsverhalten des elektrischen Dipolmoments in raumfesten Koordinaten: Wie in Details 5.2 erläutert wird, bleibt es zwar unverändert unter der Permutation von identischen Kernen, wechselt jedoch sein Vorzeichen unter Permutationsinversionen. Als Konsequenz bleibt der Hamilton-Operator in Gleichung (5.2) mit Sicherheit nur invariant unter den Operationen der Gruppe

$$G_{\text{red}}^{\text{EF}} = K^{\text{Red}} \otimes G_{\text{MS}}^{\text{PU}}, \quad (5.65)$$

67) Dies kann nachgelesen werden in Watson (1974, 1975). Zuvor hatte Bunker bereits Auswahlregeln für den Stark-Effekt bei Molekülen auf Grundlage der MS-Gruppe formuliert; vergleiche Bunker (1973). Für einen Überblick eignet sich auch Bunker/Jensen (1998: Kapitel 14, Abschnitt 4 und 5).

68) Ein allgemeiner Ausdruck für das magnetische Dipolmoment ist in Bowater/Brown/Carrington (1973).

wobei G_{MS}^{PU} die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe des Moleküls bezeichnet und K^{Red} die Gruppe aller Drehungen, die den Feldvektor des elektrischen Feldes unverändert lassen. Wie Watson durch eine eingehende Analyse jedoch herausfand, gibt es mitunter noch mehr Operationen, die den Hamilton-Operator für Molekül und Feld invariant lassen. Dies sind aus Permutationsinversionen und Operationen der Raumkugeldrehgruppe zusammengesetzte Operationen; sie sind von Molekül zu Molekül verschieden, sodass die vollständige Elektrische-Feld-Gruppe G^{EF} nicht allgemein formuliert werden kann.⁶⁹⁾

Bei seinen Überlegungen ging Watson davon aus, dass die Moleküle über ihre *permanenten* Dipolmomente mit dem äußeren Feld wechselwirken. Für die Ausrichtung von Molekülen ist eine andere Art von Wechselwirkung interessant: die Wechselwirkung des Moleküls über das durch das Feld *induzierte* Dipolmoment beziehungsweise die (Dipol-)Polarisierbarkeit des Moleküls, vergleiche Abschnitt 4 dieses Kapitels und insbesondere Gleichung (5.39) und Gleichung (5.40). Die Elektrische-Feld-Gruppe ist für diesen Fall eine andere als die aus Gleichung (5.65). Wie in Details 5.2 diskutiert wird, sind sowohl die null verschiedenen raumfesten Komponenten des Polarisierbarkeitstensors des Moleküls α invariant unter den Operationen der MS-Gruppe.⁷⁰⁾ Die Elektrische-Feld-Gruppe schreibt sich somit für eine Wechselwirkung der Art Gleichung (5.39) als

$$G^{EF} = K^{Red} \otimes G^{MS} \quad (5.66)$$

– die MS-Gruppe des Moleküls ist also auch eine Symmetriegruppe des Hamilton-Operators aus Gleichung (5.39). Für die Matrixelemente der Matrix W aus Gleichung (5.53) hat das zur Konsequenz, dass sie nur zwischen solchen Rotationszuständen von null verschieden sein können, die zur selben Darstellung in der MS-Gruppe des Moleküls gehören. Die Matrix W zerfällt also in Blöcke zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe, und jeder Block kann separat von den übrigen diagonalisiert werden. Daraus folgt auch, dass sich sowohl die *pendular states* aus Gleichung (5.52) im Falle der adiabatischen Ausrichtung als auch die Wellenpakete aus Gleichung (5.55) im Falle der nicht-adiabatischen Ausrichtung nur aus Rotationseigenfunktionen zusammensetzen können, die in der MS-Gruppe nach derselben irreduziblen Darstellung transformieren. Der Einfluss des Feldes auf das Molekül kann somit für jedes Kernspinisomer getrennt untersucht werden; das Feld kann keine Übergänge zwischen verschiedenen Kernspinisomeren erzeugen.⁷¹⁾ Die Gestalt der Gruppe K^{Red} ist je nach Polarisation der eingesetzten Laserpulse unterschiedlich. Für ihre Bestimmung muss das Transformationsverhalten der Einhüllenden $\epsilon(t)$ unter Drehungen um die *raumfesten* Achsen bestimmt werden. Für ein linear in e_z -Richtung polarisiertes Feld ist $\epsilon(t)$ invariant unter Drehungen um die raumfeste e_z -Achse, sodass auch hier $K^{red} = C_\infty$. Da elektrische Felder nicht in Wechselwirkung mit den Spins in einem Molekül treten und bei der theoretischen Behandlung der Ausrichtung von Molekülen der quantitative Einfluss des Kernspins auf die molekularen Eigenzustände vernachlässigt wird, bleibt die Quantenzahl während der Wechselwirkung m_J erhalten.⁷²⁾

Im Folgenden werden die hier beschriebenen Konzepte verwendet um: (i) abschließend zu diskutieren, wie viele unterscheidbare Kernspinisomere starres Propadien hat; (ii) den Fall zu untersuchen, dass durch den Einsatz eines Feldes bestimmte *Permutationen* der MS-Gruppe nicht länger ausführbar sind.

69) Im Detail besprochen in Watson (1975).

70) Siehe dazu auch Bunker/Jensen (2005: S. 268).

71) Man beachte jedoch die Diskussion aus Kapitel 4, Abschnitt 5.

72) Bei Berücksichtigung intramolekularen Spineffekte bliebe auch hier nur m_F eine Quantenzahl für das System Molekül im Feld.

Im Folgenden wird das Transformationsverhalten des Hamilton-Operators aus Gleichung (5.39) unter den Operationen der MS-Gruppe untersucht. Da die Vektoren ϵ als extern vorgegebene Größen invariant unter den Operationen der MS-Gruppe sind, reduziert sich die Frage nach der Symmetrie des Hamilton-Operators aus Gleichung (5.39) auf die Frage nach dem Transformationsverhalten der raumfesten Komponenten des Operators für die vibronische Polarisierbarkeit α , Gleichung (5.41), unter den Operationen der MS-Gruppe. Die Symmetrie der Komponenten $\alpha_{QQ'}$ kann mit Hilfe der *vanishing integral rule* bestimmt werden. Sie besagt, dass die Matrixelemente eines Operators \hat{A}

$$(\hat{A})_{mn} = \int_{q_1} \dots \int_{q_n} \left(\Phi_m^{\Gamma_\alpha} \right)^* \hat{A}^{\Gamma_\beta} \Phi_n^{\Gamma_\gamma} dV, \quad (5.67)$$

in der Basis der Funktionen $\Phi^{\Gamma_\alpha}, \Phi^{\Gamma_\gamma}$, die auch Basis zu den irreduziblen Darstellungen Γ_α und Γ_γ einer Gruppe G sind und hier als *unabhängig voneinander* angenommen werden, nur dann von null verschieden sein können, wenn

$$\Gamma_\alpha^* \otimes \Gamma_\beta \otimes \Gamma_\gamma \supseteq \Gamma_{ts} \quad \text{mit } \Gamma_{ts} = \text{totalsymmetrische Darstellung der Gruppe G}, \quad (5.68)$$

vergleiche dazu auch den Spezialfall Gleichung (3.60). Die Matrixelemente selbst transformieren totalsymmetrisch unter den Operationen der jeweiligen Symmetriegruppe. Die Bedingung für die Anwendung dieses Theorems ist, dass der Operator \hat{A} unter den Operationen der Gruppe G nach einer irreduziblen Darstellung Γ_β der Gruppe transformiert. Wie aus Gleichung (5.41) hervorgeht, sind die Komponenten der vibronischen Polarisierbarkeiten durch die Produkte von Matrixelementen des Typs $(\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{i',n'\},\{i,n\}}$ bestimmt – alle übrigen Größen in Gleichung (5.41) sind Zahlen, die unter jeder Operation der MS-Gruppe unverändert bleiben. Um die *vanishing integral rule* zur Diskussion der Symmetrie der Matrixelemente $(\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{i',n'\},\{i,n\}}$ unter den Operationen der MS-Gruppe anwenden zu können, müssen wie oben angegeben zwei Bedingungen erfüllt sein: (i) die vibronischen Eigenfunktionen $\Phi_{i,n}$ müssen nach den irreduziblen Darstellungen der MS-Gruppe klassifizierbar sein und (ii) die Operatoren für die raumfesten Komponenten des elektrischen Dipolmoments \hat{d}_Q^{elek} müssen irreduzibel unter den Operationen der MS-Gruppe transformieren. Dass jeglicher Typ molekularer Eigenfunktionen – und somit auch die vibronischen Eigenfunktionen – irreduzibel unter den Operationen der MS-Gruppe irreduzibel transformiert, oder entsprechende Linearkombinationen gebildet werden können, die irreduzibel unter den Operationen der MS-Gruppe transformieren, wurde bereits in Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 3 erläutert. Was zu diskutieren bleibt, ist die Symmetrie der raumfesten Komponenten des Operators für das elektrische Dipolmoment \hat{d}_Q^{elek} . Wie Bunker und Jensen zeigen, transformiert jede raumfeste Komponente dieses Operators nach der Darstellung Γ^* der MS-Gruppe. Diese eindimensionale Darstellung hat die Eigenschaft

$$\zeta^{\Gamma^*}[\mathcal{P}] = +1 \quad (5.69a)$$

$$\zeta^{\Gamma^*}[\mathcal{P}^*] = -1. \quad (5.69b)$$

– die raumfesten Komponenten des Operators des elektrischen Dipolmoments transformieren also irreduzibel unter den Operationen der MS-Gruppe. Da somit beide Bedingungen erfüllt sind, lässt sich die *vanishing integral rule* auf die Berechnung der Matrixelemente $(\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{i',n'\},\{i,n\}}$ anwenden, und man erhält als Bedingung

$$\Gamma_{\{i',n'\}}^* \otimes \Gamma_{\{i,n\}} \supseteq \Gamma^*. \quad (5.70)$$

Die Elemente $(\hat{d}_Q^{\text{elek}})_{\{i',n'\},\{i,n\}}$ sind somit invariant unter den Operationen der MS-Gruppe und damit ebenso die raumfesten Komponenten der vibronischen Polarisierbarkeit. Man beachte, dass die hier angeführte Argumentation nicht auf starre Moleküle beschränkt ist. Auch die raumfesten Komponenten der vibronischen Polarisierbarkeit nicht-starrer Moleküle sind invariant unter den Operationen der MS-Gruppe.

§2: Zur Unterscheidung von Kernspinisomeren in beziehungsweise nach der Wechselwirkung mit Feldern In Kapitel 4 blieb die eine Frage offen: Unter welchen Bedingungen können Kernspinisomere, deren Rotationszustände im feldfreien Fall symmetrie-bedingt zusammenfallen, durch den Einsatz eines elektrischen Feldes unterschieden werden? Die Bedingung dafür, dass sie unterschieden werden können, ist, dass die symmetrie-bedingten Entartun-

73) Zur Diskussion der *vanishing integral rule* siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 6, Abschnitt 5) und Hamermesh (1989: Kapitel 6). Sie ist in der hier angegebenen Formulierung nicht auf Diagonalelemente von *nicht invarianten* Operatoren anwendbar, siehe dazu Hamermesh (1989: S. 173 ff.) und Zülicke (1985: S. 314). Für die Diskussion der Symmetrie des Operators des elektrischen Dipolmoments siehe Bunker/Jensen (1998: Kapitel 14, Abschnitt 1).

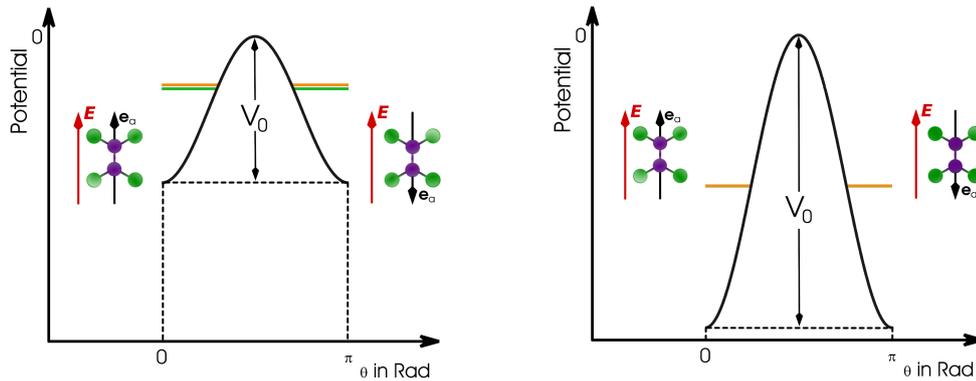


Abbildung 5.5

Illustration zur adiabatischen Ausrichtung von Dibortetrafluorid B_2F_4 unter der Annahme, dass $\alpha^{[2,0]} \gg \alpha^{[2,2]}$ und $\alpha^{[2,0]}$ unabhängig vom Torsionswinkel ρ , vergleiche Gleichung (5.43) und die Diskussion in Kapitel 8. Zu sehen ist hier für das Potential aus Gleichung (5.42a) ein Schnitt entlang $\chi = \text{konst.}$; θ bezeichnet hier den Winkel zwischen der raumfesten e_Z -Achse und der molekülfesten e_a -Achse. Die resultierende Potentialkurve hat je ein Minimum bei $\theta = 0$ und $\theta = \pi$; für $\theta = 0$ sind Hauptachse e_a des Moleküls und der Feldvektor E des Laserfeldes parallel, für $\theta = \pi$ anti-parallel zueinander. Die grünen und orangefarbenen Linien repräsentieren jeweils die Energien der zwei energetisch niedrigsten pendular states. Im linken Bild ist der Fall einer moderaten Potentialbarriere gezeigt: Es lässt sich eine Tunnelaufspaltung in den beiden Energieniveaus beobachten; ein Tunneln durch die Barriere $V_0 = |\epsilon_0|^2 \alpha^{[2,0]}$ zwischen den beiden feldgekleideten Versionen des Moleküls ist beobachtbar; alle Operationen der MS-Gruppe bleiben auch im Feld erhalten. Im rechten Bild ist der Fall einer sehr hohen Potentialbarriere zu sehen: Die Energien der pendular states sind paarweise entartet; es gibt kein beobachtbares Tunneln zwischen den feldgekleideten Versionen des Moleküls; alle Operationen der MS-Gruppe, die θ in $\theta + \pi$ transformieren, sind nicht länger ausführbar.

gen durch das Feld aufgehoben werden. Notwendige Voraussetzung dafür wiederum ist, dass nur die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe als Symmetriegruppe des Operators $\hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ erhalten bleibt, nicht aber die MS-Gruppe des Moleküls. Wie im ersten Paragraphen dieses Abschnitts ausgeführt, kann dies nur dann der Fall sein, wenn das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt. Für starre Moleküle lässt sich ableiten, dass dies nur für Moleküle der MS-Gruppen $C_n(M)$ oder $C_{nv}(M)$ möglich ist.⁷⁴⁾ Da die MS-Gruppe Propadiens, $D_{2d}(M)$, nicht zu diesen MS-Gruppen gehört, lassen sich die Kernspinisomere, deren Rotationsenergien im feldfreien Fall systematisch zusammenfallen, auch durch den Einsatz eines elektrischen Feldes nicht unterscheiden. Die Diskussion aus Kapitel 4, Abschnitt 4 kann nun abgeschlossen werden: Kernspinisomere für MS-Gruppen des Typs-II, deren Rotations-Kontorsions-Zustände systematisch zusammenfallen, lassen sich durch den Einsatz von elektrischen Feldern genau dann unterscheiden, wenn das Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt.

§3: Symmetrie und adiabatische Ausrichtung von Molekülen Die bisherige Diskussion beschränkt sich auf den Fall, dass bestimmte Operationen der Null-Feld-Gruppe G^{NF} verloren gehen, da sie nicht mehr zu den Operationen zählen, die den Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{Mol}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ invariant lassen. Das eingesetzte Feld kann aber auch dazu führen, dass bestimmte Operationen nicht mehr ausführbar sind, analog zu den nicht-ausführbaren Operationen der vollständigen Kernpermutationsinversionsgruppe G^{VKPI} im Falle eines Moleküls ohne Feld, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2.

Ein Beispiel für einen solchen Fall ist die adiabatischen Ausrichtung von Molekülen,

74) Siehe dazu Steinborn (1993: Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3 und Kapitel 6, Abschnitt 5, Paragraph 4).

illustriert in Abbildung 5.5 am Beispiel des Dibortetrafluorids unter der Annahme, dass $\alpha^{[2,0]} \gg \alpha^{[2,2]}$ und $\alpha^{[2,0]}, \alpha^{[2,2]}$ unabhängig vom Torsionswinkel. Wie dort zu sehen ist, wird durch \hat{H}^{WW} aus Gleichung (5.39) im adiabatischen Limit eine Potentialbarriere $V_0 = |\epsilon_0|^2 \alpha^{[2,0]}$ erzeugt, deren Höhe durch die Feldstärke des eingesetzten Pulses bestimmt ist. Im linken Bild ist der Fall einer moderaten Feldstärke zu sehen; gezeigt sind in grün und orange die Energien der niedrigsten zwei *pendular states*. Es ist zu erkennen, dass diese beiden Zustände eine Tunnelaufspaltung zeigen, das heißt es für die Moleküle noch möglich ist, durch die von dem Feld erzeugte Potentialbarriere V_0 zu tunneln. Für eine hohe Feldstärke ist eine solche Tunnelaufspaltung im Energiespektrum der *pendular states* nicht zu beobachten; die parallel ausgerichtete Version und die anti-parallel ausgerichtete Version, die *feldgekleideten* Versionen des Moleküls, sind strukturell entartet, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2.⁷⁵⁾ Das hat auch zur Folge, dass, obwohl alle Operationen der MS-Gruppe trotz Einwirkung des Feldes Symmetrioperationen bleiben, einige von ihnen nutzlos werden. Wie aus Abbildung 5.5 abgelesen werden kann, sind dies die Operationen der MS-Gruppe, die θ in $\theta + \pi$ transformieren. Für das hier diskutierte Beispiel, Dibortetrafluorid B_2F_4 , sind dies die Operationen

$$(1)^* (12)^* (34)^* (12)(34)^* (13)(24)(56) (14)(23)(56) (1324)(56) (1423)(56), \quad (5.71)$$

wie ein Vergleich von Tabelle 4.9 unter Beachtung der Aussagen zur Struktur der MS-Gruppe des Dibortetrafluorids G_{16} aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 4 zeigt. Die verbleibenden acht Operationen bilden eine Gruppe, die ich die Feld-eingekleidete-Gruppe

$$G^{\text{fe}} [G_{16}] \equiv \left\{ (1), (12), (34), (12)(34), \right. \\ \left. (13)(24)(56)^*, (14)(23)(56)^*, (1324)(56)^*, (1423)(56)^* \right\} \quad (5.72)$$

nenne. Wie sich unter Anwendung der Konzepte aus Kapitel 3 bestätigen lässt, ist die Gruppe G^{fe} für das hier diskutierte B_2F_4 isomorph zur Gruppe D_{2d} . Wie mehrfach begründet, vergleiche den ersten Teil dieses Abschnitts und insbesondere Kapitel 4, Abschnitt 4, ist zur Analyse der Kernspinisomere des Moleküls im Feld lediglich die Permutationsuntergruppe interessant. Streicht man aus der Gruppe Gleichung (5.72) alle Permutationsinversionsoperationen, so erhält man

$$G_{\text{fe}}^{\text{PU}} [G_{16}] = \left\{ (1), (12), (34), (12)(34) \right\}, \quad (5.73)$$

eine Gruppe die isomorph zur Gruppe $C_{2v}(M)$ ist. Es ist somit möglich, die Zahl der *ausführbaren* Permutationen durch ein externes Feld (weiter) zu reduzieren. Diese Überlegungen sind der Ausgangspunkt der Simulationen aus Kapitel 8. Dort werden auch die Eigenschaften der Gruppe $G_{\text{fe}}^{\text{PU}} [G_{16}]$ näher diskutiert.

Die Anzahl der Symmetrioperationen für ein Molekül wird durch ein externes Feld im Allgemeinen reduziert. Jedoch bleibt die Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe sowohl beim Einsatz eines magnetischen als auch eines elektrischen Feldes eine echte Symmetriegruppe des Systems Molekül und Feld. Eine widerspruchsfreie Identifikation seiner Kernspinisomere ist somit auch für ein Molekül im Feld möglich. Es kann aber sein, dass die Zahl der ausführbaren Permutationen durch ein Feld weiter reduziert wird. Dies ist bei

75) Auch hier gelten die gleichen Einschränkungen wie in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 3: Da die Tunnelaufspaltung niemals exakt null wird, hängt das Kriterium der Ausführbarkeit auch von der Zeitskala des Experimentes ab. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Tunnelzeiten sehr viel größer sind als die Dauer der Untersuchungen an den ausgerichteten Molekülen. Eine allgemeine Antwort auf die Frage zu geben, ob diese Annahme gerechtfertigt ist, ist nur schwer möglich, da dies von der Polarisierbarkeit der untersuchten Moleküle abhängt.

der eindimensionalen, adiabatischen Ausrichtung mit Hilfe nicht-resonanter Laserpulse mitunter der Fall: Für hohe Feldstärken sind Permutationen, die den Euler'schen Winkel θ in $\theta + \pi$ transformieren, nicht länger ausführbar.

In den nächsten drei Kapiteln wird anhand einiger Beispiele ausgeführt, in welcher Form sich die Quantendynamik von Kernspinisomeren unterscheidet und diskutiert, wie diese Unterschiede nutzbar gemacht werden können.

»Eine wirklich gute Idee erkennt man daran, dass sie von vornherein ausgeschlossen erscheint.«

Albert Einstein

6

Dipolar-getriebene kernspineselektive unidirektionale Rotationen

6.1 Kernspinkonversionen als Antrieb unidirektionaler Rotationen? Dass dem Zusammenspiel von intramolekularen Rotationen und der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Protonen einer Methylgruppe CH_3 eine besondere Rolle bei der Erklärung einer Reihe beobachteter Eigenschaften von methylhaltigen Verbindungen zukommt, zählt in der *community* der Kernresonanzspektroskopie fast schon zu den Klassikern. Bereits 1971 entdeckte beispielsweise Haupt, dass eine rasche Temperaturänderung eines methylhaltigen Festkörpers zu einer ausgeprägten Kernspinpolarisation führt.¹⁾ Auch wenn die Ursachen für diese Polarisation komplex und noch nicht abschließend geklärt sind²⁾, so ist bislang unbestritten, dass eine davon die dipolare Kopplung der Torsions- und Kernspinzustände der Methylgruppen ist. Auch bei der Erklärung anderer Phänomene, die sich bei methylhaltigen Verbindungen beobachten lassen, weiß man um die zentrale Rolle der dipolaren Wechselwirkung: Sie ist ein bestimmender Faktor der sogenannten Spin-Gitter-Relaxation³⁾, der bereits in Kapitel 4, Abschnitt 5 diskutierten Konversion von Kernspinisomeren⁴⁾ und der Tunnelzeiten von CH_3X -artigen Systemen durch Torsionsbarrieren⁵⁾.

Anlass für die Untersuchungen dieses Kapitels gab jedoch eine andere Beobachtung: Clough und andere berichteten, dass es durch Anregung von Übergängen zwischen verschiedenen Torsionsniveaus mit Hilfe eines zeitabhängigen Magnetfeldes möglich ist, unidirektionale Rotationen anzuregen.⁶⁾ Als Ursache für diesen experimentellen Befund nannten sie zwar

1) Vergleiche dazu Haupt (1971, 1972). Dort findet sich auch eine Diskussion des wenig offensichtlichen Zusammenhangs zwischen Temperatur und dipolarer Wechselwirkung.

2) Vergleiche dazu zum Beispiel Häusler (1990) und Würger (1990).

3) Vergleiche zum Beispiel Diezemann/Sillescu/Putten (1991); Emid/Wind (1974).

4) Siehe dazu Chapovsky (1991); Diezemann/Häusler (1993); Häusler (1990); Nagels/Bakker/Hermans (1998); Nagels/Calas/Hermans/Chapovsky (1996); Nagels/Schuurma/Chapovsky/Hermans (1996); Würger (1990).

5) Berichtet wird darüber zum Beispiel von Apaydin/Clough (1968); Clough (1971); Clough/Horsewill/McDonald/Zelaya (1985); Freed (1965).

6) Siehe Clough/Horsewill/Johnson/Sutcliffe/Tomsah (1995).

den Einfluss der dipolaren Wechselwirkung auf die Torsionniveaus, legten allerdings keine quantitativen Argumente vor, die ihre These unterstützten. Dass die beobachtete Anregung von Methylrotationen im Zusammenhang mit spinabhängigen Wechselwirkungen stehen muss, ist, wie später noch ausführlich diskutiert wird, einsichtig: unter Vernachlässigung aller (kern-)spinabhängigen intramolekularen Wechselwirkungen lassen sich keine Anregungen von (Methyl-)Torsionen mit Hilfe von Magnetfeldern erzeugen. Diese Beobachtungen sollen hier als Inspiration dazu dienen, einerseits den Einfluss der dipolaren Wechselwirkung auf die Torsionsenergien der Kernspinisomere eines methylhaltigen Systems zu erforschen, und andererseits die daraus resultierenden Konsequenzen auf die Quantendynamik der einzelnen Kernspinisomere nach Wechselwirkung mit einem zeitabhängigen Magnetfeld zu quantifizieren. Im Detail wird dazu wie folgt vorgegangen:

Die Energieniveaus für Torsion beziehungsweise Rotation werden zunächst für die Kernspinisomere einer abstrakten, vollkommen im Raum ausgerichteten Methylgruppe für den Fall einer verschwindenden Torsionsbarriere identifiziert. Im Anschluss daran werden die erhaltenen Ergebnisse auf zwei Beispielmoleküle, das in Kapitel 4 bereits diskutierte Nitromethan CH_3NO_2 sowie Methanol CH_3OH , übertragen und die Möglichkeiten diskutiert, wie sich die hier gemachten Annahmen experimentell umsetzen ließen. Ausgehend von der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses \hat{F} werden die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Hamilton-Operators für einen räumlichen Freiheitsgrad, das heißt eine Rotation oder Torsion, und die dipolare Kopplung, $\hat{H}^{\text{red}} = \hat{H}_\varphi + \hat{H}^{\text{DD}}$, mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens exakt gelöst. Das sich ergebende Spektrum wird mit dem Spektrum von \hat{H}_φ verglichen, und die Unterschiede werden diskutiert. Anschließend wird der Einfluss eines statischen und zeitabhängigen Magnetfelds auf die Energieniveaus von \hat{H}^{red} untersucht. Es wird in Störungstheorie erster Ordnung gezeigt, dass durch das eingesetzte Feld unidirektionale Torsionen angeregt werden können. Bis auf wenige, durch Zitate gekennzeichnete Ausnahmen ist alles hier Genannte Ergebnis dieser Arbeit. ⁷⁾

6.2 Ein einfaches Modell

In diesem Abschnitt werden in Paragraph 1 zunächst die Kernspinisomere einer abstrakten starren Methylgruppe CH_3 identifiziert, die sich um eine Achse senkrecht zu der von den Protonen aufgespannten Ebene frei drehen kann. Zur Beschreibung dieser Drehbewegung, die eine Torsion oder Rotation der Methylgruppe darstellen kann, wird das Modell des ebenen starren Rotators aus Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2 verwendet. In Paragraph 2 werden anhand der Moleküle Nitromethan CH_3NO_2 und Methanol CH_3OH die Bedingungen diskutiert, für die das hier vorgestellte Modell verwendbar ist. Dazu werden auch Ergebnisse aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 mit den hier erhaltenen Resultaten verglichen. Im Anschluss daran wird gezeigt, dass sich die Eigenfunktionen für die Torsion und die dipolare Wechselwirkung mit Hilfe von Symmetrieprinzipien auf geschickte Art analytisch bestimmen lassen. Schließlich wird das Spektrum des Hamilton-Operators für die Drehbewegung und die dipolare Wechselwirkung im Detail analysiert (beides Paragraph 3). Die Erkenntnisse dieses Abschnitts sind wesentlich für das Verständnis der Ergebnisse der quantendynamischen Untersuchungen aus Abschnitt 3.

§1: Kernspinisomere einer starren Methylgruppe Das Prozedere zur Bestimmung der Kernspinisomere eines Moleküls ist ausführlich in Kapitel 4 beschrieben worden; die notwendigen Modifikationen des Vorgehens bei Molekülen in Feldern wurden in Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 2 und 3 besprochen. Enthält ein Molekül eine starre Methylgruppe, für die eine

⁷⁾ In leicht abgeänderter Form sind die Ergebnisse dieses Kapitels als Grohmann/Leibsch (2010) erschienen.

Tabelle 6.1

Die Charaktertafel der Gruppe A_3 . Der Winkel φ steht hier für einen Rotationsfreiheitsgrad oder einen Torsionsfreiheitsgrad. Es ist $\kappa_3 \equiv \exp(2\pi i/3)$; \mathfrak{d}_K gibt die Ordnung der jeweiligen Klasse an.⁸⁾

A_3	(1)	(123)	(132)
\mathfrak{d}_K	1	1	1
φ	φ	$\varphi - \frac{2}{3}\pi$	$\varphi + \frac{2}{3}\pi$
A	1	1	1
E_1	1	κ_3^*	κ_3
E_2	1	κ_3	κ_3^*

Rotation oder Torsion beobachtbar ist, so muss dessen MS-Gruppe die Permutationen (1), (123) und (132) enthalten, siehe dazu auch Abbildung 2.5. Diese drei Operationen bilden eine Untergruppe der MS-Gruppe des Moleküls, die im Folgenden mit A_3 bezeichnet wird, vergleiche dazu auch Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 2. Die Charaktertafel dieser Gruppe ist in Tabelle 6.1 gezeigt. Ebenfalls in Tabelle 6.1 zu sehen, ist das Transformationsverhalten des Winkels φ , der hier eine Torsion oder Rotation der Methylgruppe in der Ebene, die von den drei Protonen aufgespannt wird, bezeichnet. Ein Beispiel, für das φ einen Torsionswinkel beschreibt, ist das in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 besprochene Nitromethan mit der MS-Gruppe G_{12} , Gleichung (4.58); ein Beispiel, für das φ eine Rotation bezeichnen kann, ist das in Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 2 beschriebene Stickstofftrifluorid NF_3 mit der MS-Gruppe $C_{3v}(M)$, Gleichung (3.67a). Wie behauptet, ist in beiden Fällen die Gruppe A_3 eine Untergruppe der MS-Gruppe.

Erster Schritt bei der Identifikation der Kernspinisomere einer starren Methylgruppe ist die Bestimmung der Darstellung Γ^{Sym} . Da durch die Operationen (1), (123), (132) keine oder simultan zwei Paare von Protonen vertauscht werden, lautet sie in der Gruppe A_3

$$\Gamma^{\text{Sym}} = A. \quad (6.1)$$

Jede Wellenfunktion zur Beschreibung des Zustands einer Methylgruppe muss im Einklang mit der Bedingung Gleichung (6.1) stehen. Wie eingangs zu diesem Abschnitt erläutert, soll in diesem Kapitel die Quantendynamik eines räumlichen Freiheitsgrades, einer Rotation oder Torsion, untersucht werden. Die Identifikation der Kernspinisomere reduziert sich somit auf die Bestimmung der Kombinationen $\Gamma^\varphi[\Gamma^{\text{KS}}]$, die im Einklang mit Gleichung (6.1) stehen, wobei Γ^φ die irreduzible Darstellung der Gruppe A_3 bezeichnet, nach der die Eigenfunktionen des Torsions- oder Rotationsfreiheitsgrads transformieren, und Γ^{KS} die irreduzible Darstellung ist, nach der die Kernspinzustände des jeweiligen Moleküls in der Gruppe A_3 transformieren.

Um die Torsion beziehungsweise Rotation der Methylgruppe zu quantifizieren, wird hier das Modell des starren Rotators in der Ebene verwendet. Der Hamilton-Operator für dieses Modell ist gegeben durch

$$\hat{H}_\varphi = \frac{F}{\hbar^2} \hat{J}_\varphi^2 + E_0^{\text{El}}(\varphi) \quad (6.2a)$$

$$= \frac{1}{2I_\varphi} \hat{J}_\varphi^2 + E_0^{\text{El}}(\varphi), \quad (6.2b)$$

8) Man beachte, dass das Transformationsverhalten des Winkels φ von seiner Definition abhängt, die für Torsion und Rotation verschieden sein kann.

mit der Konstante

$$F = \frac{\hbar^2}{2} \mu_{\varphi\varphi}, \quad (6.3a)$$

siehe Gleichung (2.49), beziehungsweise dem Trägheitsmoment

$$I_{\varphi} = \frac{1}{\mu_{\varphi\varphi}}, \quad (6.3b)$$

siehe auch Gleichung (4.87b) und Gleichung (4.46). Das Potential $E_0^{\text{El}}(\varphi)$ ist nur für die Beschreibung einer Torsion relevant; falls φ einen Rotationsfreiheitsgrad beschreibt, verschwindet es. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde stets angenommen, dass $E_0^{\text{El}}(\varphi) = 0$. Im nächsten Paragraphen wird für zwei Beispiele diskutiert, wie sinnvoll diese Annahme ist. Die Eigenfunktionen $\Phi_{k_{\varphi}}$ und Eigenwerte $E_{k_{\varphi}}$ des Operators \hat{H}_{φ} lassen sich für $E_0^{\text{El}}(\varphi) = 0$ analytisch angeben. Sie lauten

$$\Phi_{k_{\varphi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ik_{\varphi}\varphi) \quad (6.4a)$$

beziehungsweise

$$E_{k_{\varphi}} = Fk_{\varphi}^2 = \frac{\hbar^2}{2I_{\varphi}} k_{\varphi}^2, \quad (6.4b)$$

siehe dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2. Es wird insbesondere bei der Diskussion der Ergebnisse von Vorteil sein, die Energie und die Zeit in skalierten Einheiten anzugeben. Als Referenzeinheiten werden typischerweise

$$E' = \frac{\hbar^2}{I_{\varphi}} \quad (6.5a)$$

$$t' = \frac{\hbar}{E'} \quad (6.5b)$$

verwendet.⁹⁾

Wie sich das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen $\Phi_{k_{\varphi}}$ unter den Operationen von MS-Gruppen bestimmen lässt, wurde ausführlich in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 besprochen. Folgt man dem dort beschriebenen Vorgehen, erhält man für die Funktionen $\Phi_{k_{\varphi}}$, Gleichung (6.4a), das Ergebnis

$$\Phi_{+K_{\varphi}} \sim \begin{cases} A & \text{falls } K_{\varphi} \bmod 3 = 0 \\ E_1 & \text{falls } K_{\varphi} \bmod 3 \neq 0 \end{cases} \quad (6.6a)$$

$$\Phi_{-K_{\varphi}} \sim \begin{cases} A & \text{falls } K_{\varphi} \bmod 3 = 0 \\ E_2 & \text{falls } K_{\varphi} \bmod 3 \neq 0 \end{cases} \quad (6.6b)$$

mit $K_{\varphi} = |k_{\varphi}|$. Zur Erfüllung der Bedingung Gleichung (6.1) müssen zu diesen Eigenzuständen die Kernspinzustände passender Symmetrie gefunden werden. Da jedes Proton die Kernspinzustände $m_I = \pm 1/2$ annehmen kann, existieren für eine abstrakte Methylgruppe insgesamt $2^3 = 8$ Kernspinzustände. Wie sich die Symmetrien dieser acht Zustände bestimmen lassen, wurde im Detail in Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 3 erläutert. Es ergibt sich zunächst

$$\Gamma^{\text{KS}} = 4A \oplus 2E_1 \oplus 2E_2. \quad (6.7)$$

Da in den späteren Untersuchungen dieses Kapitels kernspinabhängige Wechselwirkungen berücksichtigt werden, ist die Kenntnis der expliziten Form der symmetriegerechten Kernspin-

9) Siehe dazu zum Beispiel Leibscher/Schmidt (2009).

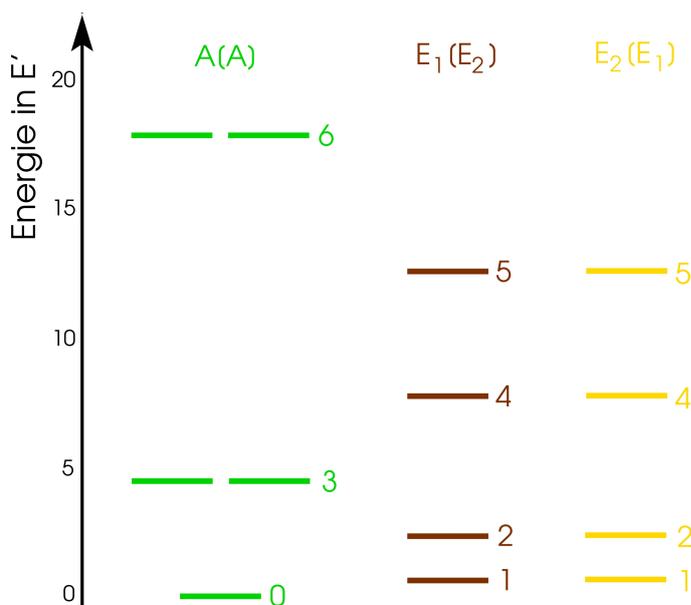


Abbildung 6.1

Das Spektrum $E_{k\varphi}$ der Kernspinisomere einer abstrakten Methylgruppe. Die Energie ist hier in skalierten Einheiten angegeben, siehe Gleichung (6.5). Die Legende hat die Bedeutung $\Gamma^\varphi[\Gamma^{\text{KS}}]$, siehe auch (6.9).

zustände $\Phi_{I, m_I}^{\Gamma^{\text{KS}}}$ erforderlich. Sie lassen sich mit Hilfe von Projektionsoperatoren konstruieren, vergleiche dazu Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3. Man erhält das Ergebnis

$$\Phi_{3/2, m_I}^A = \begin{cases} \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) & (m_I = +3/2) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) + \alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) + \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3)) & (m_I = +1/2) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3)) & (m_I = -1/2) \\ \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) & (m_I = -3/2) \end{cases} \quad (6.8a)$$

beziehungsweise

$$\Phi_{1/2, m_I}^{E_1} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) + \kappa_3^* \alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) + \kappa_3 \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3)) & (m_I = +1/2) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \kappa_3^* \beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \kappa_3 \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3)) & (m_I = -1/2) \end{cases} \quad (6.8b)$$

und

$$\Phi_{1/2, m_I}^{E_2} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3)r + \kappa_3 \alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3) + \kappa_3^* \alpha(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3)) & (m_I = +1/2) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \kappa_3 \beta(\Sigma_1)\alpha(\Sigma_2)\beta(\Sigma_3) + \kappa_3^* \beta(\Sigma_1)\beta(\Sigma_2)\alpha(\Sigma_3)) & (m_I = -1/2) \end{cases} \quad (6.8c)$$

mit $\kappa_3 \equiv \exp(2\pi i/3)$. Für eine abstrakte Methylgruppe mit ausführbarer Torsion oder Rotation existieren somit drei Kernspinisomere, da sich die drei Kombinationen

$$A[A] \quad (\text{Ortho-Isomer}) \quad (6.9a)$$

$$E_1[E_2] \quad (\text{Para-1-Isomer}) \quad (6.9b)$$

$$E_2[E_1] \quad (\text{Para-2-Isomer}) \quad (6.9c)$$

aus Gleichung (6.6) und Gleichung (6.8) zur Erfüllung von Gleichung (6.1) finden lassen. Die Energieniveaus $E_{k\varphi}$ für die drei Kernspinisomere aus Zeile (6.9) sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, treten die Energien der Isomere $E_1[E_2]$ und $E_2[E_1]$ stets paarweise entartet auf; sie lassen sich energetisch nicht unterscheiden. Wie in Paragraph 3 dieses Abschnitts diskutiert wird, ist diese Entartung – wie auch die paarweise Entartung der Energieniveaus

Details 6.1

*Nachweis, dass ohne Berücksichtigung interner Kernspinwechselwirkungen durch ein Magnetfeld keine räumlichen Bewegungsformen wie Rotationen oder Schwingungen angeregt werden können.*¹⁰⁾

Die Idee des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung $\hat{H}^{(0)}$, siehe Gleichung (2.33), und der *nuclear spin hypothesis* ist es, dass die Kernspins eines Moleküls und die übrigen molekularen Freiheitsgrade getrennt voneinander behandelt werden können: Im Rahmen des Modells des Hamilton-Operators nullter Ordnung dient der Kernspin lediglich der Erfüllung des Symmetrisierungspostulats, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3; der Einfluss der übrigen Freiheitsgrade auf die Energieniveaus des Kernspins wird im Rahmen der *nuclear spin hypothesis* zur quantitativen Beschreibung von Kernmagnetresonanzspektren lediglich über spezielle Konstanten, das heißt in gemittelter Form berücksichtigt, vergleiche Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3. Nimmt man an, dass beide Modelle gültig seien, so werden alle kernspinabhängigen, intramolekularen Kopplungen unterschiedlicher Freiheitsgrade vernachlässigt und die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Magnetfeld findet – sofern der elektronische Grundzustand des Moleküls ein Singulett-Zustand ist – ausschließlich über dessen Kernspin statt. Nimmt man an, die eingesetzten Magnetfelder seien in der Form gewählt, wie sie für ein Experiment der Kernresonanzspektroskopie üblich sind, so ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Molekül in einem statischen und einem zeitabhängigen Magnetfeld durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{\text{Zee}} + \hat{H}^{\text{RF}}(t)) \Psi(t) \quad (6.10)$$

gegeben, wobei $\hat{H}^{(0)}$ in Gleichung (2.33), \hat{H}^{Zee} in Gleichung (5.10) und \hat{H}^{RF} in Gleichung (5.16) definiert ist. Mit Hilfe der unitären Transformation

$$\tilde{\Psi}(t) = \hat{\mathcal{X}}^\dagger \Psi(t), \quad (6.11)$$

mit

$$\hat{\mathcal{X}} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}^{(0)} + \omega \hat{\mathcal{I}}_Z) t\right) \quad (6.12)$$

erhält man nach einigen Umformungen die effektive Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(t) = \hat{H}^{\text{eff}} \tilde{\Psi}(t). \quad (6.13)$$

Der hier eingeführte effektive Hamilton-Operator

$$\hat{H}^{\text{eff}} = -(\omega^{\text{Zee}} + \omega) \hat{\mathcal{I}}_Z - \omega^{\text{RF}} \hat{\mathcal{I}}_X \quad (6.14)$$

ist zeitunabhängig; ω bezeichnet die Frequenz des zeitabhängigen, ω^{Zee} die Frequenz des statischen Magnetfelds. Durch diese Transformation, die aufgrund ihrer Unitarität die Erwartungswerte jeder denkbaren Observablen unverändert lässt, ist es also möglich, den Hamilton-Operator nullter Ordnung $\hat{H}^{(0)}$ vollständig zu eliminieren; der effektive Hamilton-Operator ist nur noch abhängig von den Operatoren für den Gesamtspin $\hat{\mathcal{I}}_X$ und $\hat{\mathcal{I}}_Z$. Die effektive Schrödinger-Gleichung, Gleichung (6.13), lässt sich mit Hilfe des Ansatzes

$$\tilde{\Psi}(t) = \sum_{\Omega} c_{\Omega}(t) \Phi_{\Omega} \quad (6.15)$$

lösen, wobei Ω die kollektive Quantenzahl aus Gleichung (2.35) und Φ_{Ω} die separablen Basisfunktionen aus Gleichung (2.34) bezeichnet. Wie in Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 1 beschrieben, führt ein solcher Ansatz auf ein System gekoppelter Differentialgleichung für die Koeffizienten c_{Ω} ; ihre Bestimmung erfordert die Kenntnis der Matrixdarstellung von \hat{H}^{eff} in der Basis der Funktionen Φ_{Ω} . Da \hat{H}^{eff} ausschließlich von den Operatoren für den Kernspin abhängt, kann es keine von null verschiedene Matrixelemente zwischen Basisfunktionen zu verschiedenen Rotationsquantenzahlen, Schwingungsquantenzahlen, Kontorsionsquantenzahlen oder elektronischen Quantenzahlen geben. Nur zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Kernspinquantenzahlen kann es solche nicht verschwindenden Matrixelemente geben. Anders formuliert: Die Wechselwirkung, die durch \hat{H}^{eff} beschrieben wird, führt zu keinerlei Anregung von Zuständen zu unterschiedlichen Rotationsquantenzahlen, Schwingungsquantenzahlen et cetera und damit zu keiner Anregung von Rotationswellenpaketen, Schwingungswellenpaketen et cetera.

des A[A]-Isomers – systematisch und ein Ergebnis der Zeitumkehrsymmetrie. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden sie deshalb schlicht als Para-Isomer bezeichnet.

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt wurde, ist eine Anregung von

10) Mehr über den hier verwendeten Ansatz zur Transformation der Schrödinger-Gleichung findet sich zum Beispiel in Levitt (2008: Kapitel 7).

Rotationen beziehungsweise Torsionen mit Hilfe von Magnetfeldern ohne Berücksichtigung intramolekularer kernspinabhängiger Wechselwirkungen nicht möglich. In Details 6.1 wird eine quantitative Begründung für die Richtigkeit dieser Aussage geliefert. Dort zeigt sich, dass bei Vernachlässigung der genannten Wechselwirkungen keine Wellenpakete aus Zuständen zu räumlichen Freiheitsgraden – egal welcher Art – erzeugt werden können. In Paragraph 3 dieses Abschnitts wird das hier eingeführte Modell deshalb um eine Form dieser Wechselwirkungen, der dipolaren Wechselwirkung erweitert. Es bildet die Grundlage für die Ergebnisse aus Abschnitt 3 dieses Kapitels. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieses Paragraphen mit den Resultaten aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 verglichen werden. Ziel ist es insbesondere, die Bedingungen zu formulieren, unter denen das hier eingeführte Modell für reale Moleküle zur Anwendung kommen kann.

§2: Zwei Beispiele: Nitromethan und Methanol Das bislang allgemein formulierte Modell soll hier für zwei konkrete Moleküle diskutiert werden: Nitromethan CH_3NO_2 und Methanol CH_3OH . Beides sind nicht-starre Moleküle; in beiden Fällen ist die Kontorsionsbewegung eine Torsion der Methylgruppe CH_3 . In diesem Paragraphen soll hauptsächlich auf qualitativer Grundlage erläutert werden, welche Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des in Paragraph 1 dieses Abschnitts eingeführten Modells erfüllt sein müssen, und wie der Einfluss der vernachlässigten Faktoren, insbesondere des Torsionspotentials, zu beurteilen ist. Die Kenntnis der Ergebnisse aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 werden dafür vorausgesetzt.

Die erste Bedingung, die zur Anwendbarkeit des obigen Modells erfüllt sein muss, ist die Ausrichtung des Moleküls entlang der Rotations- beziehungsweise Torsionsachse der Methylgruppe. Möglichkeiten, dies zu erreichen, wären zum einen die in Kapitel 5, Abschnitt 4 diskutierte Ausrichtung von Molekülen mit Hilfe nicht-resonanter Laserpulse. Andere Varianten wären die Adsorption des Moleküls auf die Oberfläche eines Festkörpers oder der Einschluss des Moleküls in eine Kristallstruktur¹¹⁾. Nachfolgend soll die Möglichkeit der eindimensionalen Ausrichtung etwas genauer besprochen werden, das heißt der Ausrichtung der Hauptachsen beider Moleküle entlang der Feldachse eines in e_z -Richtung polarisierten Laserfeldes. Den Überlegungen werden die Annahmen zugrunde gelegt, dass sich die Rotationsfreiheitsgrade unabhängig von der Torsionsbewegung des Moleküls manipulieren lassen, und der Ansatz¹²⁾

$$\phi^{\text{Rot-Tor}} \approx \phi^{\text{Rot}} \cdot \phi^{\text{Tor}} \quad (6.16)$$

sich als akzeptable Näherung erweist. Diese Hypothese ist für Nitromethan aus drei Gründen vernünftig: (i) keine der Konstanten aus Gleichung (4.46) ist abhängig vom Torsionswinkel ρ , siehe Tabelle 4.5; (ii) die Elemente des Trägheitstensors μ_{xx} , μ_{yy} , μ_{zz} und $\mu_{z\rho}$ sind deutlich kleiner als das Element $\mu_{\rho\rho}$; (iii) wie durch einige Testrechnungen überprüft wurde, sind die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors des Nitromethans nicht abhängig vom Torsionswinkel. Alle drei genannten Argumente machen die Prämissen plausibel, dass durch die Felder, die zur Ausrichtung des Nitromethans eingesetzt werden, keine Torsionsniveaus angeregt werden und sich die Torsion im Anschluss an die Ausrichtung selektiv durch den Einsatz von Magnetfeldern manipulieren lässt.

Wie in Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3 besprochen, hat diese Ausrichtung Konsequenzen für die Anzahl der ausführbaren Symmetrioperationen des Moleküls: sie wird in der

11) Letzteres wurde für Nitromethan bereits experimentell nachgewiesen. Siehe dazu Nakagawa/Immel/Lichtenthaler/Lindner (2000).

12) Zwar sind ihre Interessen andere, jedoch wählen Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 4, Paragraph 2) für ihre Überlegungen zur Diskussion der Torsions-, Rotations- und Schwingungsspektren einen entsprechenden Ansatz.

Regel verringert. Durch das Laserfeld wird ein Potential erzeugt, das zu einer strukturellen Entartung mehrerer feldeingekleideter Versionen des jeweils untersuchten Moleküls führt. Im Falle einer eindimensionalen Ausrichtung sind alle feldeingekleideten Versionen eines Moleküls strukturell entartet, die durch eine Änderung des Euler'schen Winkels θ auseinander hervorgehen. Alle Operationen der MS-Gruppe, die eine derartige Wirkung auf den Euler'schen Winkel θ haben, verlieren ihren Nutzen und werden »nicht-ausführbar«. Für ein eindimensional ausgerichtetes Nitromethan bleiben somit die Operationen

$$G^{\text{fe},1-\text{D}} [G_{12}] = \{(1), (123), (132), (45), (123)(45), (132)(45)\} \quad (6.17)$$

nützlich, das heißt, die feldeingekleidete Gruppe $G^{\text{fe},1-\text{D}} [G_{12}]$ eines **eindimensional** ausgerichteten Nitromethans ist identisch zu dessen Torsionsgruppe $\mathfrak{T}[G_{12}]$, vergleiche Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2. Warum diese Operationen ausführbar bleiben, ist einsichtig: sie beschreiben Drehungen um die Hauptträgheitsachse des Nitromethans. Hat man die Hauptträgheitsachse entlang einer Feldachse ausgerichtet, ändert keine dieser Operationen die Orientierung der Hauptträgheitsachse zur Achse des Feldes. Die Charaktertafel dieser Gruppe wurde bereits angegeben; sie ist in Tabelle 4.6 gezeigt. Das hier erhaltene Ergebnis gilt für Moleküle, die aus zwei koaxialen, nicht identischen Fragmenten bestehen, die sich beobachtbar gegeneinander drehen können, auch allgemein: Nach einer Ausrichtung des Moleküls entlang seiner Hauptachse ist die verbleibende Symmetriegruppe des ausgerichteten Moleküls identisch zur Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe.

Welche Konsequenzen hat diese Ausrichtung auf die Unterscheidbarkeit der verschiedenen Kernspinisomere des Moleküls? Keine! Da die Symmetriegruppe des Nitromethans im Feld identisch zur Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe ist, bleibt das Ergebnis das gleiche wie im feldfreien Fall, vergleiche Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2. Sofern man davon ausgeht, dass sich vor der Wechselwirkung mit dem zur Ausrichtung eingesetzten Laserpuls gasförmiges Nitromethan im thermischen Gleichgewicht befindet, ist jeder Rotations-Torsionszustand ϕ^{Rot} . ϕ^{Tor} gemäß seinem Boltzmann-Faktor besetzt, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 5. Unter der Annahme, Gleichung (6.16) sei gültig, werden durch die zur Ausrichtung eingesetzten Felder nur Rotationszustände der gleichen Symmetrie gemischt, siehe Kapitel 5, Abschnitt 5. Welche Rotationszustände zu welchem Kernspinisomer für Nitromethan ohne Feld gehören, wurde in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 identifiziert. Es wurde gezeigt, dass sich jedem Kernspinisomer sowohl Rotationszustände mit A' -Symmetrie als auch A'' -Symmetrie zuordnen lassen. Durch die Ausrichtung wird somit aus jedem Rotations-eigenzustand mit A' -Symmetrie ein *pendular state* mit A' -Symmetrie erzeugt und aus jedem Rotations-eigenzustand mit A'' -Symmetrie ein *pendular state* mit A'' -Symmetrie. Bei einer eindimensionalen Ausrichtung sind die unterschiedlichen Kernspinisomere durch unterschiedliche Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ bestimmt, wobei $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ und Γ^{KS} jeweils irreduzible Darstellungen der Gruppe $G^{\text{fe},1-\text{D}}[G_{12}]$ bezeichnen. Sie wurden bereits in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 identifiziert, vergleiche Tabelle 4.7, und lauten

$$A'[A'] \quad (\text{Ortho-Nitromethan}) \quad (6.18a)$$

$$E'_1[E'_2] \quad (\text{Para-1-Nitromethan}) \quad (6.18b)$$

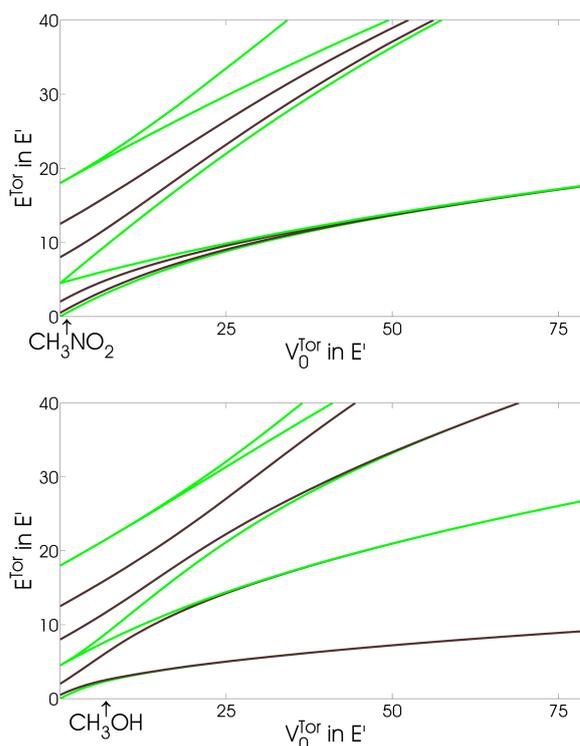
$$E'_2[E'_1] \quad (\text{Para-2-Nitromethan}) ; \quad (6.18c)$$

sie entsprechen den in Paragraph 1 identifizierten Kernspinisomeren der abstrakten Methylgruppe, siehe 6.9.

Die Torsion des Nitromethans mit Hilfe des Modells eines eindimensionalen, freien Rotors zu beschreiben, ist angesichts seiner niedrigen Torsionsbarriere – sie beträgt $V_0^{\text{Tor}} =$

Abbildung 6.2

Die Torsionsenergien E^{Tor} , siehe Gleichung (6.4b) für $E^{\text{El}}(\rho) = 0$ und Gleichung (6.20) (oberes Bild) und Gleichung (6.23) (unteres Bild) für $E^{\text{El}}(\rho) \neq 0$, der Kernspinisomere einer Methylgruppe für ein sechszähliges (oberes Bild, ein Beispiel ist Nitromethan CH_3NO_2) beziehungsweise dreizähliges (unteres Bild, ein Beispiel ist Methanol CH_3OH) Torsionspotential als Funktion der Barrierenhöhe für die Torsion V_0^{Tor} , beides in Einheiten von E' , siehe Gleichung (6.4). Grüne Linien repräsentieren das A[A]-Isomer, braune Linien das $E_1[E_2]$ -Isomer; die Energien letzteren Isomers sind systematisch mit den Energien des $E_2[E_1]$ entartet. Für Nitromethan ist $V_0^{\text{Tor}}/E' = 0,035$, für Methanol gilt $V_0^{\text{Tor}}/E' = 6,147$.¹⁵⁾



$4,17 \cdot 10^{-23} \text{J}$ ¹³⁾ – eine überzeugende Näherung. Ungeachtet dessen ist es für die späteren Diskussionen interessant, den Einfluss des Torsionspotentials $E_0^{\text{El}}(\rho)$ zu untersuchen. Für ein eindimensional ausgerichtetes Nitromethan muss das Torsionspotential $E_0^{\text{El}}(\rho)$ in Gleichung (6.2)¹⁴⁾ invariant unter den Operationen der Gruppe $G^{\text{fe},1-\text{D}}[G_{12}]$, siehe Gleichung (6.17), sein – da $\hat{T}_\rho = \hat{r}/\hbar^2 \hat{J}_\rho$ invariant unter den Operationen der Gruppe $G^{\text{fe},1-\text{D}}[G_{12}]$ ist, und \hat{H}^{Tor} als Hamilton-Operator des Systems notwendigerweise invariant unter den Operationen dieser Gruppe sein muss, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 1, muss $E_0^{\text{El}}(\rho)$ zwingend invariant unter den Operationen von $G^{\text{fe},1-\text{D}}[G_{12}]$ sein. Wie sich mit Hilfe der Charaktertafel Tabelle 4.6 bestätigen lässt, ist das einfachste, nicht konstante Potential $E_0^{\text{El}}(\rho)$, das diese Forderungen erfüllt, von der Form

$$E_0^{\text{El}} \approx \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 + \cos(6\rho)), \quad (6.19)$$

siehe dazu auch Gleichung (2.52). Wie in Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2 beschrieben wurde, lässt sich für ein Potential dieser Art die stationäre Schrödinger-Gleichung in die Mathieu-Gleichung überführen. Die Torsionsenergien E^{Tor} ergeben sich dann aus Gleichung (2.55) zu

$$E_{\tilde{K}_\rho} = \frac{9}{2} a_{\tilde{K}_\rho}^{[6]} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2}, \quad (6.20)$$

wobei $a_{\tilde{K}_\rho}^{[6]}$ die charakteristischen Werte der Mathieu-Gleichung für ein sechszähliges Potential bezeichnen; die Energien wurden hier in skalierten Einheiten angegeben, siehe Gleichung (6.5). Die Energieeigenwerte $E_{\tilde{K}_\rho}$, Gleichung (6.20), sind als Funktion der Barrierenhöhe V_0^{Tor} im oberen Bild von Abbildung 6.2 gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass sich die Torsionsenergien des

13) Aus: Bunker/Jensen (1998: Kapitel 15, Abschnitt 5, Paragraph 4).

14) Wird im Folgenden von Torsion gesprochen, so ist in Gleichung (6.2) φ durch ρ zu ersetzen.

Nitromethans mit Barriere nur wenig von den Torsionsenergien ohne Barriere unterscheiden – so wie es zu erwarten war. Neben dieser Einsicht sind für die Diskussion der Ergebnisse des dritten Abschnitts dieses Kapitels noch weitere Aspekte interessant. So bleiben zum Beispiel alle Torsionszustände, die zu dem $E'_1[E'_2]$ -Isomer oder $E'_2[E'_1]$ -Isomer gehören, stets paarweise entartet, unabhängig von der Barrierenhöhe V_0^{Tor} . Für das Kernspinisomer $A'[A']$ gilt dies nicht: Für alle Torsionszustände, die aus einem freien Rotorzustand mit $k_\rho \neq 0$ hervorgehen, wird diese Entartung aufgehoben. Der Energieunterschied zwischen diesen für $V_0^{\text{Tor}} = 0$ entarteten Zuständen wächst mit steigender Barrierenhöhe V_0^{Tor} . Mit wachsender Barriere tritt jedoch noch ein anderer bemerkenswerter Effekt auf: Die Unterschiede in den Energien der ersten sechs Torsionsniveaus nehmen ab, sodass sich die Energieniveaus in Einheiten mit je sechs Energieniveaus gruppieren. Im Grenzfall $V_0^{\text{Tor}} \rightarrow \infty$ sind diese Energieniveaus exakt entartet, sodass jede Torsionsenergie sechsfach auftritt. Diese Entartung ist verständlich, bedenkt man, dass bei einer unendlich hohen Barriere die Torsion des Nitromethans nicht länger ausführbar ist. Die sechs Minima repräsentieren dann sechs strukturell entartete Versionen eines *starr*en Nitromethans.¹⁶⁾

Ein anderer interessanter Fall ist die Torsion von Methanol CH_3OH . Die MS-Gruppe dieses Moleküls ist die Gruppe $C_{3v}(M)$, siehe Gleichung (3.67a). Richtet man dieses Moleküls entlang seiner Hauptachse aus, bleiben lediglich die Operationen der Gruppe A_3 aus Tabelle 6.1 ausführbar – Methanol existiert demnach ebenfalls in Form der drei Kernspinisomere

$$A[A] \quad (\text{Ortho-Methanol}) \quad (6.21a)$$

$$E_1[E_2] \quad (\text{Para-1-Methanol}) \quad (6.21b)$$

$$E_2[E_1] \quad (\text{Para-2-Methanol}). \quad (6.21c)$$

Wie sich mit Hilfe der gleichen Argumentation wie für Nitromethan und unter Verwendung von Tabelle 6.1 bestätigen lässt, kann das Torsionspotential $E_0^{\text{El}}(\rho)$ für Methanol in der Form

$$E_0^{\text{El}} \approx \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 + \cos(3\rho)) \quad (6.22)$$

mit $V_0^{\text{Tor}} = 7,3764 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ¹⁷⁾ genähert werden, um die Symmetrieanforderungen an den Hamilton-Operator \hat{H}^{Tor} zu erfüllen. Die Torsionsenergien E^{Tor} ergeben sich dann zu

$$E_{\tilde{K}_\rho} = \frac{9}{8} a_{\tilde{K}_\rho}^{[3]} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2}, \quad (6.23)$$

wobei $a_{\tilde{K}_\rho}^{[3]}$ die charakteristischen Werte der Mathieu-Gleichung für ein dreizähliges Potential bezeichnen. Auch hier wurden skalierte Einheiten verwendet, siehe Gleichung (6.5). Die Änderung in der Symmetrie des Potentials hat auch erstaunliche Konsequenzen für die Torsionsenergien als Funktion der Barrierenhöhe, zu sehen im unteren Bild von Abbildung 6.2. Zwar gibt es für moderate Barrierenhöhen starke Ähnlichkeiten zu den Torsionsenergien eines sechszähligen Potentials – alle Energieniveaus der Kernspinisomere $E_1[E_2]$ und $E_2[E_1]$ bleiben stets entartet; die Energieniveaus der $A[A]$ -Spezies, die aus Eigenzuständen des freien Rotors zu $k_\rho \neq 0$ hervorgehen, sind für eine endliche Barriere nicht mehr entartet und ihr Energieunterschied steigt mit wachsendem V_0^{Tor} . Im Grenzfall hoher Barrieren jedoch ergibt sich ein

15) Man beachte, dass die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen – und damit auch der Kernspinisomere des jeweiligen Moleküls – je nach Struktur der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe des Moleküls unterschiedlich sein können, siehe zum Beispiel die Kernspinisomere des Nitromethans weiter oben in diesem Paragraphen.

16) Die MS-Gruppe des Nitromethans reduziert sich dann zur Gruppe $C_s(M)$.

17) Entnommen: Kirtman (1962).

anderes Bild als bei einem sechszähligen Potential. Dort gruppieren sich die Torsionsniveaus nicht zu sechs entarteten Eigenwerten, sondern nur zu jeweils drei. Auch das ist verständlich: Für eine unendlich hohe Torsionsbarriere sind die drei Versionen des Methanols, die durch die Torsion ineinander überführt werden, strukturell entartet – und mit ihnen die Torsionsniveaus.

Beide besprochenen Moleküle sind natürlich nur Beispiele. Prinzipiell lassen sich die Überlegungen aus Paragraph 1 auf jedes Molekül mit einer Methylgruppe übertragen. Die hier vorgestellte Diskussion wird jedoch für die Interpretationen aus Abschnitt 3 dieses Kapitels von Bedeutung sein. Im Folgenden wird nun das Modell aus Paragraph 1 um eine kernspinabhängige Wechselwirkung erweitert, und die Konsequenzen dieser Erweiterung werden diskutiert.

§3: Eigenfunktionen für Torsionen und dipolare Kopplung Für Kerne mit einem Spin $\mathcal{I} < 1$ ist die dipolare Kopplung \hat{H}^{DD} die größte intramolekulare Wechselwirkung der einzelnen Spins untereinander, vergleiche Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3. Die allgemeine Form des Hamilton-Operators, der diese Wechselwirkung quantifiziert, ist in Gleichung (5.18) angegeben. Zunächst soll der Einfluss der dipolaren Kopplung auf die Torsionsniveaus aus Paragraph 1 dieses Abschnitts identifiziert werden. Neben der bereits vorausgesetzten Ausrichtung wird dazu zusätzlich die Annahme gemacht, dass die dipolare Wechselwirkung zwischen den drei Protonen der Methylgruppe CH_3 und dem Kohlenstoffnuklid vernachlässigt werden kann.¹⁸⁾ Die explizite Form von \hat{H}^{DD} lautet dann

$$\hat{H}^{\text{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_p^2}{R^3} \left[\frac{3}{4} \exp(2i\varphi) (\hat{\mathcal{I}}_{-2} \hat{\mathcal{I}}_{-3} + \kappa_3 \hat{\mathcal{I}}_{-3} \hat{\mathcal{I}}_{-1} + \kappa_3^* \hat{\mathcal{I}}_{-1} \hat{\mathcal{I}}_{-2}) + \text{h.a.} \right. \\ \left. - \frac{1}{4} (\hat{\mathcal{I}}_{+2} \hat{\mathcal{I}}_{-3} + \hat{\mathcal{I}}_{+3} \hat{\mathcal{I}}_{-1} + \hat{\mathcal{I}}_{+1} \hat{\mathcal{I}}_{-2} + \text{h.a.}) + (\hat{\mathcal{I}}_{Z_1} \hat{\mathcal{I}}_{Z_2} + \hat{\mathcal{I}}_{Z_2} \hat{\mathcal{I}}_{Z_3} + \hat{\mathcal{I}}_{Z_1} \hat{\mathcal{I}}_{Z_3}) \right], \quad (6.34)$$

wobei: **h.a.** für hermitesch-adjungiert steht; $\kappa_3 = \exp(2\pi i/3)$ ist; R den Abstand zwischen den Protonen der Methylgruppe festlegt und in Abbildung 2.5 definiert ist; γ_p das gyromagnetische Verhältnis des Protons bezeichnet; und μ_0 die magnetische Feldkonstante benennt.¹⁹⁾ Die Operatoren $\hat{\mathcal{I}}_{\pm i}$ mit $i = 1, 2, 3$ sind definiert als

$$\hat{\mathcal{I}}_{\pm i} = \hat{\mathcal{I}}_{X_i} \pm i \hat{\mathcal{I}}_{Y_i} \quad (6.35)$$

und heißen Auf- beziehungsweise Absteigeoperatoren. Sie erhöhen beziehungsweise erniedrigen den Wert von $m_{\mathcal{I}_i}$ um eins, das heißt,

$$\hat{\mathcal{I}}_{\pm i} \Phi_{\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i}} = \sqrt{(\mathcal{I}_i \mp m_{\mathcal{I}_i})(\mathcal{I}_i \pm m_{\mathcal{I}_i} + 1)} \Phi_{\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i} \pm 1}. \quad (6.36)$$

Wie sich der Hamilton-Operator Gleichung (6.34) aus der allgemeinen Form Gleichung (5.18) herleiten lässt, wird in Details 6.2 diskutiert.

Um den Einfluss der dipolaren Wechselwirkung auf die Energieniveaus zu quantifizieren, werden mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahren die Eigenwerte und -funktionen des Hamilton-Operators

$$\hat{H}^{\text{red}} \equiv \hat{H}_\varphi + \hat{H}^{\text{DD}} \quad (6.37)$$

mit \hat{H}_φ aus Gleichung (6.2) für $E^{\text{El}}(\varphi) = 0$ und \hat{H}^{DD} aus Gleichung (6.34) berechnet. Als Ansatz werden Produktfunktionen des Typs

$$\Phi^{\Gamma^\varphi[\Gamma^{\text{KS}}]} = \Phi^{\Gamma^\varphi} \cdot \Phi^{\Gamma^{\text{KS}}} \quad (6.38)$$

¹⁸⁾ Siehe dazu auch Häusler (1990).

¹⁹⁾ Der Form des Hamilton-Operators für das Modell einer ausgerichteten Methylgruppe wurde bereits von mehreren Autoren angegeben, wie zum Beispiel Haupt (1971) oder Häusler (1990).

Details 6.2

Zur Herleitung der dipolaren Wechselwirkung zwischen den drei Protonen einer Methylgruppe, siehe Gleichung (6.34).

Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte zur Berechnung des Hamilton-Operators für die dipolare Wechselwirkung zwischen den drei Protonen einer Methylgruppe, Gleichung (6.34), aus der allgemeinen Form Gleichung (5.18) angegeben und diskutiert, ohne dabei alle Zwischenschritte ausführlich zu formulieren. Zunächst ist es sinnvoll, Gleichung (5.18) mit Hilfe des dipolaren Tensors D_{ij} in der Form

$$\hat{H}^{\text{DD}} = \gamma_p^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{R^3} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{i'=1}^3 \hat{\mathbf{I}}_i^\dagger \cdot \mathbf{D}_{ii'} \cdot \hat{\mathbf{I}}_{i'} \quad (6.24)$$

mit

$$\mathbf{D}_{ii'} \equiv \mathbf{1} - 3\mathbf{e}_{ii'} \cdot \mathbf{e}_{ii'}^\dagger \quad (6.25)$$

und $i, i' = 1, 2, 3$ zu schreiben. Wählt man als Basis raumfeste kartesische Koordinaten, so ergibt sich mit Hilfe von

$$\mathbf{e}_{ii'} = \frac{1}{R} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_X & \mathbf{e}_Y & \mathbf{e}_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{i'} - X_i \\ Y_{i'} - Y_i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.26)$$

die explizite Form von $D_{ii'}$ zu

$$\mathbf{D}_{ii'} = \begin{pmatrix} 1 - 3/R^2(X_{i'} - X_i)^2 & 3/R^2(X_{i'} - X_i)(Y_{i'} - Y_i) & 0 \\ 1 - 3/R^2(X_{i'} - X_i)(Y_{i'} - Y_i) & 3/R^2(Y_{i'} - Y_i)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.27)$$

Hier wurde benutzt, dass im Rahmen des in diesem Kapitel verwendeten Modells die Methylgruppe entlang der raumfesten e_Z -Achse ausgerichtet ist. Führt man im nächsten Schritt für jedes Proton Polarkoordinaten (R, ϕ_i) mit

$$\phi_1 = \varphi \quad \phi_2 = \phi_1 + 2\pi/3 = \varphi + \frac{2\pi}{3} \quad \phi_3 = \phi_1 - 2\pi/3 = \varphi - \frac{2\pi}{3} \quad (6.28)$$

ein, vergleiche auch Abbildung 2.5, so errechnen sich die Elemente von D_{ij} zu

$$(\mathbf{D}_{ii'})_{XX} = -1/2 - 1/2(\cos(2\phi_{i'}) + \cos(2\phi_i) - 2\cos(\phi_{i'} + \phi_i)) \quad (6.29a)$$

$$(\mathbf{D}_{ii'})_{YY} = -1/2 + 1/2(\cos(2\phi_{i'}) + \cos(2\phi_i) - 2\cos(\phi_{i'} + \phi_i)) \quad (6.29b)$$

$$(\mathbf{D}_{ii'})_{ZZ} = 1 \quad (6.29c)$$

$$(\mathbf{D}_{ii'})_{XY} = -1/2(\sin(2\phi_{i'}) + \sin(2\phi_i) - 2\sin(\phi_{i'} + \phi_i)) = (\mathbf{D}_{ii'})_{YX} \quad (6.29d)$$

$$(\mathbf{D}_{ii'})_{XZ} = (\mathbf{D}_{ii'})_{YZ} = (\mathbf{D}_{ii'})_{ZY} = 0. \quad (6.29e)$$

Benutzt man statt der kartesischen Basis die sogenannten irreduziblen Basisvektoren

$$\mathbf{e}_+ \equiv -1/\sqrt{2}(\mathbf{e}_X + i\mathbf{e}_Y) \quad (6.30a)$$

$$\mathbf{e}_- \equiv 1/\sqrt{2}(\mathbf{e}_X - i\mathbf{e}_Y) \quad (6.30b)$$

$$\mathbf{e}_0 \equiv \mathbf{e}_Z, \quad (6.30c)$$

so ergibt sich der Hamilton-Operator \hat{H}^{DD} zu

$$\hat{H}^{\text{DD}} = \gamma_p^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{R^3} \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{i'=1}^3 \begin{pmatrix} -\hat{\mathcal{I}}_{+i} & \hat{\mathcal{I}}_{-i} & \sqrt{2}\hat{\mathcal{I}}_{Zi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & \Lambda_{ii'} & 0 \\ \Lambda_{ii'}^* & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\hat{\mathcal{I}}_{-i'} \\ \hat{\mathcal{I}}_{+i'} \\ \sqrt{2}\hat{\mathcal{I}}_{Zi'} \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

mit

$$\Lambda_{ii'} = \exp(-2i\phi_i) + \exp(-2i\phi_{i'}) - 2\exp(-i(\phi_i + \phi_{i'})) \quad (6.32)$$

Verwendet man schließlich noch die Relationen

$$\Lambda_{23} = -3\exp(2i\varphi) \quad (6.33a)$$

$$\Lambda_{13} = -3\kappa_3 \exp(2i\varphi) \quad (6.33b)$$

$$\Lambda_{12} = -3\kappa_3^* \exp(2i\varphi), \quad (6.33c)$$

lässt sich ausgehend von Gleichung (6.31) die Form von \hat{H}^{DD} für drei Protonen, Gleichung (6.34), bestätigen.

verwendet, sodass das Variationsverfahren als Ergebnis die Eigenfunktionen Φ^{red} in Form der Linearkombinationen

$$\Phi^{\text{red}} = \sum_{k_\varphi, m_I \in \Gamma^\varphi[\Gamma^{\text{KS}}]} c_{k_\varphi, m_I} \Phi_{k_\varphi}^{\Gamma^\varphi} \cdot \Phi_{I, m_I}^{\Gamma^{\text{KS}}} \quad (6.39)$$

liefert.²⁰⁾ Wie in Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 3 beschrieben wurde, lassen sich im Rahmen dieses Verfahrens die Koeffizienten c_{k_φ, m_I} durch die Diagonalisierung der Matrixdarstellung von \hat{H}^{red} in der Basis der symmetriegerechten Basisfunktionen, siehe Gleichung (6.38), Gleichung (4.65) und Gleichung (4.62), bestimmen. Die Berechnung der Matrixelemente

$$H_{\{k'_\varphi, I', m'_I \in \Gamma^{\varphi'}[\Gamma^{\text{KS}'}]\}, \{k_\varphi, I, m_I \in \Gamma^\varphi[\Gamma^{\text{KS}}]\}}^{\text{red}} = \int_0^{2\pi} \sum_{\Sigma_1=-1/2}^{1/2} \sum_{\Sigma_2=-1/2}^{1/2} \sum_{\Sigma_3=-1/2}^{1/2} \left(\Phi_{k'_\varphi}^{\Gamma^{\varphi'}}(\varphi) \Phi_{I', m'_I}^{\Gamma^{\text{KS}'}}(\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3) \right)^* \hat{H}^{\text{red}} \Phi_{k_\varphi}^{\Gamma^\varphi}(\varphi) \Phi_{I, m_I}^{\Gamma^{\text{KS}}}(\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3) d\varphi \quad (6.40)$$

lässt sich erheblich vereinfachen, sofern man sich eine bemerkenswerte Symmetrieeigenschaft des Operators \hat{H}^{red} zunutze macht: Wie in Details 6.3 gezeigt wird, vertauscht \hat{H}^{red} mit dem Operator des Gesamtdrehimpulses um die e_Z -Achse²¹⁾

$$\hat{F}_Z = \hat{J}_\varphi + \hat{I}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{I}_Z. \quad (6.41)$$

Das hat zur Konsequenz, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 4 und Kapitel 3, Abschnitt 1, dass sich die Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} und die Eigenfunktionen von \hat{F}_Z nach einem gemeinsamen Satz von Quantenzahlen klassifizieren lassen. Diese Information gestattet die Formulierung mehrerer Erkenntnisse: (i) die Eigenfunktionen des Operators \hat{H}^{red} können nach der Quantenzahl $m_F = k_\varphi + m_I$ klassifiziert werden, was zur Konsequenz hat, dass sich die Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} nur als Linearkombinationen aus Produktfunktionen von Torsion und Kernspin, siehe Gleichung (6.38), mit gleichem m_F schreiben können; (ii) es kann dementsprechend nur zwischen solchen Produktzuständen aus Torsion und Kernspin von null verschiedene Matrixelemente geben, die zu gleichem m_F gehören, das heißt, die Matrix H^{red} zerfällt in Blöcke zu gleichem m_F , die jeder für sich getrennt diagonalisiert werden können, vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 3, Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2 und 3, sowie Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 4. Es sei hervorgehoben, dass diese Aussagen nicht auf den hier behandelten Spezialfall der Methylgruppe beschränkt ist: Der Hamilton-Operator eines eindimensional ausgerichteten Moleküls vertauscht stets mit der e_Z -Komponente des Gesamtdrehimpuls aller Drehimpulse des Moleküls.²²⁾

Für das hier untersuchte System der drei dipolar gekoppelten Protonen lassen sich aus diesen allgemeinen Aussagen erstaunliche Erkenntnisse ableiten: Da es grundsätzlich nur vier verschiedene Werte für m_I gibt, $m_I = \{-3/2, -1/2, +1/2, +3/2\}$, und jede Kombination eines bestimmten k_φ und eines bestimmten m_I als Ergebnis des Symmetrisierungspostulats *genau einmal* vorkommt, existiert jeder Wert für m_F genau vier Mal. Zum Beispiel kann $m_F = 3/2$ aus

20) Wenn im Folgenden von Produktfunktionen gesprochen wird, so sind stets die Produkte aus Orts- und Kernspinfunktionen gemeint. Die Reihenfolge der Funktionen in diesem Produkt ist dabei stets dieselbe: links steht die Ortsfunktion, rechts die Kernspinfunktion.

21) Man beachte, dass dies nicht mehr für das Quadrat des Gesamtdrehimpulses \hat{F}^2 gilt. Durch die zur Ausrichtung eingesetzten elektrischen Felder wird die Symmetriegruppe $SO(3)$ zur Gruppe C_1 erniedrigt.

22) Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Prof. D. Haase, der uns, das heißt Frau Leibscher und mir, den entscheidenden Hinweis zur Vertauschbarkeit von \hat{H}^{Mol} und \hat{F}^2 gegeben hat. Sie wurde die Grundlage für unsere Lösung des Eigenwertproblems von \hat{H}^{red} .

Details 6.3

Nachweis, dass der Hamilton-Operator Gleichung (6.37) mit dem Operator \hat{F}_Z vertauscht.

Orientiert man ein Molekül entlang der laborfesten e_Z -Achse, vertauscht der Hamilton-Operator Gleichung (6.37) nicht mehr mit den Operatoren \hat{J}_φ , siehe Gleichung (2.50), und \hat{I}_Z . Unter Verwendung der Definition des Kommutators Gleichung (2.17) lässt sich bestätigen, dass

$$[\hat{H}_\varphi, \hat{J}_\varphi] = [\hat{H}_\varphi, \hat{I}_Z] = 0 \quad (6.42)$$

aber

$$[\hat{H}^{\text{DD}}, \hat{J}_\varphi] = -2\hbar \exp(2i\varphi) (\hat{I}_{-2}\hat{I}_{-3} + \kappa_3\hat{I}_{-1}\hat{I}_{-3} + \kappa_3^*\hat{I}_{-2}\hat{I}_{-3}) + \text{h.a.} \quad (6.43)$$

Für den Operator \hat{I}_Z gilt

$$[\hat{H}^{\text{DD}}, \hat{I}_Z] = \exp(2i\varphi) \hat{I}_{-i'} [\hat{I}_{-i}, \hat{I}_{Z_i}] + \exp(2i\varphi) \hat{I}_{-i} [\hat{I}_{-i'}, \hat{I}_{Z_i'}], \quad (6.44)$$

wobei benutzt wurde, dass

$$[\hat{I}_{\pm i}, \hat{I}_{Z_i}] = \mp \hbar \hat{I}_{\pm i} \quad (6.45)$$

Der Hamilton-Operator $\hat{H}_\varphi + \hat{H}^{\text{DD}}$ vertauscht also weder mit \hat{J}_φ noch mit \hat{I}_Z . Koppelt man jedoch beide Drehimpulse zu dem Gesamtdrehimpuls \hat{F}_Z , das heißt,

$$\hat{F}_Z = \hat{J}_\varphi + \hat{I}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{I}_Z, \quad (6.46)$$

so ergibt sich ein neuer Drehimpuls, der wieder mit dem Gesamt-Hamilton-Operator $\hat{H}_\varphi + \hat{H}^{\text{DD}}$ vertauscht: Es ist

$$[\hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}}, \hat{F}_Z] = [\hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}}, \hat{J}_\varphi + \hat{I}_Z] = [\hat{H}^{\text{Tor}}, \hat{J}_\varphi] + [\hat{H}^{\text{Tor}}, \hat{I}_Z] + [\hat{H}^{\text{DD}}, \hat{J}_\varphi] + [\hat{H}^{\text{DD}}, \hat{I}_Z]; \quad (6.47)$$

benutzt man nun die Ergebnisse Gleichung (6.42), Gleichung (6.43) und Gleichung (6.44), lässt sich bestätigen, dass

$$[\hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}}, \hat{F}_Z] = 0. \quad (6.48)$$

den folgenden Paaren (k_φ, m_I) gebildet werden: $(0, 3/2)$, $(1, 1/2)$, $(2, -1/2)$, $(3, -3/2)$. Dies erlaubt es, die exakten Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} mit $\Phi^{\text{red}} \equiv \Phi_{m_F[k_\varphi]}$ anzugeben, da diese Kombination eindeutig ist – zu jedem Wert von m_F existiert genau ein Wert für k_φ . Die Angabe von k_φ ist auch deshalb sinnvoll – trotz der Tatsache, dass k_φ keine echte Quantenzahl mehr ist –, weil der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung sich als sehr klein herausstellen wird, sodass sich die Energien zu $\Phi_{m_F[k_\varphi]}$ nur wenig von den zugehörigen Torsionszuständen Φ_{k_φ} unterscheiden werden. Neben der Erkenntnis, dass jedes m_F genau viermal auftritt, lassen sich jedoch noch weitere Einschränkungen für die Matrixelemente von \hat{H}^{red} ableiten: Beachtet man die spezielle Struktur des Hamilton-Operators \hat{H}^{DD} , Gleichung (6.34), so lässt sich erkennen, dass es nur von null verschiedene Matrixelemente zwischen Zuständen mit gleichem m_F geben kann, deren Quantenzahlen k_φ sich im Wert von ± 2 unterscheiden. Somit können sich die Eigenfunktionen $\Phi_{m_F[k_\varphi]}$ als Linearkombinationen aus höchstens zwei Produktfunktionen schreiben. Inspiziert man die symmetrieerlaubten Kombinationen aus (k_φ, m_I) im Detail, so stellt man weiter fest, dass sich Produktfunktionen zu gewissen Werten für m_F überhaupt nicht mischen. So lässt sich beispielsweise für die Kombination $(0, 1/2)$ keine weitere Produktfunktion finden, die sowohl mit der Bedingung $k'_\varphi = k_\varphi \pm 2$ und den Forderungen des Symmetrisierungspostulats im Einklang steht. Formuliert man es etwas eleganter und allgemeiner, so kommt man zu folgenden Ergebnissen: ²³⁾

23) Die Angabe der irreduziblen Darstellungen für jedes Kernspinisomer in der Form $\Gamma^{\text{red}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ wird im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit unterdrückt. Falls es der Diskussionsinhalt nötig machen sollte, wird stattdessen von Ortho-Isomer für das Isomer $A'[A']$ beziehungsweise von Para-Isomer für die Isomere $E'_1[E'_2]$ und $E'_2[E'_1]$ gesprochen.

- Die Quantenzahl m_F kann für eine Methylgruppe die Werte

$$m_F = \pm \frac{2q+1}{2} \quad \text{mit } q \in \mathbb{N}_0 \quad (6.49)$$

annehmen.

- Zu jedem Wert für m_F existieren genau vier verschiedene Eigenfunktionen $\Phi_{m_F[k_\varphi]}$.

- Ist

$$(2q+1) \bmod 3 = 0, \quad (6.50)$$

so setzen sich die exakten Funktionen $\Phi_{m_F[k_\varphi]}$ aus je zwei Produktfunktionen $\Phi_{k_\varphi} \cdot \Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}$ zusammen, die sich im Wert für k_φ genau um den Betrag zwei unterscheiden.

- Ist

$$(2q+1) \bmod 3 \neq 0, \quad (6.51)$$

so entsprechen die Produktfunktionen $\Phi_{k_\varphi} \cdot \Phi_{\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}}$ bereits den exakten Eigenfunktionen: Es gibt keine von null verschiedenen Matrixelemente zwischen verschiedenen Produktfunktionen, auch nicht zwischen solchen mit gleichem m_F .

All diese Aussagen lassen sich allein aus Symmetrieargumenten ableiten, ohne dass überhaupt ein einziges Matrixelement explizit berechnet werden musste. Die Matrixelemente der noch verbleibenden Submatrizen lassen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (6.36) und der Orthonormalität von Torsions- und Spineigenfunktionen, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2 beziehungsweise 4, direkt berechnen. Das Ergebnis lautet:

- Die Matrixelemente, die zu $m_F = \pm(2q+1/2)$ mit $(2q+1) \bmod 3 = 0$ gehören, schreiben sich als

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} H_{\{\pm 3q, 3/2, \pm 3/2\}, \{\pm 3q, 3/2, \pm 3/2\}}^{\text{red}} & H_{\{\pm 3q, 3/2, \pm 3/2\}, \{\pm(3q+2), 1/2, \mp 1/2\}}^{\text{red}} \\ H_{\{\pm(3q+2), 1/2, \mp 1/2\}, \{\pm 3q, 3/2, \pm 3/2\}}^{\text{red}} & H_{\{\pm(3q+2), 1/2, \mp 1/2\}, \{\pm(3q+2), 1/2, \mp 1/2\}}^{\text{red}} \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} \bar{\epsilon}^{\text{DD}} + 1/2(3q)^2 & \sqrt{3}\bar{\epsilon}^{\text{DD}} \\ \sqrt{3}\bar{\epsilon}^{\text{DD}} & 1/2(3q+2)^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.52a)$$

und

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} H_{\{\mp 3q, 3/2, \pm 3/2\}, \{\mp 3q, 3/2, \pm 3/2\}}^{\text{red}} & H_{\{\mp 3q, 3/2, \pm 3/2\}, \{\mp(3q-2), 1/2, \mp 1/2\}}^{\text{red}} \\ H_{\{\mp(3q-2), 1/2, \mp 1/2\}, \{\mp 3q, 3/2, \pm 3/2\}}^{\text{red}} & H_{\{\mp(3q-2), 1/2, \mp 1/2\}, \{\mp(3q-2), 1/2, \mp 1/2\}}^{\text{red}} \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} \bar{\epsilon}^{\text{DD}} + 1/2(3q)^2 & \sqrt{3}\bar{\epsilon}^{\text{DD}} \\ \sqrt{3}\bar{\epsilon}^{\text{DD}} & 1/2(3q-2)^2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6.52b)$$

wobei

$$\bar{\epsilon}^{\text{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_p^2}{\sqrt{3}R^3} \frac{\hbar^2}{4E'}. \quad (6.53)$$

Es ist zum Beispiel für Nitromethan $E' = 1,12 \cdot 10^{-22} \text{J}$, siehe Gleichung (6.5), das heißt, $\bar{\epsilon}^{\text{DD}} = 3,06 \cdot 10^{-8}$.

- Die Matrizen, die zu $m_F = \pm(2q+1/2)$ mit $(2q+1) \bmod 3 \neq 0$ gehören, schreiben sich als

$$H_{\{3q, 3/2, \pm 1/2\}, \{3q, 3/2, \pm 1/2\}}^{\text{red}} = -\bar{\epsilon}^{\text{DD}} + 1/2(3q)^2 \quad (6.54a)$$

$$H_{\{-3q, 3/2, \pm 1/2\}, \{-3q, 3/2, \pm 1/2\}}^{\text{red}} = -\bar{\epsilon}^{\text{DD}} + 1/2(3q)^2 \quad (6.54b)$$

$$H_{\{\pm(3q+2),1/2,\pm 1/2\},\{\pm(3q+2),1/2,\pm 1/2\}}^{\text{red}} = 1/2(3q+2)^2 \quad (6.54c)$$

$$H_{\{\pm(3q-2),1/2,\mp 1/2\},\{\pm(3q-2),1/2,\mp 1/2\}}^{\text{red}} = 1/2(3q-2)^2. \quad (6.54d)$$

Was bleibt, um die Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} , Gleichung (6.37), zu berechnen, ist die Diagonalisierung der 2×2 -Matrizen, Gleichung (6.52a) und Gleichung (6.52b). Wie der Wert der Konstante $\bar{\epsilon}^{\text{DD}}$ für das Beispiel Nitromethan bereits erkennen lässt, führt die dipolare Wechselwirkung nur zu einer sehr schwachen Mischung zwischen den einzelnen Produktfunktionen Gleichung (6.38). Jene Produktfunktionen, die ohne Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung zum Ortho-Isomer gehören, schreiben sich nun als ²⁴⁾

$$\Phi_{(+3q\pm 1/2)[+3q]} = \Phi_{+3q} \cdot \Phi_{3/2,\pm 1/2} \quad (6.55a)$$

$$\Phi_{(-3q\pm 1/2)[-3q]} = \Phi_{-3q} \cdot \Phi_{3/2,\pm 1/2} \quad (6.55b)$$

$$\Phi_{\pm(3q+3/2)[\pm 3q]} = \frac{n_{(-,+,q)}}{\sqrt{1 + (n_{(-,+,q)})^2}} \left(\Phi_{\pm 3q} \cdot \Phi_{3/2,\pm 3/2} + \frac{1}{n_{(-,+,q)}} \Phi_{\pm(3q+2)} \cdot \Phi_{1/2,\mp 1/2} \right) \quad (6.55c)$$

$$\Phi_{\pm(3q-3/2)[\pm 3q]} = \frac{n_{(+,-,q)}}{\sqrt{1 + (n_{(+,-,q)})^2}} \left(\Phi_{\pm 3q} \cdot \Phi_{3/2,\mp 3/2} + \frac{1}{n_{(+,-,q)}} \Phi_{\pm(3q-2)} \cdot \Phi_{1/2,\pm 1/2} \right) \quad (6.55d)$$

und zu ihnen gehören die Eigenwerte

$$E_{(+3q\pm 1/2)[+3q]} = \frac{(3q)^2}{2} - \bar{\epsilon}^{\text{DD}} \quad (6.56a)$$

$$E_{(-3q\pm 1/2)[-3q]} = \frac{(3q)^2}{2} - \bar{\epsilon}^{\text{DD}} \quad (6.56b)$$

$$E_{\pm(3q+3/2)[\pm 3q]} = \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} + \frac{3q(3q+2)+2}{2} - w_{(+,q)} \approx \frac{(3q)^2}{2} + \bar{\epsilon}^{\text{DD}} \quad (6.56c)$$

$$E_{\pm(3q-3/2)[\pm 3q]} = \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} + \frac{3q(3q-2)+2}{2} + w_{(-,q)} \approx \frac{(3q)^2}{2} + \bar{\epsilon}^{\text{DD}} ; \quad (6.56d)$$

jene, die zum Para-Isomer gehören, schreiben sich als

$$\Phi_{\pm(3q+2+1/2)[\pm(3q+2)]} = \Phi_{\pm(3q+2)} \cdot \Phi_{1/2,\pm 1/2} \quad (6.57a)$$

$$\Phi_{\pm(3q+2-1/2)[\pm(3q+2)]} = \frac{1}{\sqrt{1 + (n_{(+,+,q)})^2}} \left(\Phi_{\pm(3q+2)} \cdot \Phi_{1/2,\mp 1/2} + n_{(+,+,q)} \Phi_{\pm 3q} \cdot \Phi_{3/2,\pm 3/2} \right) \quad (6.57b)$$

$$\Phi_{\pm(3q-2+1/2)[\pm(3q-2)]} = \Phi_{\pm(3q-2)} \cdot \Phi_{1/2,\pm 1/2} \quad (6.57c)$$

$$\Phi_{\pm(3q-2-1/2)[\pm(3q-2)]} = \frac{1}{\sqrt{1 + (n_{(-,-,q)})^2}} \left(\Phi_{\mp(3q-2)} \cdot \Phi_{1/2,\mp 1/2} + n_{(-,-,q)} \Phi_{\mp 3q} \cdot \Phi_{3/2,\pm 3/2} \right) \quad (6.57d)$$

und zu ihnen gehören die Eigenwerte

$$E_{\pm(3q+2+1/2)[\pm(3q+2)]} = \frac{(3q+2)^2}{2} \quad (6.58a)$$

$$E_{\pm(3q+2-1/2)[\pm(3q+2)]} = \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} + \frac{3q(3q+2)+2}{2} + w_{(+,q)} \approx \frac{(3q+2)^2}{2} \quad (6.58b)$$

$$E_{\pm(3q-2+1/2)[\pm(3q-2)]} = \frac{(3q-2)^2}{2} \quad (6.58c)$$

$$E_{\pm(3q-2-1/2)[\pm(3q-2)]} = \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} + \frac{3q(3q-2)+2}{2} - w_{(-,q)} \approx \frac{(3q-2)^2}{2}. \quad (6.58d)$$

24) Für alle Matrixdiagonalisierungen wurde das Programm Mathematica verwendet, siehe Wolfram (2009) für die benutzte Version.

Hier wurden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$w_{(\pm,q)} = (3q \pm 1) \sqrt{\frac{13}{8} \frac{(\bar{\tau}^{\text{DD}})^2}{(3q \pm 1)^2} \mp \frac{\bar{\tau}^{\text{DD}}}{3q \pm 1}} + 1 \quad (6.59)$$

und

$$n_{(\pm,+,q)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\bar{\tau}^{\text{DD}}}{2} - 3q - 1 \pm w_{(+,q)} \right) \quad (6.60a)$$

$$n_{(\pm,-,q)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\bar{\tau}^{\text{DD}}}{2} + 3q - 1 \pm w_{(-,q)} \right), \quad (6.60b)$$

wobei

$$n_{(+,+,q)} \ll 1 \quad (6.61a)$$

$$n_{(-,-,q)} \ll 1 \quad (6.61b)$$

und

$$n_{(-,+,q)} \gg 1 \quad (6.61c)$$

$$n_{(+,-,q)} \gg 1 \quad (6.61d)$$

ist. Die Näherungen in den Gleichung (6.56) und Gleichung (6.58) wurden aus einer Taylorentwicklung erster Ordnung der Konstanten Gleichung (6.60a) und Gleichung (6.60b) gewonnen. Für die Zustände, die ursprünglich zu $k_\varphi = 0$ beziehungsweise 2 gehörten, sind die Energieeigenwerte in Abbildung 6.3 (b) dargestellt. Jeder Zustand ist mit seinem Wert für m_F gekennzeichnet; die Zustände zu $k_\varphi = 0$ gehören zur Ortho-Spezies, die zu $|k_\varphi| = 2$ zur Para-Spezies. Wie schon aus Gleichung (6.55a) und Gleichung (6.55b) ersichtlich ist, bleiben Zustände zu $m_F = \pm 1/2$ »pure« Ortho-Zustände; sie werden lediglich in ihren Energien um den Wert $-\bar{\tau}^{\text{DD}}$ abgesenkt. Die Zustände zu $m_F = \pm 3/2$ hingegen, siehe Gleichung (6.55c) und Gleichung (6.55d), werden mit Para-Zuständen zu $k_\varphi = 2$ und gleichem m_F gemischt. Ihre Energien werden um ungefähr den Wert $+\bar{\tau}^{\text{DD}}$ angehoben. Bei den Para-Zuständen, das heißt den Zuständen zu $|k_\varphi| = 2$, ebenfalls zu sehen in Abbildung 6.3, bleiben solche Zustände »pure« Para-Zustände, die zu $m_F = \pm 5/2$ gehören; ihre Energien werden durch die Berücksichtigung von \hat{H}^{DD} nicht verändert, siehe dazu auch Gleichung (6.57a) und Gleichung (6.57c). Die Zustände zu $m_F = \pm 3/2$ mischen hingegen mit Ortho-Zuständen zu gleichem m_F , siehe auch Gleichung (6.57b) und Gleichung (6.57d). Das heißt: Durch die Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung mischen einige der Eigenzustände des Ortho- beziehungsweise Para-Isomers, manche jedoch auch nicht. Echte Kernspinisomere sind sie jedoch nicht mehr, vergleiche auch Kapitel 4, Abschnitt 5. Auffällig am Spektrum des Operators \hat{H}^{red} ist jedoch noch etwas Anderes: Obwohl die Entartung von Zuständen zu verschiedenem $|m_F|$ aufgehoben wird, sind Zustände zu gleichem $|m_F|$ stets entartet. Diese paarweise Entartung ist systematisch; sie ist Ergebnis der Zeitumkehrsymmetrie, wie in Details 6.4 erläutert und anhand eines Beispiels demonstriert wird. Interessant ist dabei auch, dass selbst durch die Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung die systematische Entartung zwischen den Isomeren $E_1[E_2]$ und $E_2[E_1]$ nicht aufgehoben wird. Auch dies ist Ergebnis der Invarianz unter Zeitumkehr.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, welche Konsequenzen sich durch die Mischung verschiedener Kernspinisomere aufgrund der dipolaren Wechselwirkung für ihre Quantendynamik in einem statischen und zeitabhängigen Magnetfeld ergeben.

25) Wigner (1959: Kapitel 26), Tinkham (2003: Kapitel 5, Abschnitt 16).

Details 6.4

Zur Zeitumkehrsymmetrie der Eigenzustände des Hamilton-Operators \hat{H}^{red} . Die allgemeinen Eigenschaften sowie die Ableitung der expliziten Form des Zeitumkehroperators werden in den Büchern von Wigner und Tinkham abgehandelt. ²⁵⁾

Die Zeitumkehrsymmetrie spielt im Zusammenhang mit der Klassifikation molekularer Zustände eine besondere Rolle. Wie bereits in Kapitel 3, Abschnitt 1 erwähnt, führt die Berücksichtigung der Zeitumkehr meist zu keinen neuen Erkenntnissen; in der Regel lassen sich die Spektren von Molekülen auch ohne Berücksichtigung dieser Art der Symmetrie vollständig verstehen. Es ist jedoch bekannt, dass die Zeitumkehr bei Systemen mit einer ungeraden Anzahl von Spins mit halbzahligen Quantenzahlen in einem Molekül von Bedeutung sein kann, insbesondere dann, wenn die MS-Gruppe des Moleküls abelsch ist. Dort können als Ergebnis der Zeitumkehrsymmetrie systematische zweifache Entartungen auftreten, obwohl die zugehörigen molekularen Zustände nur zu einer eindimensionalen Darstellung der MS-Gruppe gehören. Man spricht dann von sogenannten Kramers-Dubletts. Die Zeitumkehrsymmetrie wird in den zitierten Büchern von Wigner und Tinkham allgemein abgehandelt. Dort wird gezeigt, dass der Zeitumkehroperator für ein System mit einer ungeraden Anzahl an Spins geschrieben werden kann als

$$\hat{\Theta} = \hat{I}_{Y_1} \cdot \hat{I}_{Y_2} \cdot \dots \hat{I}_{Y_{n_I}} \cdot \hat{K}, \quad (6.62)$$

wobei: \hat{I}_{Y_i} die e_Y -Komponente des Operators für den i -ten (Kern-)Spin benennt; n_I ungerade ist und die Zahl der (Kern-)Spins im Molekül angibt; und \hat{K} den Operator für die komplexe Konjugation bezeichnet. Wie sich auch zeigen lässt, überführt dieser Operator jede molekulare Eigenfunktion (gegebenenfalls bis auf einen Phasenfaktor) in ihr komplex-konjugiertes *und* kehrt das Vorzeichen jeder (Kern-)Spinprojektionsquantenzahl um. Auf die Eigenfunktionen des hier verwendeten Modell-Operators hat er demnach die Wirkung

$$\Phi_{k_\varphi} \cdot \Phi_{I, m_I} \xrightarrow{\hat{\Theta}} \Phi_{-k_\varphi} \cdot (\hat{\Theta} \Phi_{I, m_I}), \quad (6.63)$$

da

$$\Phi_{k_\varphi}^* = \Phi_{-k_\varphi}. \quad (6.64)$$

Dies soll im Folgenden für den Zustand $\Phi_{+3/2[0]}$ demonstriert werden. Dazu wird die Wirkung von $\hat{\Theta}$ auf diesen Zustand explizit berechnet, das heißt,

$$\hat{\Theta} \Phi_{+3/2[0]} = \hat{\Theta} \left(\frac{n_{(-,+,q)}}{\sqrt{1 + (n_{(-,+,q)})^2}} (\Phi_0 \cdot \Phi_{3/2,+3/2} + \Phi_2 \cdot \Phi_{1/2,-1/2}) \right). \quad (6.65)$$

Mit Hilfe von Gleichung (6.62) erhält man

$$\hat{\Theta} \Phi_0 \cdot \Phi_{3/2,+3/2} = i \Phi_0 \cdot \Phi_{3/2,-3/2}, \quad (6.66)$$

wobei verwendet wurde, dass Φ_0 konstant ist und

$$\hat{I}_{Y_1} \cdot \hat{I}_{Y_2} \cdot \hat{I}_{Y_3} \cdot (\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)) = -i\beta(1)\beta(2)\beta(3). \quad (6.67)$$

Letztere Beziehung lässt sich mit Hilfe von

$$\hat{I}_{Y_i} = -\frac{i}{2} (\hat{I}_{+i} - \hat{I}_{-i}) \quad (6.68)$$

und durch Anwendung von Gleichung (6.36) bestätigen. Entsprechend erhält man

$$\hat{\Theta} \Phi_{+2} \cdot \Phi_{3/2,-3/2} = -i \Phi_{-2} \cdot \Phi_{1/2,-1/2} \quad (6.69)$$

und somit insgesamt

$$\hat{\Theta} \Phi_{+3/2[0]} = -i \Phi_{-3/2[0]}, \quad (6.70)$$

sofern man beachtet, dass $n_{(-,+,q)}$ reell ist. Der Zeitumkehroperator überführt also (bis auf eine Phase) $\Phi_{+3/2[0]}$ in $\Phi_{-3/2[0]}$ (und umgekehrt). Da $\hat{\Theta}$ mit \hat{H}^{red} vertauscht, hat dies zur Konsequenz, dass $\Phi_{+3/2[0]}$ und $\Phi_{-3/2[0]}$ energetisch entartet sein müssen, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 1 – sie formen ein Kramers-Dublett. Bei entsprechender Vorgehensweise lässt sich zeigen, dass dies für jedes Paar von Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} mit gleichen Werten von $|m_F|$ und $|k_\varphi|$ der Fall ist.

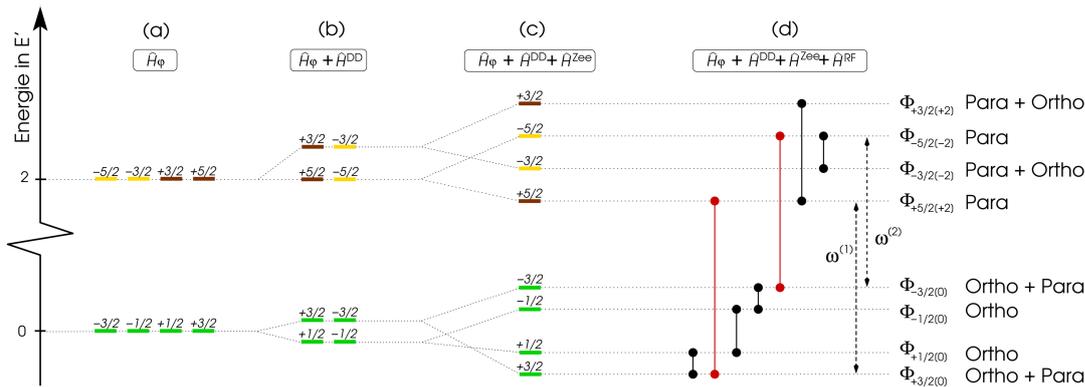


Abbildung 6.3

Energieniveauschema für die Eigenenergien von \hat{H}_φ (a) ohne und (b) mit Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung, siehe Gleichung (6.34), sowie unter dem zusätzlichen Einfluss eines in e_Z -Richtung polarisierten statischen Magnetfeldes (c), und eines in e_X -Richtung polarisierten zeitabhängigen Magnetfeldes mit den Frequenzen $\omega^{(1)}$ beziehungsweise $\omega^{(2)}$ (d). Für jedes Energieniveau ist die Quantenzahl m_F angegeben. Die hier verwendete Farbkodierung ist die gleiche wie in Abbildung 6.1: Das A[A]-Isomer ist in grün dargestellt, das E₁[E₂]-Isomer in braun und E₂[E₁]-Isomer in gelb. Schwarze durchgezogene Linien in Bild (d) repräsentieren durch die Wechselwirkung \hat{H}^{RF} induzierte Spinübergänge ohne Änderung der Quantenzahl k_φ ; rote durchgezogene Linien in Bild (d) repräsentieren durch die Wechselwirkung \hat{H}^{RF} induzierte Spinübergänge mit Änderung der Quantenzahl k_φ . Die Energien sind hier in der Einheit E' angegeben, siehe Gleichung (6.5); die Aufspaltungen in den Abbildung (b), (c) und (d) sind nicht maßstabsgetreu.

6.3 Kernspinselktive Quantendynamik in magnetischen Feldern

Die Möglichkeit der Anregung der Torsion von Kernspinisomeren mit Hilfe von Magnetfeldern wird hier für ein einfaches Szenario diskutiert. Am Beispiel der Torsion des Nitromethans wird der Einfluss zweier magnetischer Felder untersucht, einem in e_Z -Richtung polarisierten statischen Magnetfeld und einem in e_X -Richtung polarisierten zeitabhängigen Magnetfeld. Das gesamte magnetische Feld schreibt sich für diesen Fall als

$$\mathbf{B} = B_1 b(t) \cos(\omega t) \mathbf{e}_X + B_0 \mathbf{e}_Z, \quad (6.71)$$

wobei B_0 und B_1 die Amplituden der beiden Magnetfelder bezeichnen, ω die Frequenz des zeitabhängigen Magnetfeldes ist, und $b(t)$ die Einhüllende beschreibt, die hier als Rechteckfunktion angenommen werden soll, siehe auch Gleichung (5.17). Da die Wechselwirkung der Magnetfelder mit Nitromethan für die hier betrachteten Feldstärken klein ist im Vergleich zu der Energiedifferenz zweier Torsionszustände, wird zur Behandlung der Quantendynamik die zeitabhängige Störungstheorie verwendet. Als »ungestörtes« System wird dazu das Molekül im statischen Magnetfeld angesetzt; das zeitabhängige Feld wird als »Störung« behandelt. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird zunächst der Einfluss des statischen Magnetfeldes untersucht (Paragraph 1), bevor im Anschluss der Einfluss des zeitabhängigen Feldes quantifiziert (Paragraph 2) und ausgewertet (Paragraph 3) wird. Der Abschnitt schließt mit einer Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

§1: Zum Einfluss des statischen Magnetfeldes Wie in Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3 erläutert wurde, führt die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem statischen Magnetfeld zum Zeeman-Effekt. Quantitativ kann dieser Effekt auf das Spektrum des Operators \hat{H}^{red} durch die Berechnung des Spektrums des Operators

$$\hat{\mathbb{H}}^{[0]} = \hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}} + \hat{H}^{\text{Zee}} \quad (6.72)$$

berücksichtigt werden; die Operatoren \hat{H}^{Tor} und \hat{H}^{DD} sind in Gleichung (6.2) und Gleichung (6.34) definiert, der Zeeman-Operator \hat{H}^{Zee} schreibt sich im vorliegenden Fall in der Energieeinheit E' aus Gleichung (6.5) als

$$\hat{H}^{\text{Zee}} = -\bar{\epsilon}^{\text{Zee}} \hat{\mathcal{I}}_Z \quad (6.73)$$

mit

$$\bar{\epsilon}^{\text{Zee}} = \frac{\gamma_p B_0}{\hbar E'} \quad \gamma_p = \text{gyromagnetisches Verhältnis des Protons} \quad (6.74)$$

und

$$\hat{\mathcal{I}}_Z = \hat{\mathcal{I}}_{Z_1} + \hat{\mathcal{I}}_{Z_2} + \hat{\mathcal{I}}_{Z_3}, \quad (6.75)$$

vergleiche auch Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3. Die Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Operators ist mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens möglich. Als Ansatz sollen für die Eigenfunktionen $\Phi^{[0]}$ des Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}}^{[0]}$ wieder eine Linearkombination aus Produkten des Typs Gleichung (6.38) verwendet werden. Die Berechnung der Matrixdarstellung von $\hat{\mathbf{H}}^{[0]}$ kann analog zur Berechnung der Matrixdarstellung von \hat{H}^{red} durch die Verwendung von Symmetrieprinzipien stark vereinfacht werden. Auf Grundlage der Ergebnisse aus Details 6.3 lässt sich zeigen, dass auch der Operator $\hat{\mathbf{H}}^{[0]}$ aus Gleichung (6.72) mit dem Operator \hat{F}_Z vertauscht, sodass die Matrixdarstellung $\mathbf{H}^{[0]}$ ebenfalls in Blöcke zu gleichem m_F zerfällt. Einzig hinsichtlich ihrer Diagonalelemente unterscheiden sich die Matrizen $\mathbf{H}^{[0]}$ und \mathbf{H}^{red} . Für die Diagonalelemente von $\mathbf{H}^{[0]}$ gilt

$$\mathbb{H}_{\{k_\rho, \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}\}, \{k_\rho, \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}\}}^{[0]} = H_{\{k_\rho, \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}\}, \{k_\rho, \mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}\}}^{\text{red}} - m_{\mathcal{I}} \bar{\epsilon}^{\text{Zee}}, \quad (6.76)$$

siehe Gleichung (6.74) für die Definition der Konstante $\bar{\epsilon}^{\text{Zee}}$. Unter Berücksichtigung von Gleichung (6.76) lassen sich die Matrizen aus Gleichung (6.52) und Gleichung (6.54) leicht modifizieren; die Eigenfunktionen und Eigenwerte von $\hat{\mathbf{H}}^{[0]}$ gehen dann aus der Diagonalisierung der modifizierten Matrizen hervor. Man erhält zum Beispiel für die Zustände $\Phi_{\pm 3/2[0]}$ als Ergebnis

$$\Phi_{\pm 3/2[0]} = \frac{\bar{n}_{(\pm,0)}}{\sqrt{1 + (\bar{n}_{(\pm,0)})^2}} \left(\Phi_0 \cdot \Phi_{3/2, \pm 3/2} + \frac{1}{\bar{n}_{(\pm,0)}} \Phi_{\pm 2} \cdot \Phi_{1/2, \mp 1/2} \right); \quad (6.77)$$

für die zugehörigen Eigenwerte ergibt sich

$$E_{\pm 3/2[0]} = 1 + \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} \mp \frac{\bar{\epsilon}^{\text{Zee}}}{2} - \bar{w}_\pm \approx \bar{\epsilon}^{\text{DD}} \mp \frac{3 \bar{\epsilon}^{\text{Zee}}}{2}. \quad (6.78)$$

Die Abkürzungen in beiden Gleichungen sind definiert als

$$\bar{w}_\pm = (1 \pm \bar{\epsilon}^{\text{Zee}}) \sqrt{\frac{13}{8} \frac{(\bar{\epsilon}^{\text{DD}})^2}{(1 \pm \bar{\epsilon}^{\text{Zee}})^2} - \frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{1 \pm \bar{\epsilon}^{\text{Zee}}} + 1} \quad (6.79)$$

und

$$\bar{n}_\pm = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\bar{\epsilon}^{\text{DD}}}{2} - 1 \mp \bar{\epsilon}^{\text{Zee}} \mp \bar{w}_\pm \right). \quad (6.80)$$

Auch hier wurden die genäherten Ausdrücke für die Eigenwerte $E_{\pm 3/2[0]}$ durch eine Taylorentwicklung erster Ordnung des Terms \bar{w}_\pm erhalten. Die übrigen Zustände lassen sich analog berechnen.

Ein Energieniveauschema der Zustände zu $k_\rho = 0$ und $k_\rho = \pm 2$ unter Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung und unter Einfluss eines statischen Magnetfeldes ist in Abbildung

6.3 (c) zu sehen. Wie sich dort erkennen lässt, werden die Entartungen aller Zustände aufgehoben. Insbesondere Zustände zu gleichem $|m_F|$ sind nicht mehr entartet. Erklären lässt sich das Verschwinden der Entartungen mit dem Verlust der Zeitumkehrsymmetrie: Der Zeeman-Operator \hat{H}^{Zee} vertauscht nicht mit dem Zeitumkehroperator $\hat{\Theta}$. Wie sich zeigen lässt²⁶⁾, hat $\hat{\Theta}$ auf jeden Drehimpulsoperator \hat{J} die Wirkung

$$\hat{\Theta}^\dagger \hat{J} \hat{\Theta} = -\hat{J}. \quad (6.81)$$

Mit Hilfe dieser Relation lässt sich unmittelbar bestätigen, dass

$$\hat{\Theta}^\dagger \hat{H}^{Zee} \hat{\Theta} = -\hat{H}^{Zee} \quad (6.82)$$

– der Hamilton-Operator \hat{H}^{Zee} ist wie behauptet nicht invariant unter Zeitumkehr. Interessanterweise hat dies auch zur Folge, dass sich die Kernspinoisomere $E_1[E_2]$ und $E_2[E_1]$ energetisch unterscheiden lassen. Das statische Magnetfeld führt also zu einer Verschiebung und Aufspaltung der Energieniveaus, die abhängig von der Feldstärke des statischen Magnetfeldes ist. Welchen Effekt das zeitabhängige Feld auf diese feldeingekleideten Zustände hat, wird im nächsten Paragraphen besprochen.

§2: Berechnung des Einflusses des zeitabhängigen Magnetfeldes Um die Wirkung des zeitabhängigen Magnetfeldes zu quantifizieren, wird die zeitabhängige Störungstheorie zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung verwendet. Die Grundzüge dieser Theorie sind in Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 1 erklärt; hier wird

$$\hat{H}^{[0]} \equiv \hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}} + \hat{H}^{Zee} \quad (6.83a)$$

und

$$\hat{H}' \equiv \hat{H}^{\text{RF}} \quad (6.83b)$$

gesetzt. Der Operator \hat{H}^{RF} quantifiziert den Einfluss des zeitabhängigen Magnetfeldes auf die Protonen der Methylgruppe. Er wurde in Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3 eingeführt, siehe Gleichung (5.16), und ist im vorliegenden Fall gegeben als²⁷⁾

$$\hat{H}^{\text{RF}} = b(t) \bar{c}^{\text{RF}} \hat{I}_X \quad (6.84)$$

mit

$$\bar{c}^{\text{RF}} = \frac{B_1 \gamma_p}{\hbar E'} \quad (6.85)$$

und

$$b(t) = \begin{cases} 1 & \text{falls } 0 < t \leq t_{\text{puls}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (6.86)$$

\hat{I}_X schreibt sich als

$$\hat{I}_X = \hat{I}_{X_1} + \hat{I}_{X_2} + \hat{I}_{X_3} \quad (6.87)$$

und bezeichnet die e_X -Komponente des Operators für den Gesamtkernspin. Die zeitabhängige Störungstheorie soll hier in erster Ordnung verwendet werden. Im Rahmen dieser Näherung

26) Siehe zum Beispiel Tinkham (2003: S. 143).

27) Eine interessante Alternative zu der hier gewählten Pulsform stellen zirkular-polarisierte Felder dar. Sie haben sich zur Anregung unidirektionaler Bewegungen als außerordentlich nützlich erwiesen, siehe zum Beispiel Barth (2009).

schreibt sich die durch das Feld erzeugte Wellenfunktion in den Einheiten aus Gleichung (6.5) als

$$\Psi(t) = \sum_{m_F[k_\rho]} c_{m_F[k_\rho]}^{[1]}(t) \exp(-iE_{m_F[k_\rho]}t) \Phi_{m_F[k_\rho]}, \quad (6.88)$$

wobei $\Phi_{m_F[k_\rho]}$ hier die Eigenfunktionen und $E_{m_F[k_\rho]}$ die Eigenwerte von $\hat{\mathbb{H}}^{[0]}$ bezeichnen; ihre Berechnung wurde im vorangegangenen Paragraphen diskutiert. Die Koeffizienten $c_{m_F[k_\rho]}^{[1]}$ sind hier gegeben als

$$c_{m_F[k_\rho]}^{[1]}(t) = \delta_{\{m_F[k_\rho]\},\{m_{F,0}[k_{\rho,0}]\}} - i \int_{t_0}^t \exp(i\omega_{\{m_F[k_\rho]\},\{m_{F,0}[k_{\rho,0}]\}}t') \mathbb{H}'_{\{m_F[k_\rho]\},\{m_{F,0}[k_{\rho,0}]\}}(t') dt' \quad (6.89)$$

siehe auch Gleichung (5.27); $m_{F,0}[k_{\rho,0}]$ bezeichnet den feldgekleideten Zustand zur Zeit $t' = 0$.

Wie in Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 1 erläutert wurde, ist der wesentliche Schritt der Berechnung der Koeffizienten aus Gleichung (6.89) die Berechnung der Elemente der Störmatrix \mathbb{H}' . Sie sind im vorliegenden Fall gegeben als

$$\mathbb{H}'_{\{m_F[k_\rho]\},\{m_{F,0}[k_{\rho,0}]\}} = \bar{c}^{\text{RF}} \int_0^{2\pi} \sum_{\Sigma_1=-1/2}^{1/2} \sum_{\Sigma_2=-1/2}^{1/2} \sum_{\Sigma_3=-1/2}^{1/2} \Phi_{m_F[k_\rho]}^* \hat{\mathcal{I}}_X \Phi_{m_{F,0}[k_{\rho,0}]} d\rho \quad (6.90)$$

mit $m_F = k_\rho + m_{\mathcal{I}}$. Wie in Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3 und insbesondere in Details 5.1 beschrieben, erhöht beziehungsweise erniedrigt der Operator $\hat{\mathcal{I}}_X$ die Quantenzahl $m_{\mathcal{I}}$ um den Wert eins, sofern $m_{\mathcal{I}}$ nicht bereits dem größt- beziehungsweise kleinstmöglichen Wert für $m_{\mathcal{I}}$ entspricht. Daraus lässt sich ableiten, dass die Matrixelemente in Gleichung (6.90) nur dann von null verschieden sind, wenn

$$m_F[k_\rho] = (m_{F,0} \pm 1)[k_{\rho,0}]; \quad (6.91)$$

m_F bleibt als Quantenzahl im zeitabhängigen Magnetfeld somit nicht erhalten. Aus den Auswahlregeln Gleichung (6.91) folgt, dass für die Eigenfunktionen aus Gleichung (6.55a), Gleichung (6.55b), Gleichung (6.57a) und Gleichung (6.57c), nur Übergänge zwischen Zuständen erzeugt werden können, die sich (als Linearkombinationen) von Produktfunktionen $\Phi_{k_\rho} \cdot \Phi_{\mathcal{I},m_{\mathcal{I}}}$ zu gleichem k_ρ schreiben. Für die Zustände Gleichung (6.55c), Gleichung (6.55d), Gleichung (6.57b) und Gleichung (6.57d) gilt dies jedoch nicht: Da sie sich als Linearkombinationen von Produktfunktionen $\Phi_{k_\rho} \cdot \Phi_{\mathcal{I},m_{\mathcal{I}}}$ zu unterschiedlichem k_ρ schreiben, existieren für diese Zustände $\Phi_{m_F[k_\rho]}$ auch nicht-verschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen zu unterschiedlichem $[k_\rho]$. Diesem Unterschied kommt eine Schlüsselrolle zu: Für die Zustände der ersten Gruppe ist eine Anregung unidirektionaler Torsionen nicht möglich, da durch das Magnetfeld die Quantenzahl k_ρ nicht verändert wird. Illustriert ist dies schematisch in Abbildung 6.3 (d) für die Zustände $\Phi_{\pm 3/2[0]}$ und $\Phi_{\pm 1/2[0]}$ gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass durch das zeitabhängige Magnetfeld die Zustände $\Phi_{\pm 1/2[0]}$ nur mit den Zuständen $\Phi_{\mp 1/2[0]}$ und $\Phi_{\pm 1/2[0]}$ gemischt werden; keine Übergänge zwischen Zuständen zu unterschiedlichem $[k_\rho]$ werden erzeugt. Für die Zustände $\Phi_{\pm 3/2[0]}$ ist dies nicht der Fall: Bei geeigneter Wahl der Frequenz ω des zeitabhängigen Magnetfeldes ist es möglich, Übergänge zu den Zuständen $\Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$ anzuregen – und damit Zustände zu höherem Torsionsdrehimpuls \hat{J}_ρ .

Quantitativ kann der Effekt durch das zeitabhängige Feld durch die Berechnung des Integrals in Gleichung (6.89) bestimmt werden. So erhält man zum Beispiel für die Anfangsbedingung

$$\Psi(t=0) = \Phi_{\pm 3/2[0]} \quad (6.92)$$

folgende von null verschiedene Koeffizienten:

$$c_{\pm 3/2[0]}^{[1]} = 1 \quad (6.93a)$$

$$c_{\pm 1/2[0]}^{[1]} = \frac{2i\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm 1/2[0]}}{\bar{\omega}_{\pm 1/2[0]}} \exp\left(-\frac{i}{2}\bar{\omega}_{\pm 1/2[0]}t\right) \sin\left(\frac{1}{2}\bar{\omega}_{\pm 1/2[0]}t\right) \quad (6.93b)$$

$$c_{\pm 5/2[\pm 2]}^{[1]} = \frac{2i\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm 5/2[\pm 2]}}{\bar{\omega}_{\pm 5/2[\pm 2]}} \exp\left(-\frac{i}{2}\bar{\omega}_{\pm 1/2[\pm 2]}t\right) \sin\left(\frac{1}{2}\bar{\omega}_{\pm 5/2[\pm 2]}t\right). \quad (6.93c)$$

Dabei ist

$$\bar{\omega}_{\pm 1/2[0]} = \omega t' - (E_{\pm 1/2[0]} - E_{\pm 3/2[0]}) \quad (6.94a)$$

$$\bar{\omega}_{\pm 5/2[\pm 2]} = \omega t' - (E_{\pm 5/2[\pm 2]} - E_{\pm 3/2[0]}) \quad (6.94b)$$

und

$$\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm 1/2[0]} \equiv \sqrt{3} \tilde{\tau}^{\text{RF}} \frac{\tilde{n}_{\pm}}{\sqrt{1 + (\tilde{n}_{\pm})^2}} \quad (6.95a)$$

$$\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm 5/2[\pm 2]} \equiv -\tilde{\tau}^{\text{RF}} \frac{1}{\sqrt{1 + (\tilde{n}_{\pm})^2}}, \quad (6.95b)$$

siehe Gleichung (6.80) für die Definition von \tilde{n}_{\pm} und Gleichung (6.5). Wie sich bei genauerer Betrachtung von Gleichung (6.93) zeigt, ist aufgrund von

$$\sum_{m_F[k_{\rho}]} \left| c_{m_F[k_{\rho}]}^{[1]} \right|^2 > 1 \quad (6.96)$$

die mit Hilfe der Störungstheorie berechnete Wellenfunktion $\Psi(t)$ nicht normiert. Um sie zu normieren, müssen die Koeffizienten in Gleichung (6.93) durch

$$\bar{c}_{m_F[k_{\rho}]}^{[1]} = \frac{c_{m_F[k_{\rho}]}^{[1]}}{\sum_{m_F[k_{\rho}]} \left| c_{m_F[k_{\rho}]}^{[1]} \right|^2} \quad (6.97)$$

ersetzt werden. Weil

$$\tilde{\mathfrak{R}}_0^{\pm 1/2} \ll 1 \quad (6.98a)$$

und

$$\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm 2}^{\pm 1/2} \ll 1, \quad (6.98b)$$

ist die Anregung der Zustände $\Phi_{\pm 1/2[0]}$ und $\Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$ durch das Feld nur sehr schwach, außer es ist $\bar{\omega}_{\pm 1/2[0]} \approx 0$ oder $\bar{\omega}_{\pm 1/2[\pm 2]} \approx 0$, das heißt, die Frequenz des zeitabhängigen Magnetfeldes ω ist resonant zu einem der beiden Übergänge. Aus den Zuständen $\Phi_{3/2[0]}$ wird in diesem Fall ein Wellenpaket erzeugt, bestehend aus den Zuständen $\Phi_{\pm 3/2[0]}$ und $\Phi_{\pm 1/2[0]}$ beziehungsweise $\Phi_{\pm 5/2[0]}$. Welche Eigenschaften dieses Wellenpaket hat, wird im nächsten Paragraphen erläutert.

§3: Analyse der Ergebnisse: unidirektionale, kernspinelektive Torsionen Um das durch das zeitabhängige Magnetfeld erzeugte Wellenpaket hinsichtlich seiner Eigenschaften zu untersuchen, wird der Erwartungswert des Torsionsdrehimpulses \hat{J}_{ρ} ,

$$\langle \hat{J}_{\rho} \rangle = -i\hbar \int_0^{2\pi} \Psi^*(t) \frac{\partial}{\partial \rho} \Psi(t) d\rho, \quad (6.99)$$

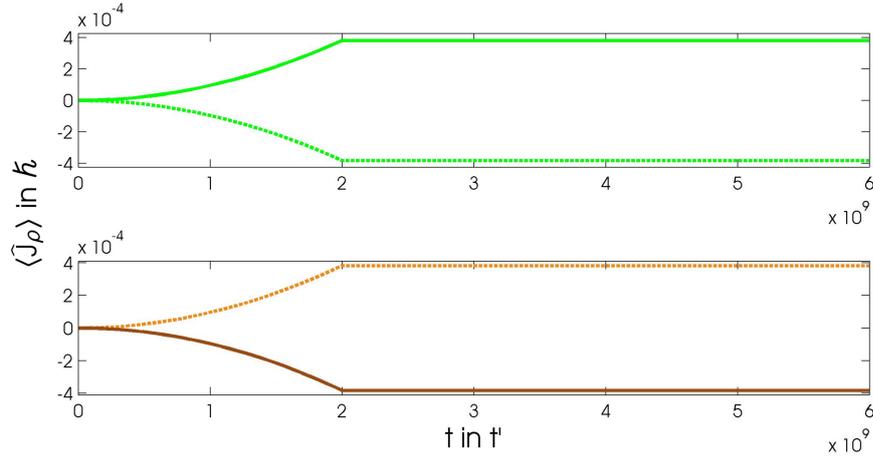


Abbildung 6.4

Graphische Darstellung des Erwartungswertes $\langle \hat{J}_\rho \rangle$, Gleichung (6.99), für $\Psi(t=0) = \Phi_{\pm 3/2[0]}$ (oberes Bild; durchgezogene Linie gehört zur Frequenz $\omega^{(1)}$, gestrichelte Linie gehört zur Frequenz $\omega^{(2)}$) und $\Psi(t=0) = \Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$ (unteres Bild; durchgezogene Linie gehört zur Frequenz $\omega^{(1)}$, gestrichelte Linie gehört zur Frequenz $\omega^{(2)}$), siehe auch Abbildung 6.3 (d). Die hier verwendete Farbkodierung ist die gleiche wie in Abbildung 6.1: Das A[A]-Isomer ist in grün dargestellt, das $E_1[E_2]$ -Isomer in braun und $E_2[E_1]$ -Isomer in gelb.

untersucht. Wie sich durch Einsetzen von Gleichung (6.39) und Gleichung (6.89) in Gleichung (6.99) zeigen lässt, ist

$$\langle \hat{J}_\rho \rangle = -i\hbar \sum_{m_F[k_\rho]} \left| \tilde{c}_{m_F[k_\rho]}^{[1]} \right|^2 \sum_{k_\rho + m_I = m_F} k_\rho \left| c_{k_\rho, m_I} \right|^2. \quad (6.100)$$

Die Koeffizienten c_{k_ρ, m_I} können anhand von Gleichung (6.55) beziehungsweise Gleichung (6.57) identifiziert werden. Ist der Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ positiv, so rotiert die Methylgruppe im Mittel entgegen dem Uhrzeigersinn um die e_z -Achse; ist er negativ, so rotiert die Methylgruppe im Mittel im Uhrzeigersinn um die e_z -Achse.

In Abbildung 6.4 wird $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ als Funktion der Zeit für verschiedene Ausgangssituationen dargestellt. Im oberen Bild in Abbildung 6.4 ist der Fall zu sehen, dass sich »Ortho-Nitromethan« zur Zeit $t=0$ im Zustand $\Phi_{+3/2[0]}$ (durchgezogene grüne Linie) beziehungsweise im Zustand $\Phi_{-3/2[0]}$ (gestrichelte grüne Linie) befindet. Die Feldstärken wurden so gewählt, dass $\tilde{\tau}^{Zee}/t' = \tilde{\tau}^{RF}/t' = 500 \cdot 10^6$ Hz; für die Pulsdauer wurde $t_{\text{puls}} = 2 \cdot 10^9 t'$ angenommen, wobei für Nitromethan $t' = 4,74 \cdot 10^{-13}$ s (siehe Gleichung (6.5) für die Definition von t'). Wählt man die Frequenz des zeitabhängigen Magnetfeldes als $\omega = \omega^{(1)} = (E_{+5/2[+2]} - E_{+3/2[0]})/t'$ (durchgezogene grüne Linie in Abbildung 6.4, siehe auch Abbildung 6.3 (d)), so wird ausgehend vom Zustand $\Phi_{+3/2[0]}$ der Zustand $\Phi_{+5/2[+2]}$ angeregt. Wie zu erkennen ist, führt dies zu einem Anstieg des Erwartungswertes $\langle \hat{J}_\rho \rangle$. Nach Abschalten des Feldes, das heißt für Zeiten $t \geq t_p$, bleibt der Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ konstant. Die Wechselwirkung mit dem zeitabhängigen Magnetfeld erzeugt also eine Rotation entgegen dem Uhrzeigersinn. Die gestrichelte Linie im oberen Bild von Abbildung 6.4 zeigt den Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ für den Ausgangszustand $\Phi_{-3/2[0]}$ und einer Frequenz $\omega = \omega^{(2)} = (E_{-5/2[+2]} - E_{-3/2[0]})/t' \approx \omega^{(1)} + \tilde{\tau}^{Zee}/t'$. In diesem Fall führt die Wechselwirkung mit dem zeitabhängigen Magnetfeld zur Anregung von Rotationen im Uhrzeigersinn und gleichem Betrag wie im Falle des Ausgangszustands $\Phi_{+3/2[0]}$. Man beachte, dass in beiden Fällen die Stärke des statischen Magnetfeldes keinen Einfluss auf den Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ hat. Durch die Veränderung des Zeeman-Feldes B_0 können lediglich die Resonanzfrequenzen $\omega^{(1)}$ und $\omega^{(2)}$ verschoben werden, wie der Zusammenhang $\omega^{(1)} - \omega^{(2)} \approx 2\tilde{\tau}^{Zee}/t'$ deutlich macht.

Für die Zustände $\Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$ des »Para-Nitromethans« (unteres Bild in Abbildung 6.4) lässt sich ein ähnliches Verhalten beobachten. Ohne Einwirkung eines zeitabhängigen Magnetfelds ist der Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ nahezu null, selbst wenn Nitromethan einem statischen Magnetfeld ausgesetzt wird. Denn bevor das statische Magnetfeld eingeschaltet wird, sind die Zustände $\Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$ entartet, das heißt, bei einer endlichen Temperatur ist die Besetzungswahrscheinlichkeit beider Zustände gleich. Wie sich durch ein Einsetzen von Gleichung (6.57b) und Gleichung (6.57d) in Gleichung (6.99) zeigen lässt, ist dann $\langle \hat{J}_\rho \rangle \approx 0$. Daran ändert sich auch nach Einschalten des statischen Magnetfelds trotz der Aufhebung dieser Entartung nichts – wie im vorherigen Absatz besprochen, ist der Wert von $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ unabhängig von $\bar{\tau}^{Zee}$. Erst nach Einschalten des zeitabhängigen Magnetfelds und einer entsprechenden Wahl dessen Frequenz wird $\langle \hat{J}_\rho \rangle \neq 0$. Wählt man für die Frequenz $\omega = \omega^{(1)}$ (durchgezogene Linie in unterem Bild von Abbildung 6.4, siehe auch Abbildung 6.3 (d)), so wird durch das zeitabhängige Feld ein Übergang von $\Phi_{+5/2[+2]}$ nach $\Phi_{+3/2[0]}$ erzeugt. Das hat zur Folge, dass die Population des Zustands $\Phi_{+5/2[+2]}$ abnimmt, während die Population des Zustands $\Phi_{-5/2[-2]}$ unverändert bleibt. Dies erklärt, warum der Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ bei Wahl der Frequenz $\omega^{(1)}$ abnimmt – und nicht größer wird wie im Falle des Zustands $\Phi_{+3/2[0]}$ des »Ortho-Nitromethans«. Wird statt $\omega^{(1)}$ die Frequenz $\omega = \omega^{(2)}$ gewählt (gestrichelte Linie in Abbildung 6.4), so kehrt sich der Effekt um: Die Population des Zustands $\Phi_{-5/2[-2]}$ nimmt relativ zur Population des Zustands $\Phi_{+5/2[+2]}$ ab und der Erwartungswert $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ wird größer. Da diese Zustände (näherungsweise) zu den Kernspinisomeren $E_1[E_2]$ (braune Linie im unteren Bild von Abbildung 6.4) und $E_2[E_1]$ (gelbe Linie in Abbildung 6.4) gehören, bedeutet dies, dass sich unterschiedliche Kernspinisomere des Nitromethans zu Drehungen mit entgegengesetztem Drehsinn anregen lassen. Interessant ist in allen angesprochenen Fällen auch die Zeitskala, auf der der Effekt zu beobachten ist: An der Abszisse der Bilder in Abbildung 6.4 lässt sich ablesen, dass die Anregung der Torsionen auf der Zeitskala der Spineffekte stattfindet – und nicht auf der Zeitskala von Torsionsbewegungen, siehe dazu auch Tabelle 2.1.

Wie sich in Kapitel 8 noch zeigen wird, ist eine solche Anregung nicht auf die Wechselwirkung mit Magnetfeldern beschränkt. Auch mit Hilfe von Laserfeldern ist es möglich, unterschiedliche Kernspinisomere einer Verbindung zu Torsionen (und Rotationen) mit unterschiedlichem Drehsinn anzuregen.

§4: Diskussion und Einordnung der Ergebnisse Im letzten Paragraphen wurde demonstriert, dass es mit Hilfe von zeitabhängigen Magnetfeldern möglich ist, verschiedene Kernspinisomere des Nitromethans durch eine geeignete Wahl der Frequenz ω des Feldes zu Torsionen mit entgegengesetztem Drehsinn anzuregen. Jedoch gibt es mehrere Aspekte, die bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse berücksichtigt werden müssen.

Zunächst ist die besondere Rolle der Temperatur zu beachten. Aus Abbildung 6.4 geht hervor, dass zum Beispiel bei der Verwendung eines zeitabhängigen Magnetfeldes mit der Frequenz $\omega^{(1)}$ der mittlere Drehimpuls für Ortho-Nitromethan erhöht wird, und für Para-1-Nitromethan um den gleichen Betrag erniedrigt wird. Da innerhalb eines molekularen Gases beide Isomere vorhanden sind, könnte man zu der Überzeugung gelangen, dass es insgesamt keinen Effekt gibt. Diese Schlussfolgerung ist jedoch falsch: Bei einer vorgegebenen Temperatur sind die Besetzungsgrade des Ortho- und Para-Nitromethans im Allgemeinen unterschiedlich, sodass die (Nicht-)Beobachtbarkeit des Effektes durch die Temperatur bestimmt ist. Im Allgemeinen wird sich also ein Effekt – zumindest prinzipiell – beobachten lassen.

Eine weitere Besonderheit ist die Größe des hier beschriebenen Effekts. Wie sich aus Abbildung 6.4 ablesen lässt, ist der Wert von $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ sehr klein. Zurückzuführen ist dies auf die vergleichsweise schwache dipolare Kopplung. Zwar ist sie dafür verantwortlich, dass überhaupt eine Anregung von Torsionszuständen zu höheren beziehungsweise niedrigeren k_ρ durch das

zeitabhängige Magnetfeld stattfindet – bereits einleitend zu diesem Kapitel wurde in Details 6.1 gezeigt, dass eine Anregung von Superpositionen von Zuständen zu unterschiedlichem k_ρ mit Hilfe eines Magnetfeldes bei Vernachlässigung der spinabhängigen Wechselwirkungen nicht möglich ist. Da jedoch $\epsilon^{\text{DD}} \ll E'$, ist bei der Verwendung von Magnetfeldern mit experimentell typischen Feldstärken – so wie sie hier angenommen wurden – der erzeugte Drehimpuls so klein, dass er experimentell vermutlich nur schwer nachzuweisen ist. Diese Erkenntnis spricht auch gegen die von Clough und Mitarbeitern vorgebrachten Argumente zur Beschreibung ihrer experimentellen Beobachtungen zur Rotation von Methylgruppen in Magnetfeldern²⁸⁾. Vermutlich ist es nicht korrekt, dass die beobachteten Rotationen *allein* auf die dipolare Wechselwirkung zwischen den Protonen zurückzuführen sind; für die experimentellen Ergebnisse muss es noch andere Ursachen geben.

Als letzter Aspekt soll die Frequenz des Feldes diskutiert werden. Zwar sind beide Frequenzen durch die Wahl des Zeeman-Feldes veränderbar, für typische Feldstärken jedoch – $\gamma_p B_0 = 500 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ ist es im hier untersuchten Fall –, liegen die hier verwendeten Frequenzen im Bereich von 10^{12} Hz , das heißt im Terahertz-Bereich. Derartige Magnetfelder sind derzeit noch rar – erst jüngst ist es mit Hilfe von Laserpulsen gelungen, ein Magnetfeld in diesem Frequenzspektrum zu erzeugen.²⁹⁾ Die Ursache für diese vergleichsweise hohe Frequenz ist die große Energielücke zwischen den Zuständen zu $k_\rho = 0$ und $k_\rho = \pm 2$. Der hier beobachtete Effekt könnte für Moleküle mit einer kleineren Energielücke zwischen den Zuständen $k_\rho = 0$ und $k_\rho = \pm 2$ deutlich höher ausfallen. Wie die Diskussion in Abschnitt 2, Paragraph 2 zeigte, müssen bei der Wahl eines geeigneten Kandidaten mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Ergebnis der Diskussion war, dass für eine kleinere Energiedifferenz zwischen den Zuständen zu $k_\rho = 0$ und $k_\rho = \pm 2$ das Molekül notwendigerweise ein sechszähliges Torsionspotential mit hoher effektiver Torsionsbarriere aufweisen muss. Das heißt zum Beispiel auch, dass sich das in Paragraph 2 des zweiten Abschnitts dieses Kapitels diskutierte Methanol mit seinem dreizähligen Torsionspotential als ungeeigneter Kandidat erweist – für dreizählige Torsionspotentiale führt eine höhere Barriere zu einer Vergrößerung der Energielücke, siehe oben. Andererseits ist die effektive Torsionsbarriere auch durch die Größe des reduzierten Trägheitsmoments, $I_\varphi = I_{\text{red}}$ in Gleichung (6.2), bestimmt. Dies wiederum hat einen negativen Effekt auf die Größe von $\langle \hat{J}_\rho \rangle$. Gute Chancen auf einen größeren Effekt sollten also Moleküle mit hoher Torsionsbarriere aber kleinem reduziertem Trägheitsmoment haben.

6.4 Zusammenfassung In diesem Kapitel wurde aufbauend auf einem einfachen Modell die Möglichkeit untersucht, die Drehbewegungen der Kernspinisomere einer abstrakten Methylgruppe mit Hilfe von Magnetfeldern bei Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung selektiv zu manipulieren. Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich in zwei wesentliche Punkte zusammenfassen: die Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators $\hat{H}^{\text{red}} = \hat{H}^{\text{Tor}} + \hat{H}^{\text{DD}}$ und die Anregung unidirektionaler Drehbewegungen am Beispiel der Torsion des Nitromethans. Wesentliche Ergebnisse des ersten Teils dieses Kapitels sind:

Die Berechnung des Spektrums und der Eigenzustände des Modell-Operators $\hat{H}_\varphi + \hat{H}^{\text{DD}}$ ist – bei Vernachlässigung der Torsionsbarriere – mit Hilfe des Ritz'schen Variationsverfahrens exakt möglich. Grund für diese exakte Lösbarkeit ist, dass der Operator \hat{H}^{red} mit der e_Z -Komponente des Gesamtdrehimpulses \hat{F} vertauscht, sodass die Eigenfunktionen von \hat{H}^{red} nach der Quantenzahl m_F klassifiziert werden können. Es zeigt sich, dass die

28) Vergleiche Clough/Horsewill/Johnson/Sutcliffe/Tomsah (1995).

29) Siehe dazu Kampfrath/Sell/Klatt/Pashkin/Mährlein/Dekorsy/Wolf/Fiebig/Leitenstorfer/Huber (2011).

dipolare Wechselwirkung nur bestimmte Eigenzustände der drei Kernspinisomere der Methylgruppe miteinander mischt. Eine interessante Symmetrieeigenschaft des Operators \hat{H}^{red} ist seine Invarianz unter Zeitumkehr. Sie hat zur Folge, dass sämtliche Zustände zu gleichem $|m_F|$ entartet sind – jeder Eigenwert von \hat{H}^{red} tritt somit paarweise entartet auf.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde die Quantendynamik der Kernspinisomere der Methylgruppe am Beispiel der Torsion des Nitromethans in zeitabhängigen Magnetfeldern unter Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung untersucht. Wesentliche Ergebnisse sind hier:

Auf Grundlage des im ersten Teil dieses Kapitels entwickelten Modells und der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung wurde gezeigt, dass es aufgrund der dipolaren Wechselwirkung möglich ist, unidirektionale Torsionen der Methylgruppe des Nitromethans mit Hilfe von zeitabhängigen Magnetfeldern anzuregen. Quantitativ wird dieser Effekt durch die Berechnung des Erwartungswertes $\langle \hat{J}_\rho \rangle$ erfasst. Es zeigt sich, dass durch eine geeignete Wahl der Resonanzfrequenz des zeitabhängigen Magnetfeldes Torsionen im oder gegen den Uhrzeigersinn angeregt werden können. Zudem ist das Ergebnis abhängig von der Art des Kernspinisomers – Ortho- und Para-Nitromethan zeigen einen zueinander komplementären Effekt. Der beobachtete Effekt ist sehr klein. Es ist jedoch zu erwarten, dass er für Moleküle mit höherer Torsionsbarriere bei kleinem reduzierten Trägheitsmoment deutlicher hervortritt.

Wie sich in den folgenden beiden Kapiteln zeigen wird, lässt sich die Quantendynamik der verschiedenen Kernspinisomere einer Verbindung sehr viel effektiver mit Hilfe von Laserpulsen manipulieren. Dies wird demonstriert anhand des Ausrichtungsverhaltens starrer (Kapitel 7) und nicht-starrer Moleküle (Kapitel 8). Dabei wird in Kapitel 8 noch einmal die Möglichkeit der Anregung unidirektionaler Torsionen (und Rotationen) erforscht.

»Überlassen wir die Physiker, die Mathematiker und die Philosophen sich selber, treiben wir sie endgültig in die Ghettos ihrer Fachgebiete zurück, wo sie hilflos und unbemerkt den Raubzügen der Techniker und der Ideologien ausgeliefert sind; Raubzüge, die immer stattfanden und immer wieder stattfinden.«

Friedrich Dürrenmatt

7

Kernspinselektive Ausrichtung von Ethen und verwandten Verbindungen

7.1 Gelegentlich sollen auch asymmetrische Kreisel ausgerichtet werden... Das Ausrichtungsverhalten von Ethen im Detail zu untersuchen, ist in vielerlei Hinsicht interessant. Ethen und seine strukturell verwandten Verbindungen aus Abbildung 1.7 sind einfache asymmetrische Kreisel, die in Form von mehr als zwei Kernspinisomeren existieren. Spannend ist für die Untersuchungen dieser Arbeit vor allem: Bleibt das komplementäre Verhalten der zwei Kernspinisomere von Wasser oder Stickstoff zum Zeitpunkt einer Viertelrekurrenz (vergleiche Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 2), das die Kernspinselektivität der Quantendynamik von Molekülen in so wunderbarer Weise deutlich macht, auch bei mehr als zwei Kernspinisomeren erhalten? Welche Faktoren bestimmen die Unterschiede zwischen den einzelnen Kernspinisomeren? Welche Rolle spielt dabei insbesondere der Asymmetriegrad κ des Moleküls? Zur Untersuchung des letzten Punkts ist Ethen in spezieller Weise geeignet: Mit Propadien gibt es einen symmetrischen Kreisel, der wie Ethen in Form von vier Kernspinisomeren existiert. Es ist somit möglich, den Einfluss der Asymmetrie eines starren Kreisels auf die Quantendynamik seiner Kernspinisomere direkt zu studieren.

Neben der Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten ist die Untersuchung von Ethen und der strukturverwandten Moleküle vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen auch für die Ausrichtung von Molekülen im Allgemeinen interessant. Da alle drei Moleküle über vergleichbare Polarisierbarkeiten verfügen, aber deutlich unterschiedliche Asymmetriegrade aufweisen, lassen sich vermutlich auch Hinweise darauf finden, welchen Einfluss der Asymmetriegrad grundsätzlich auf das Ausrichtungsverhalten von Molekülen hat – bis zu welchem Asymmetriegrad lässt sich überhaupt noch von Ausrichtung sprechen? Bislang fehlen nach meiner Kenntnis vor allem für Moleküle mit einem Asymmetriegrad nahe null betreffs dieser Frage systematische Untersuchungen.¹⁾ Diesen Aspekt zur Ausrichtung asymmetrischer

1) Peronne/Poulsen/Bisgaard/Stapelfeldt/Seideman (2003); Poulsen/Peronne/Stapelfeldt/Bisgaard/Viftrup/Hamilton/Seideman (2004); Viftrup/Kumarappan/Holmegaard/Bisgaard/Stapelfeldt/Artamonov/Hamilton/Seideman (2009) untersuchen Iodobenzene ($\kappa = -0,965$) beziehungsweise Iodopentafluorobenzene ($\kappa = -0,742$);

Tabelle 7.1

Symmetrieerlaubte Kombinationen der Rotationszustände mit Symmetrie Γ^{Rot} und der Kernspinzustände mit Symmetrie Γ^{KS} zusammen mit ihren statistischen Gewichten $g^{\text{St.G.}}$ für Propadien, Ethen, Tetrafluorethen (links) und vierfach deuteriertes Ethen (rechts).

Γ^{Rot}	Γ^{KS}	$g^{\text{St.G.}}$	Γ^{Rot}	Γ^{KS}	$g^{\text{St.G.}}$
A	A	7	A	A	27
B _a	B _a	3	B _a	B _a	18
B _b	B _b	3	B _b	B _b	18
B _c	B _c	3	B _c	B _c	18

Kreisel etwas genauer zu beleuchteten, ist neben der Untersuchung der Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten von Molekülen ein Anliegen dieses Kapitels – gerade auch deshalb, weil die meisten der existierenden Moleküle zu den asymmetrischen Kreiseln zählen.

Das Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere der asymmetrischen Kreiseln Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen, sowie des symmetrischen Kreisels Propadien wird für das nicht-adiabatische Limit untersucht. Es wird demonstriert, dass das Ausrichtungsverhalten je nach Art des Kernspinisomers unterschiedlich ist. Dazu werden die Ausrichtungsfaktoren für jedes Kernspinisomer berechnet und mit den Ausrichtungsfaktoren der übrigen Kernspinisomere und dem Ausrichtungsfaktor des statistischen Gemischs verglichen. Es wird demonstriert, dass die kernspinselektive Ausrichtung signifikant durch den Asymmetrieparameter des jeweiligen Moleküls und die Intensität des eingesetzten Laserpulses bestimmt ist. Als Anwendung kernspinselektiver Ausrichtung wird die Möglichkeit zur Trennung verschiedener Isotopologe des Ethens diskutiert. Mit Ausnahme des Ausrichtungsfaktors einer statistischen Mischung der Kernspinisomere des Ethens ²⁾sind alle Ergebnisse und Diskussionen dieses Kapitels neu. ³⁾

7.2 Die Kernspinisomere Ethens und verwandter Verbindungen und ihre Rotationspektren

Wie im vierten Abschnitt von Kapitel 5 ausführlich dargelegt wurde, lässt sich die Ausrichtung von Molekülen als Manipulation ihrer Rotationsfreiheitsgrade deuten. Fällt die Wahl der Methode auf die nicht-adiabatische Ausrichtung, so werden durch den eingesetzten Laserpuls Rotationswellenpakete erzeugt, das heißt kohärente Superpositionen von Rotationseigenzuständen des jeweiligen Moleküls. Um das Verhalten dieser Wellenpakete, beziehungsweise der Erwartungswerte, die auf ihrer Grundlage berechnet werden, besser zu verstehen, ist es zunächst lohnenswert, die Rotationspektren der zu untersuchenden Moleküle

Lapert/Hertz/Guérin/Sugny (2009); Rouzée/Boudon/Lavorel/Faucher (2006); Rouzée/Guérin/Faucher/Lavorel (2008) studieren ebenfalls das Ausrichtungsverhalten von Ethen ($\kappa = -0,917$); Pabst/Santra (2010) untersucht Schwefeldioxid ($\kappa = -0,942$). Qin/Yuzhu/Zhang/Wang/Tang/Zhang (2011) analysieren das Verhalten von ortho-Dichlorobenzene mit $\kappa = 0,126$, führen jedoch keine systematische Untersuchung mehrerer asymmetrischer Kreiseln mit unterschiedlichem Asymmetriegrad durch. Lediglich Seideman/Hamilton (2005) und Artamonov/Seideman (2010) erforschen das Verhalten mehrerer asymmetrischer Kreiseln mit verschiedenen Asymmetriegraden, jedoch nicht anhand konkreter Beispiele.

2) Sie wurden bereits von Rouzée/Boudon/Lavorel/Faucher (2006) gemessen.

3) Sie sind erschienen als Grohmann/Leibsch (2011).

beziehungsweise ihrer Kernspinisomere im Detail zu verstehen. Mit Hilfe welcher Methoden und in welchen Schritten man die Rotationsniveaus der Kernspinisomere starrer Kreisel identifizieren kann, wurde ausführlich anhand des Propadiens und des Ethens in Kapitel 4, Abschnitt 2 besprochen. Das Ergebnis dieser Identifikation sind die symmetrieeerlaubten Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$, wobei Γ^{Rot} und Γ^{KS} jeweils irreduzible Darstellungen der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe bezeichnen. Sie sind für die hier untersuchten Moleküle in Tabelle 7.1 gezeigt. Die Resultate für Ethen und Propadien sind aus Tabelle 4.4 übernommen worden und direkt auf Tetrafluorethen übertragbar (^{19}F hat den gleichen Kernspin wie ^1H); die Ergebnisse für vierfach deuteriertes Ethen lassen sich durch analoges Vorgehen erhalten, sofern man beachtet, dass $\mathcal{I}_{2\text{H}} = 1$, vergleiche auch Tabelle 1.1 und Tabelle 2.5. Wie starres Ethen existieren alle Moleküle des Typs C_2X_4 in Form von vier unterscheidbaren Kernspinisomeren. ⁴⁾

Erster Schritt zur Bestimmung der Rotationsniveaus der vier Moleküle ist die Berechnung ihrer Rotationskonstanten. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 2 beschrieben, ist dies für starre Moleküle durch Berechnung ihrer Gleichgewichtsstruktur mit Hilfe der Quantenchemie möglich. Hat man die Gleichgewichtsstruktur gefunden, erhält man unter Verwendung von Gleichung (2.64) die Rotationskonstanten des Moleküls. Die Rotationskonstanten aller starren Kreisel, deren Ausrichtungsverhalten in dieser Arbeit untersucht wird, sind in Tabelle 7.2 gezeigt. Sie wurden mit Hilfe einer Quantenchemierechnung auf $\text{CCSD}(T)$ -Niveau und einer *aug-cc-pVTZ* Basis erhalten ⁵⁾; als Programmpaket wurde Gaussian 03 ⁶⁾ verwendet. Wie bereits in Kapitel 4, Abschnitt 2 diskutiert, ist Propadien ein prolater symmetrischer Kreisel und Ethen ein prolartiger asymmetrischer Kreisel. Alle übrigen Moleküle aus Tabelle 7.2 sind asymmetrische Kreisel, wobei der Grad der Asymmetrie der Moleküle mit zunehmender Substitution von ^1H durch schwerere Kerne steigt. Für den prolaten symmetrischen Kreisel Propadien lässt sich nach Bestimmung der Rotationskonstanten das Rotationspektrum mit Hilfe von Gleichung (2.68a) berechnen; die zu den Rotationsenergien gehörenden, symmetriegerechten Eigenfunktionen sind durch Gleichung (4.22) beziehungsweise Gleichung (4.23) gegeben. Für die asymmetrischen Kreisel Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen müssen die Matrizen aus Gleichung (2.75) unter Berücksichtigung von Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 zunächst berechnet und anschließend für jede gewünschte Rotationsquantenzahl J diagonalisiert werden. Die Basisfunktionen zu diesen Matrizen sind bereits symmetriegerecht, vergleiche die Diskussion aus Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 2. Als Ergebnis erhält man die gesuchten Rotationsenergien; sie lassen sich mit Hilfe der drei Quantenzahlen J_{K_a, K_c} eindeutig klassifizieren, siehe auch die Diskussion am Ende von Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Die Matrixdiagonalisierungen sind für ein beliebiges J nur numerisch möglich; das dafür notwendige Programm wurde selbst geschrieben, für die Kompilierung wurde das Programm

4) Letztere Aussage lässt sich direkt aus der Tatsache ableiten, dass alle Moleküle zur MS-Gruppe $D_{2h}(M)$ gehören, einer MS-Gruppe, die sich als direktes Produkt aus Permutationsuntergruppe und Inversionsgruppe schreiben lässt. Siehe dazu die Diskussion in Kapitel 4, Abschnitt 4 und Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 2.

5) Für eine Erklärung der Methode vergleiche Jensen (2007: Kapitel 4, Abschnitt 9); zur Beschreibung des verwendeten Basissatzes siehe Jensen (2007: Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 6).

6) Frisch/Trucks/Schlegel/Scuseria/Robb/Cheeseman/Montgomery/Vreven/Kudin/Burant/Millam/Iyengar/Tomasi/Barone/Mennucci/Cossi/Scalmani/Rega/Petersson/Nakatsuji/Hada/Ehara/Toyota/Fukuda/Hasegawa/Ishida/Nakajima/Honda/Kitao/Nakai/Klene/Li/Knox/Hratchian/Cross/Bakken/Adamo/Jaramillo/Gomperts/Stratmann/Yazyev/Austin/Cammi/Pomelli/Ochterski/Ayala/Morokuma/Voth/Salvador/Dannenberg/Zakrzewski/Dapprich/Daniels/Strain/Farkas/Malick/Rabuck/Raghavachari/Foresman/Ortiz/Cui/Baboul/Clifford/Cioslowski/Stefanov/Liu/Liashenko/Piskorz/Komaromi/Martin/Fox/Keith/Al-Laham/Peng/Nanayakkara/Challacombe/Gill/Johnson/Chen/Wong/Gonzalez/Pople (2004).

7) Die Werte für die Polarisierbarkeiten wurden mit Ausnahme des Propadiens und Tetrafluorethens aus den Arbeiten Russell/Spackman (2000); Tammer/Hüttner (1994) entnommen.

Tabelle 7.2

Die Rotationskonstanten \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} in 10^{-23}J , der Asymmetriefaktor κ und die irreduziblen Komponenten der (hier: statischen) Polarisierbarkeit $\alpha^{[2,0]}, \alpha^{[2,2]}$ in $[10^{-42}\text{Cm}^2/\text{V}]$, vergleiche Gleichung (5.43), für Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen, Tetrafluorethen sowie die beiden Isotopologe des Ethens (Z)-[1,2- $^2\text{H}_2$]Ethen und [1,1- $^2\text{H}_2$]Ethen (von links nach rechts).⁷⁾

						
\mathfrak{A} in 10^{-23}J	9,605	9,718	4,863	0,364	7,446	6,482
\mathfrak{B} in 10^{-23}J	0,584	1,984	1,455	0,213	1,679	1,786
\mathfrak{C} in 10^{-23}J	0,584	1,647	1,120	0,134	1,370	1,400
κ	-1	-0,917	-0,821	-0,312	-0,898	-0,848
$\alpha^{[2,0]}$ in $10^{-42}\text{Cm}^2/\text{V}$	83,989	30,053	29,982	32,735	30,917	30,917
$\alpha^{[2,2]}$ in $10^{-42}\text{Cm}^2/\text{V}$	0	6,339	3,842	13,442	4,947	4,947

MATLAB verwendet.⁸⁾ Ergebnis der soeben beschriebenen Verfahrensweisen sind die Rotationspektren aus Abbildung 7.1; dort sind die Rotationsenergien des Propadiens, des Ethens, des vierfach deuterierten Ethens und des Tetrafluorethens (von oben nach unten) für $J = 0, 1, 2$ gezeigt.

Das Rotationspektrum des Propadiens ist für $J = 0, 1, 2$ in der ersten Zeile von Abbildung 7.1 zu sehen; die Energieniveaus sind mit J_{K_a} bezeichnet, vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3 und Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 4. Es fällt auf, dass sich die vier Kernspinisomere $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ bezüglich ihrer Energien in zwei Gruppen teilen lassen: (i) die Isomere A[A] (grüne Linien und Schrift) und $B_a[B_a]$ (gelbe Linien und Schrift), sowie (ii) die Isomere $B_b[B_b]$ (braune Linien und Schrift) und $B_c[B_c]$ (orangefarbene Linien und Schrift). Besonders deutlich ist dies für die Isomere der Gruppe (ii): die Energien der Isomere $B_b[B_b]$ und $B_c[B_c]$ fallen systematisch zusammen. Das ist verständlich, wenn man die Ergebnisse aus Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 4 berücksichtigt: Die Energien beider Isomere gehören zu derselben Darstellung in der MS-Gruppe. Sie werden sich auch hinsichtlich ihrer Rotationsdynamik nicht unterscheiden, da die hier eingesetzten Felder über deren Polarisierbarkeiten mit den Molekülen wechselwirken und Propadien ohnehin das zur Unterscheidung notwendige Dipolmoment fehlt, vergleiche Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 2. Die Isomere der Gruppe (i), die Kernspinisomere A[A] und $B_a[B_a]$, haben zwar für $K_a \neq 0$ ebenfalls identische Rotationsenergien, jedoch unterscheiden sie sich in ihren Energien zu $K_a = 0$ deutlich. Bei der Zuordnung dieser Energien spielt die Teilbarkeit der Quantenzahl J durch zwei eine entscheidende Rolle: Ist J durch zwei teilbar, gehört der Zustand zur Spezies A[A]; ist sie es nicht, ist der zugehörige Energieeigenwert Teil des Spektrums der $B_a[B_a]$ -Spezies. Es ist somit zu erwarten, dass Propadien drei unterschiedliche Ausrichtungssignale zeigen wird, eines für die A[A]-Spezies, eines für die $B_a[B_a]$ -Spezies und eines für die $B_b[B_b]$ - beziehungsweise $B_c[B_c]$ -Spezies.

Ist der Kreisel asymmetrisch, zeigt sich jedoch ein anderes Bild: Wie die Rotationspektren des Ethens (zweite Zeile), des vierfach deuterierten Ethens (dritte Zeile) und des Tetrafluor-

8) Das verwendete Programm wird als Ergänzung zu dieser Arbeit separat publiziert. Siehe MathWorks (2011) für die benutzte Version von MATLAB.

9) Die gezeigten Rotationspektren wurden mit Hilfe eines von mir verfassten MATLAB-Code berechnet. Er wird als Ergänzung zu dieser Arbeit separat publiziert.

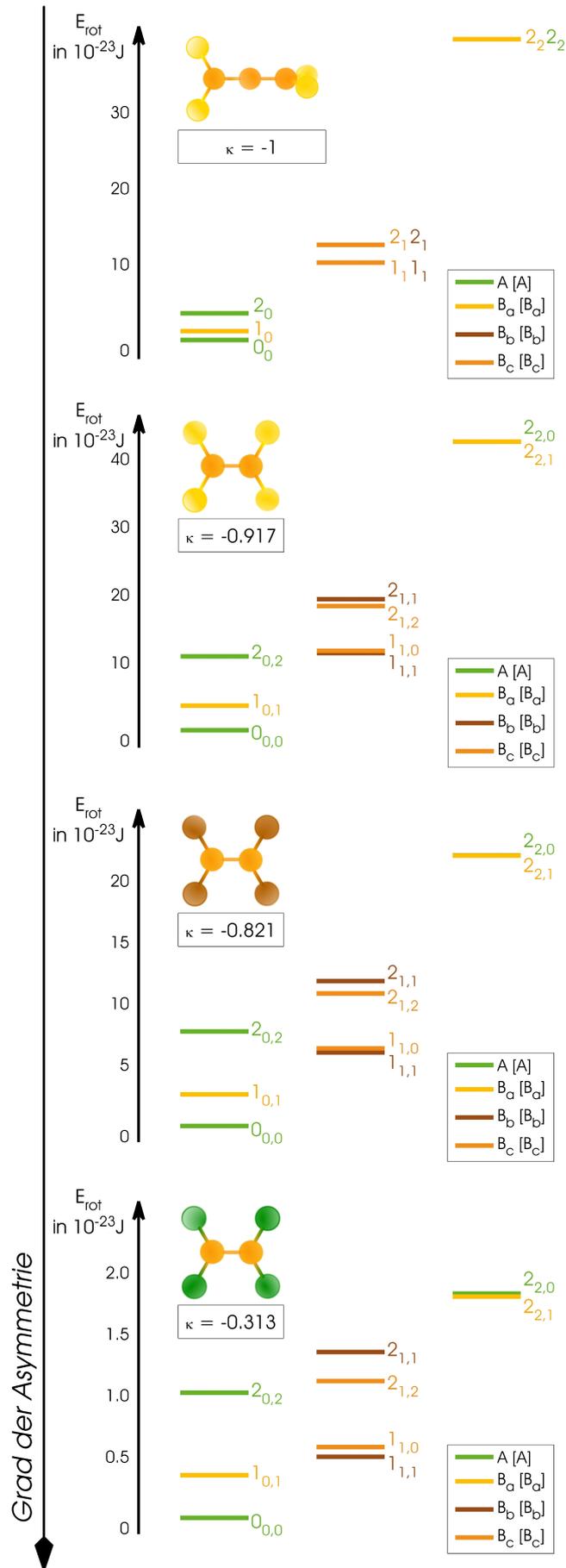


Abbildung 7.1
 Die Rotationspektren der Kernspinisomere der Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von oben nach unten). Gezeigt sind die Zustände zu $J = 0, 1, 2$; bezeichnet sind sie mit J_{K_a} für den symmetrischen Kreisel Propadien beziehungsweise mit J_{K_a, K_c} für die übrigen Moleküle, allesamt asymmetrische Kreisel. Jede der hier gezeigten Rotationsenergien ist $2J + 1$ -fach in m_J entartet. Für Propadien fallen die Energien des B_β [B_β]- und des B_γ [B_γ]-Isomers systematisch zusammen. ⁹⁾

rethens (letzte Zeile) in Abbildung 7.1 verdeutlichen, lassen sich alle vier Kernspinisomere hinsichtlich ihrer Rotationsenergien – dort mit der Bezeichnung J_{K_a, K_c} für die Zustände zu $J = 0, 1, 2$ angegeben – unterscheiden. Zwar sind die Spektren immer noch dem eines prolaten symmetrischen Kreisels ähnlich, wie auch die Werte des Asymmetriefaktors κ aus Tabelle 7.2 vermuten lassen. Die Entartungen zwischen Zuständen zu gleicher Rotationsdrehimpulsquantenzahl J und gleicher Projektionsquantenzahl K_a aber werden aufgehoben, sodass auch die $B_b[B_b]$ - und $B_c[B_c]$ -Spezies zu unterschiedlichen Energien gehören. Der Einfluss der Asymmetrie der Moleküle, ablesbar an den Unterschieden zwischen solchen Rotationsenergien $E_{J_{K_a, K_c}}$, die zu gleichem K_a aber verschiedenem K_c gehören, ist durch zwei Faktoren bestimmt: (i) Je mehr sich κ dem Wert null nähert, desto größer ist *grundsätzlich* der relative Energieunterschied dieser Zustände; (ii) je größer J und je kleiner der Wert von K_a zu diesem J ist, umso größer ist die Energieaufspaltung dieser Zustände (der Zustand $J_{0,0}$ ist davon natürlich ausgeschlossen), vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Der erste Aspekt hat zur Folge, dass sich die Rotationsenergien der vier Kernspinisomere für Tetrafluorethen am deutlichsten unterscheiden, und für Ethen am wenigsten. Zu erwarten ist also, dass sich die Effekte der Asymmetrie im Ausrichtungsverhalten am deutlichsten für Tetrafluorethen niederschlagen. Allerdings lässt sich aus dem zweitgenannten Aspekt auch schließen, dass der Effekt der Asymmetrie bei jedem Molekül um so stärker hervortreten sollte, je höher die (relative, siehe unten) Pulsstärke des Lasers ist – bei höherer (relativer) Pulsstärke werden Rotationszustände höherer Energie angeregt, die wie beschrieben eine größere Asymmetrieaufspaltung zeigen.

Ob und wie sich die in diesem Abschnitt diskutierten Eigenschaften der Kernspinisomere der Moleküle aus Abbildung 7.1 in ihrer Rotationsdynamik nach Wechselwirkung mit einem kurzen Laserpuls widerspiegeln, wird in den nächsten beiden Abschnitten diskutiert.

7.3 Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten symmetrischer und asymmetrischer Kreisels

Die theoretischen Grundlagen zur nicht-adiabatischen Ausrichtung von Molekülen wurden in Kapitel 5, Abschnitt 4 beschrieben. Im Folgenden werden die methodischen Besonderheiten der hier durchgeführten Untersuchungen erläutert (Paragraph 1), um anschließend die Ergebnisse der Untersuchungen zur kernspinselektiven Ausrichtung der vier bislang diskutierten Moleküle eingehend zu beschreiben und zu interpretieren (Paragraph 2). Im letzten Paragraphen dieses Abschnitts werden schließlich die Unterschiede der Rotationsdynamik einzelner Kernspinisomere im Detail miteinander verglichen.

§1: Zur Methodik Zum Erhalt der folgenden Ergebnisse wurde angenommen, der zur Ausrichtung eingesetzte Laser sei linear in e_z -Richtung polarisiert. Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem durch den Laser erzeugten Feld nimmt dann die Form der Gleichung (5.42a) für alle hier untersuchten asymmetrischen Kreisels, beziehungsweise Gleichung (5.42b) für den symmetrischen Kreisels Propadien an. Die in diese Gleichungen eingehenden Komponenten der Polarisierbarkeit sind für die hier untersuchten Moleküle in Tabelle 7.2 angezeigt; mit Ausnahme der Werte für Propadien und Tetrafluorethen wurden sie der Literatur entnommen.¹⁰⁾ Die Werte für Propadien und Tetrafluorethen wurden aus einer quantenchemischen Rechnung vom Typ CCSD(T) mit *aug-cc-pVTZ*-Basis gewonnen.¹¹⁾ Für alle Moleküle wurde

10) Aus: Russell/Spackman (2000); Tammer/Hüttner (1994). Es handelt sich um schwingungskorrigierte Polarisierbarkeiten. Was darunter zu verstehen ist, wird in Russell/Spackman (2000) ausführlich erklärt.

11) Wie sich Polarisierbarkeiten mit Hilfe der Quantenchemie berechnen lassen, wird an anderer Stelle besprochen, zum Beispiel in Piela (2007: Kapitel 12, Abschnitt 4) oder ausführlich in Bonin/Kresnin (1997). Für eine Erklärung der hier verwendeten Methode vergleiche Jensen (2007: Kapitel 4, Abschnitt 9); zur Beschreibung des verwendeten Basissatzes siehe Jensen (2007: Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 6).

vermutet, dass die Werte der eigentlich erforderlichen dynamischen Polarisierbarkeit sich nicht wesentlich von den hier angegebenen statischen Polarisierbarkeiten unterscheiden.¹²⁾

Wie in Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 3 erklärt, wird in dem hier untersuchten Grenzfall der nicht-adiabatischen Ausrichtung durch den Laserpuls ein Rotationswellenpaket erzeugt, vergleiche Gleichung (5.55). Wie in Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 1 begründet, können durch den Laserpuls keine Übergänge zwischen Rotationszuständen unterschiedlicher Symmetrien erzeugt werden. Dies erlaubt es, die durch das Feld erzeugten Rotationswellenpakete für jedes Kernspinisomer separat zu berechnen, das heißt:

$$\Psi^{\Gamma^{\text{Rot}}}(t) = \sum_{J, k_J \in \Gamma^{\text{Rot}}} c_{J, k_J, m_{J_0}}^{\Gamma^{\text{Rot}}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{J, k_J}^{\Gamma^{\text{Rot}}} t\right) \Phi_{J, k_J, m_{J_0}}^{\Gamma^{\text{Rot}}}; \quad (7.1)$$

hier wurde $t_{0^+} = 0$ gewählt; es ist $k_J = k_a$ für Propadien und $k_J = \tau$ für alle übrigen Moleküle; die Quantenzahl m_{J_0} bleibt während und nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls erhalten, so wie es bei linear polarisierten Laserfeldern stets der Fall ist, vergleiche auch Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 2 und 3.¹³⁾

Um den Grad der Ausrichtung für jedes Kernspinisomer zu quantifizieren, wird dessen Ausrichtungsfaktor – vergleiche dazu auch Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 3 zur Berücksichtigung der Temperatur bei quantendynamischen Rechnungen –,

$$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}(t) = \sum_{J_0, k_{J_0} \in \Gamma^{\text{Rot}}} \frac{\exp\left(-\frac{E_{J_0, k_{J_0}}^{\Gamma^{\text{Rot}}}}{k_B T}\right)}{\mathfrak{Z}^{\Gamma^{\text{Rot}}}} \sum_{m_{J_0}} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, k_{J_0}, m_{J_0}}(t) \quad k_{J_0} = k_{a_0}, \tau_0, \quad (7.2)$$

als Funktion der Zeit berechnet; J_0, k_{J_0}, m_{J_0} benennen hier die Quantenzahlen der im thermischen Gleichgewicht besetzten Rotationszustände $\Phi_{J_0, k_{J_0}, m_{J_0}}^{\Gamma^{\text{Rot}}}$; die Größe $\mathfrak{Z}^{\Gamma^{\text{Rot}}}$ ist die Zustandssumme zu den Rotationszuständen einer Symmetrie Γ^{Rot} und explizit gegeben durch¹⁴⁾

$$\mathfrak{Z}^{\Gamma^{\text{Rot}}} = \sum_{J_0, k_{J_0} \in \Gamma^{\text{Rot}}} (2J_0 + 1) \exp\left(-\frac{E_{J_0, k_{J_0}}^{\Gamma^{\text{Rot}}}}{k_B T}\right) \quad k_{J_0} = k_{a_0}, \tau_0. \quad (7.3)$$

Die Bedeutung des Winkels θ ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Er definiert den Winkel zwischen der Hauptachse e_a des jeweiligen Moleküls und der Polarisationsrichtung der elektrischen Komponente des Laserfeldes. Für die Propagation und die Berechnung aller notwendigen Erwartungswerte wurde ein Programm basierend auf MATLAB geschrieben.¹⁵⁾

Als Form des Laserpulses wurde für jede der durchgeführten Rechnungen ein Gaußpuls verwendet, vergleiche Gleichung (5.9); als Halbwertsbreite wurde $t_{1/2} = 100$ fs gewählt. Die einzige Eigenschaft des Pulses, die variiert wurde, war die Amplitude des Feldes beziehungs-

12) Dies ist bei der theoretischen Beschreibung der Ausrichtung von Molekülen eine übliche Verfahrensweise, vergleiche zum Beispiel Seideman/Hamilton (2005) oder Artamonov/Seideman (2008).

13) Ein paar Hinweise zur technischen Umsetzung: (i) Als Kriterium für einen »besetzten« Anfangszustand wurde $\mathbb{W}_{n_0} < 10^{-5}$, siehe Gleichung (5.35), mit $n_0 = (J_0, \tau_0, m_0)$ gewählt. (ii) Die Zahl der berücksichtigten Basisfunktionen in Gleichung (7.1) wurde je nach effektiver Pulsstärke und Anfangstemperatur verschieden gewählt. Es hat sich gezeigt, dass sich $J_{\text{max}} = 3 \cdot \beta^{[2,0]} + J_0$ (siehe Gleichung (7.5) für die Definition von $\beta^{[2,0]}$; der Wert von $\beta^{[2,0]}$ wurde stets auf eine ganze Zahl gerundet.) als hinreichend genau erweist. Für sehr kleine effektive Pulsstärken wurden alle Zustände bis $J_{\text{max}} = 10$ berücksichtigt.

14) Man beachte, dass für die Erwartungswerte einer *einzelnen* Sorte Kernspinisomere das statistische Gewicht $g^{\text{St.G.}}$ keine Rolle spielt, da zu jedem Rotationszustand einer Symmetrie das gleiche $g^{\text{St.G.}}$ gehört und es sich deshalb in Gleichung (7.2) kürzt.

15) Das Programm wird als Anhang zu dieser Arbeit separat veröffentlicht.

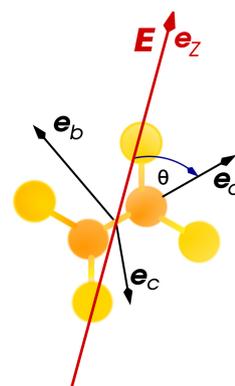


Abbildung 7.2

Zur hier verwendeten Definition des Winkels θ . Sie entspricht der Typ-1^r Konvention, siehe Tabelle 2.2 für ihre Definition.

weise dessen maximale Intensität I_{\max} .¹⁶⁾ Wie aus einem Vergleich von Gleichung (5.57), Gleichung (5.9) und Gleichung (5.42) hervorgeht, ist die effektive Wechselwirkung des Feldes mit dem Molekül durch das Produkt aus den Polarisierbarkeiten $\alpha^{[2,k]}$ und der integrierten Feldstärke $\overline{\epsilon^2}$ bestimmt. Um zwei Moleküle direkt vergleichen zu können, ist gegebenenfalls die Einführung der Größe

$$\beta^{2,0} = \frac{\alpha^{[2,0]}}{\hbar} \int_{t_0^-}^{t_0^+} |\epsilon(t)|^2 dt \quad (7.5)$$

sinnvoll. Wie aus der Tabelle 7.2 ersichtlich, ist dies nur für einen Vergleich von Propadien mit den übrigen Molekülen erforderlich; alle asymmetrischen Kreisel sind sich hinsichtlich der Polarisierbarkeit $\alpha^{[2,0]}$ sehr ähnlich, sodass gleiche Intensitäten zu vergleichbaren effektiven Wechselwirkungen führen. Bezüglich ihrer Rotationskonstanten unterscheiden sich die hier untersuchten Moleküle wesentlich, siehe ebenfalls Tabelle 7.2. Das hat zur Folge, dass ihre Rotationsenergien deutlich verschieden sind, die Besetzungswahrscheinlichkeiten ihrer Rotationszustände im thermischen Gleichgewicht sich bei gleicher Temperatur signifikant unterscheiden, und die Zeitskalen ihrer Rotationsbewegungen unterschiedlich schnell sind. Es ist für einen direkten Vergleich der Moleküle somit unumgänglich die »natürlichen« Einheiten

$$E' = \frac{\mathfrak{B} + \mathfrak{C}}{2} \quad (7.6a)$$

$$T' = \frac{E'}{k_B} \quad (7.6b)$$

$$t' = \frac{h}{\mathfrak{B} + \mathfrak{C}} \quad (7.6c)$$

für Energie, Temperatur und Zeit einzuführen.¹⁷⁾ Für Simulationen zum direkten Vergleich

16) Man beachte, dass bei dem Begriff Amplitude des Feldes streng genommen unterschieden werden muss, ob es sich um die Amplitude der Einhüllenden ϵ_0 oder der Amplitude des gesamten elektrischen Feldes E_0 handelt. Der Unterschied liegt in den Details zur Herleitung von Gleichung (5.39) begründet: Dort wird von der Näherung der rotierenden Phasen Gebrauch gemacht, die auf eine effektive Intensität von

$$I_{\max} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |\epsilon_0|^2 \quad (7.4)$$

führt, vergleiche auch Gleichung (5.5). Begrifflich wird in der Literatur zur Ausrichtung zwischen beiden Intensitäten nicht unterschieden. Da dieser Unterschied für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht relevant ist – es wird nicht das Ziel verfolgt, die Laserparameter ϵ_0 , ω oder $t_{1/2}$ zu optimieren –, wird auch hier nicht zwischen beiden Begriffen unterschieden. Der Begriff maximale Intensität wird im Folgenden stets im Sinne von Gleichung (7.4) verwendet.

17) In entsprechender Weise tun dies zum Beispiel Seideman/Hamilton (2005) und Artamonov/Seideman (2008).

Tabelle 7.3

Angabe der Zeitskala t' , vergleiche Gleichung (7.6c), für die Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von links nach rechts). Für Propadien ist t' identisch zur Rekurrenzzeit.

				
t' in ps	56, 69	18, 25	25, 73	190, 50

Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten symmetrischer und asymmetrischer Kreisel

zweier Verbindungen wurden dann gleiche relative Temperaturen T/T' et cetera verwendet. Als Referenz für die Temperatur dienten die Untersuchungen zum Ausrichtungsverhalten des Ethens von Rouzée und Mitarbeitern¹⁸⁾; sie wählten eine Ausgangstemperatur¹⁹⁾ von $T = 5$ K, das heißt: $T/T' = 3, 8$. Bei dieser relativen Temperatur sind im wesentlichen die Rotationszustände zu $J = 0, 1, 2$ besetzt, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit mit wachsendem J rasch fällt. Eine Übersicht zu den Zeiten t' für die hier untersuchten Moleküle ist in Tabelle 7.3 angegeben.

§2: Kernspinselektivität im Ausrichtungssignal von Ethen Das Ausrichtungssignal von Ethen für den Fall, dass die zu messende Probe alle Kernspinisomere entsprechend ihrem statistischen Gewicht und der Temperatur der Probe enthält, wurde bereits von Rouzée und Mitarbeitern bestimmt.²⁰⁾ Man erhält bei einer solchen Messung das Signal

$$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle(t) = \sum_i \frac{g_i^{\text{St.G.}} \mathfrak{Z}_i^{\text{Rot}}}{\mathfrak{Z}^{\text{Rot}}} \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{I_i^{\text{Rot}}}(t), \quad (7.7)$$

wobei $g_i^{\text{St.G.}}$ das statistische Gewicht zur Darstellung I_i^{Rot} bezeichnet, vergleiche Tabelle 7.1, und $\mathfrak{Z}^{\text{Rot}}$ die Gesamtrotationssumme definiert, das heißt:

$$\mathfrak{Z}^{\text{Rot}} = \sum_i g_i^{\text{St.G.}} \mathfrak{Z}_i^{\text{Rot}}. \quad (7.8)$$

Für Ethen ist dieses Signal bei einer Ausgangstemperatur von $T = 5$ K und einer maximalen Pulsintensität von $I_{\text{max}} = 8 \text{ TW/cm}^2$ im oberen Bild von Abbildung 7.3 zu sehen (vergleiche Tabelle 7.3 für die Dauer von t' in ps). Die dort gezeigte Kurve reproduziert die Ergebnisse von Rouzée und Mitarbeitern. Wie sich erkennen lässt, ist der statistisch gemittelte Ausrichtungsfaktor für Ethen ähnlich dem eines linearen Moleküls, vergleiche Abbildung 1.5 (letzte Zeile) in Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 2: Zur Zeit $t' = 0$ ist $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 1/3$, das heißt, die Verteilung der Moleküle im Raum ist zunächst isotrop, vergleiche auch Tabelle 5.1. Direkt nach der Wechselwirkung steigt der Ausrichtungsfaktor bis auf etwa $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle \approx 0,6$, das heißt, es tritt Ausrichtung auf. Anschließend geht diese Ausrichtung wieder verloren; der Ausrichtungsfaktor fällt auf einen Wert, der gegenüber der isotropen Verteilung nur leicht erhöht ist. Interessant für die späteren Analysen ist vor allem, dass zum Zeitpunkt $t \approx 1/4 t'$ der statistisch gemittelte Ausrichtungsfaktor eine isotrope Verteilung anzeigt. Zum Zeitpunkt $t \approx 1/2 t'$ steigt der Ausrichtungsfaktor wieder an; es zeigt sich abermals ein ausgeprägtes Ausrichtungsverhalten. Darauf folgend fällt der Ausrichtungsfaktor im Wert, bevor zum Zeitpunkt $t \approx t'$ wieder Ausrichtung auftritt. Auffällig ist, dass zu keinem Zeitpunkt eine deutliche

18) Siehe dazu Rouzée/Boudon/Lavorel/Faucher (2006).

19) Man beachte, dass bei Verwendung des Begriffes Temperatur Vorsicht geboten ist. Besser ist die Verwendung des Begriffes Rotationstemperatur, vergleiche dazu die Bemerkungen im Anhang von Seideman/Hamilton (2005). Wenn im Folgenden von Temperatur gesprochen wird, ist stets die Rotationstemperatur gemeint.

20) Vergleiche Rouzée/Boudon/Lavorel/Faucher (2006).

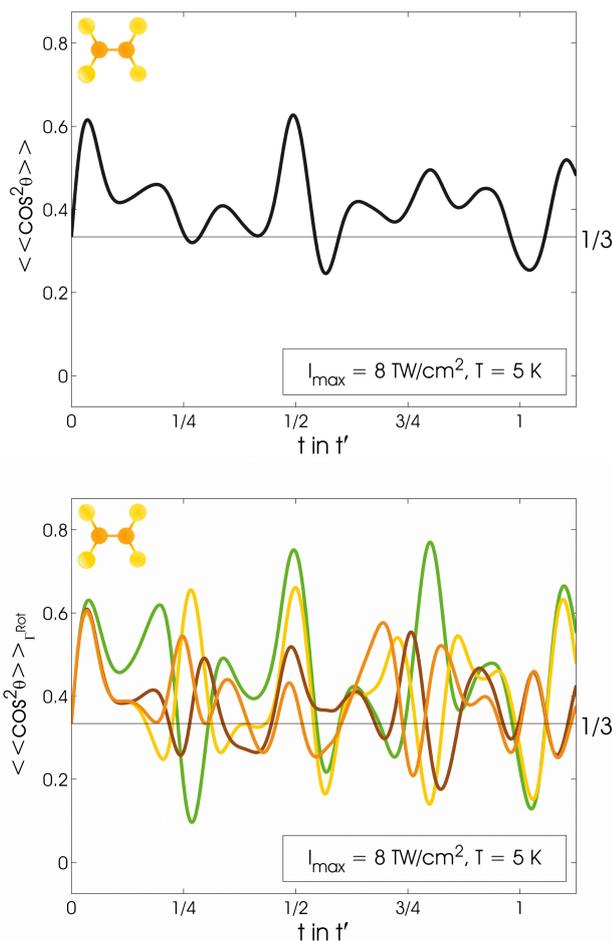


Abbildung 7.3

Statistisch gemittelter Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ für Ethen (oben) und die Ausrichtungsfaktoren $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma_{\text{Rot}}}$ für jedes der vier Kernspinisomere des Ethens (unten). Die Farbkodierung der einzelnen Kernspinisomere entspricht der aus Abbildung 7.1: grüne Linien repräsentieren das A[A]-Isomer, gelbe Linien das B_a[B_a]-Isomer, braune Linien das B_b[B_b]-Isomer, orangefarbene Linien das B_c[B_c]-Isomer. Zur Definition der Zeit t' siehe Gleichung (7.6).

Anti-Ausrichtung zu beobachten ist: Nur selten ist $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle < 1/3$, und wenn, fällt der Ausrichtungsfaktor nur wenig unter den Wert für eine isotrope Verteilung. Wie sich auch erkennen lässt, ist der Ausrichtungsfaktor des Ethens im Gegensatz zu dem Ausrichtungsfaktor eines linearen Moleküls (und eines symmetrischen Kreisels, siehe unten), vergleiche Abbildung 1.5, nicht mehr periodisch in der Zeit: Zum Zeitpunkt $t = t'$ ist der Ausrichtungsfaktor nicht identisch zu $1/3$, sondern erst kurz danach; es treten keine exakten Rekurrenzen mehr auf.

Mit Hilfe des statistisch gemittelten Ausrichtungsfaktors ist es nicht möglich, über das Ausrichtungsverhalten der einzelnen Kernspinisomere des Ethens Auskunft zu erhalten. Berechnet man mit Hilfe von Gleichung (7.2) die Ausrichtungsfaktoren für jedes Kernspinisomer des Ethens aus Tabelle 7.1 separat, so erhält man die im unteren Bild von Abbildung 7.3 gezeigten Kurven. Die dort zu sehenden Ausrichtungsfaktoren $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma_{\text{Rot}}}$ sind erstaunlich: Sie unterscheiden sich in wesentlichen Punkten von dem Ausrichtungsfaktor des statistischen Gemischs, insbesondere zu den Zeitpunkten einer »Viertelrekurrenz«. Im Detail lässt sich im unteren Bild von Abbildung 7.3 Folgendes beobachten: Zunächst, das heißt bis zum Zeitpunkt $t \approx 1/10 t'$, steigt der Ausrichtungsfaktor für alle Kernspinisomere in gleicher Weise an, sodass sich kein Unterschied in ihrem Ausrichtungsverhalten feststellen lässt. Ein ähnliches Verhalten kennt man bereits von linearen Molekülen. Für deren Ausrichtungsverhalten direkt nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls fand man eine Erklärung auf Grundlage der klassischen Physik.²¹⁾ Dies steht im Einklang mit dem hier beobachteten Befund: Klassisches Verhalten

21) Vergleiche Seideman (1999).

heißt, dass die diskrete Struktur der Rotationsenergien – und damit das Unterscheidungsmerkmal verschiedener Kernspinisomere, siehe Paragraph 1 dieses Abschnitts – keine Rolle spielt. Folglich unterscheiden sich die vier Kernspinisomere des Ethens in ihrem Ausrichtungsverhalten kurz nach der Wechselwirkung nicht voneinander. Erst für längere Zeiten, das heißt, sobald quantenmechanische Interferenzeffekte in Form von Rephasierungen in Erscheinung treten, lassen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Kernspinisomeren des Ethens feststellen. Zum Beispiel zeigt für $t \approx 1/4t'$ die Spezies $B_a[B_a]$ (gelbe Linie) Ausrichtung in Bezug auf die e_z -Achse, während sich für die $A[A]$ -Spezies (grüne Linie) Anti-Ausrichtung in Bezug auf diese Achse erkennen lässt. Zur Zeit $t \approx 3/4t'$ wiederholt sich dieses Verhalten mit vertauschten Rollen. Für die $B_b[B_b]$ - (braune Linie) und die $B_c[B_c]$ -Spezies (orangefarbene Linie) lässt sich ein ähnliches, wenngleich weniger ausgeprägtes Verhalten beobachten: Knapp vor der Zeit $t \approx 1/4t'$ zeigt die Spezies $B_c[B_c]$ Ausrichtung, während die $B_b[B_b]$ -Spezies Anti-Ausrichtung zeigt; kurz nach $t \approx 1/4t'$ lässt sich das gegenteilige Verhalten erkennen. Wie schon für die $A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Spezies zeigt sich dieses Muster zur Zeit $t \approx 3/4t'$ in umgekehrter Reihenfolge. Als ein wesentlicher Unterschied zum statistischen Mittel schlägt sich im Ausrichtungsverhalten der einzelnen Kernspinisomere auch ausgeprägte Anti-Ausrichtung nieder. Besonders klar ist dies für die $A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Isomere zum Zeitpunkt einer »Viertelrekurrenz« zu beobachten. Diese Isomere sind es auch, deren Ausrichtungsfaktoren im Vergleich zum statistischen Mittel teilweise stärker vom Wert einer isotropen Verteilung $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 1/3$ abweichen.

Berücksichtigt man die Diskussion aus Paragraph 1 dieses Abschnitts zur Struktur der Rotationsenergien der vier Kernspinisomere des Ethens, so sind folgende Schlussfolgerungen einsichtig: Die Unterscheidbarkeit der vier Kernspinisomere des Ethens hinsichtlich ihrer Rotationsenergien spiegelt sich auch in ihrem Ausrichtungsverhalten wider – alle vier Kernspinisomere zeigen ein unterscheidbares Ausrichtungsverhalten. Kernspinisomere, die sich energetisch ähnlich sind, das heißt das $A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Isomer beziehungsweise das $B_b[B_b]$ - und $B_c[B_c]$ -Isomer, zeigen zu einer »Viertelrekurrenz« ein komplementäres Ausrichtungsverhalten: Lässt sich für das eine Isomer einer Gruppe zu diesem Zeitpunkt Ausrichtung beobachten, zeigt das jeweils andere Isomer Anti-Ausrichtung. Die Vermutung aus Paragraph 1 dieses Abschnitts, dass energetisch ähnliche Kernspinisomere auch ein ähnliches Ausrichtungsverhalten zeigen, bestätigt sich also nicht. Im Gegenteil: Dies sind die Paare von Kernspinisomeren, die sich am deutlichsten voneinander unterscheiden.

Im nächsten Abschnitt werden die hier beschriebenen Besonderheiten der einzelnen Kernspinisomere noch genauer untersucht. Im direkten Anschluss soll jedoch zunächst das Verhalten der vier Kernspinisomere des starren Ethens mit der Dynamik der Kernspinisomere Propadiens, vierfach deuterierten Ethens und Tetrafluorethens verglichen werden.

§3: Symmetrische und asymmetrische Kreisel im direkten Vergleich Wie bereits in Kapitel 4, Abschnitt 2 und im zweiten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wurde, existieren starres Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen in Form von vier Kernspinisomeren. Da die Permutationsuntergruppen der MS-Gruppen aller genannten Moleküle identisch sind, lassen sich die Eigenschaften ihrer Kernspinisomere direkt vergleichen. Dass Propadien ein symmetrischer und alle anderen genannten Moleküle asymmetrische Kreisel sind, macht diesen Vergleich besonders interessant: Es lässt sich direkt der Einfluss der Asymmetrie eines starren Kreisels auf die Quantendynamik seiner Kernspinisomere untersuchen.

Der Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ für die Kernspinisomere des Propadiens ist für $I_{\max} = 7,2 \text{ TW/cm}^2$ und $T = 1,6 \text{ K}$ in Abbildung 7.4 in der ersten Zeile gezeigt. Die Werte für die maximale Intensität und die Temperatur wurden so gewählt, dass sie in skalierten Einheiten den gleichen Werten entsprechen, wie denen für Ethen aus dem letzten Paragraphen. Da Propadien ein symmetrischer Kreisel ist, zeigen sich in dessen Ausrichtungsfaktor exakte Rekurrenzen

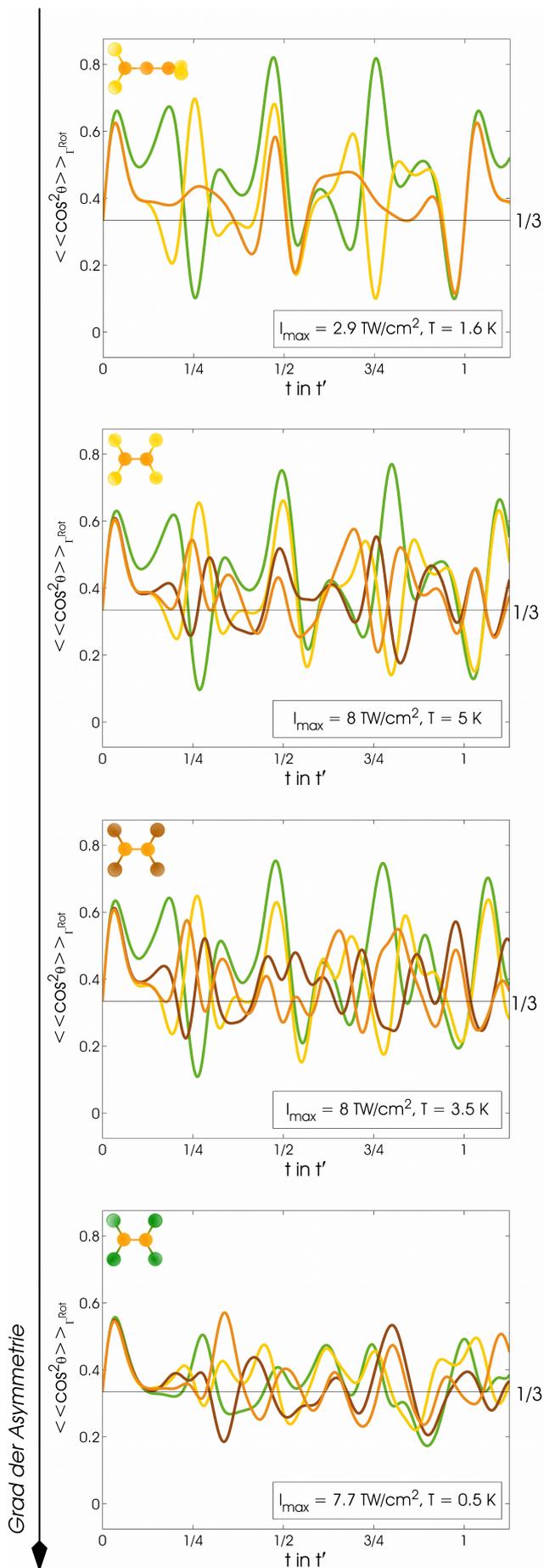


Abbildung 7.4

Thermisch gemittelte Ausrichtungsfaktoren aller Kernspinisomere der Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von oben nach unten). Zur Definition des Ausrichtungsfaktors vergleiche Abbildung 7.2. Die hier verwendeten Farbkodierungen für die einzelnen Kernspinisomere sind entsprechend Abbildung 7.1 definiert: grüne Linien repräsentieren das A[A]-Isomer, gelbe Linien das B_a[B_a]-Isomer, braune Linien das B_b[B_b]-Isomer, orangefarbene Linien das B_c[B_c]-Isomer. Die Bedeutung der verschiedenen Einheiten geht aus Gleichung (7.6) hervor, siehe insbesondere Tabelle 7.3 für die Dauer von t' in ps.

mit der Periode $t_{\text{Rek}} = t' = 1/2\mathfrak{B}$, vergleiche Tabelle 7.3 für den Wert in ps. Für die A[A]-Spezies (grüne Linie) und B_a[B_a]-Spezies (gelbe Linie) lässt sich ein analoges Verhalten zu den entsprechenden Kernspinisomeren des Ethens beobachten: Zur Zeit $t \approx 1/4t'$ zeigt die B_a[B_a]-Spezies Ausrichtung, während die A[A]-Spezies Anti-Ausrichtung zeigt; zur Zeit $t \approx 3/4t'$ ist dieses Verhalten umgekehrt. Die B_b[B_b]-Spezies (braune Linie) und die B_c[B_c]-Spezies (orangefarbene Linie) hingegen verhalten sich anders als bei Ethen: (i) Sie können im Falle Propadiens nicht unterschieden werden; (ii) sie zeigen für Propadien lediglich bei $t \approx 1/2t'$ und $t \approx t'$ eine klare Ausrichtungs- beziehungsweise Anti-Ausrichtungsverhalten, nicht aber zu den Zeitpunkten einer Viertelrekurrenz. Das beschriebene Ausrichtungsverhalten des Propadiens lässt sich auch quantitativ begründen, siehe dazu Details 7.1. Für die A[A]- und B_a[B_a]-Spezies ähnelt es sehr dem Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere linearer Moleküle, das bereits von Fleischer und Mitarbeitern gemessen wurde.²³⁾ Das komplementäre Verhalten der Isomere A[A] und B_a[B_a] zeigte sich zuvor auch schon bei Ethen, wie der Vergleich der Bilder aus erster und zweiter Zeile von Abbildung 7.4 noch einmal bestätigt. Ein wichtiger Unterschied ist jedoch, dass es für Ethen keine exakten Rekurrenzzeiten mehr gibt. Der Grund hierfür ist, dass weder die Eigenfunktionen asymmetrischer Kreisel nach der Quantenzahl k_j klassifizierbar sind, noch dass k_j bei der Wechselwirkung mit dem Feld erhalten bleibt. Unterschiedlich ist bei beiden Molekülen auch das Verhalten der B_b[B_b]- und B_c[B_c]-Isomere. Sind sie bei Propadien bezüglich ihres Ausrichtungsverhaltens nicht zu unterscheiden, so zeigen sie bei Ethen zur Zeit $t \approx 1/4t'$ und $t \approx 3/4t'$ ein ähnlich komplementäres Verhalten wie die Spezies A[A] und B_a[B_a], wenn auch nicht so ausgeprägt. Das ist einsichtig: Die Ununterscheidbarkeit der Ausrichtungssignale der Spezies B_b[B_b] beziehungsweise B_c[B_c] ist im Falle des Propadiens auf den Erhalt der Quantenzahl k_j zurückzuführen. Da diese jedoch für einen asymmetrischen Kreisel nicht erhalten bleibt, ist das Ausrichtungssignal für die B_b[B_b]- und B_c[B_c]-Isomere verschieden.

Das Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere des vierfach deuterierten Ethens und des Tetrafluorethens ist in Abbildung 7.4, dritte beziehungsweise letzte Zeile, zu sehen (vergleiche Tabelle 7.3 für die Dauer von t' in ps). Das komplementäre Verhalten der A[A] und B_a[B_a]-Spezies beziehungsweise der B_b[B_b]- und B_c[B_c]-Spezies, wie es sich bei den Kernspinisomeren des Ethens zeigte, ist auch für diese Moleküle zu erkennen. Je mehr sich der Asymmetriegrad jedoch dem Wert $\kappa = 0$ annähert, desto deutlicher ist der Verlust der Rekurrenzstruktur der Ausrichtungsfaktoren. Für Tetrafluorethen, dem Molekül der hier untersuchten Reihe, dessen Asymmetriefaktor der Null am nächsten ist, lässt sich besagtes komplementäres Verhalten nur noch für $t \approx 1/4t'$ beobachten; für spätere Zeitpunkte ist kaum mehr eine Rekurrenzstruktur ersichtlich. Interessant ist insbesondere, dass der Unterschied zwischen der A[A]- und B_a[B_a]-Spezies zum Zeitpunkt $t \approx 1/4t'$ für $\kappa \rightarrow 0$ abnimmt, während der Unterschied zwischen der B_b[B_b]- und B_c[B_c]-Spezies zunimmt. Zumindest für das zweite Paar steht diese Beobachtung im Einklang mit der Analyse der Rotationsenergien aus Paragraph 1 dieses Abschnitts: Mit steigender Asymmetrie nimmt der Unterschied zwischen den Isomeren mit ähnlichen Rotationsenergien zu.

Als weiterer Effekt lässt sich die unterschiedliche relative Dauer des »klassischen« Verhaltens der einzelnen Kernspinisomere unmittelbar nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls feststellen: Wie in Paragraph 2 dieses Abschnitts für Ethen beschrieben, verhalten sich alle Kernspinisomere direkt nach der Wechselwirkung gleich. Es zeigt sich, dass unterschiedliche Asymmetriefaktoren auch dieses Verhalten beeinflussen: Je näher κ sich der 0 nähert, desto länger zeigt sich das identische Ausrichtungsverhalten aller Kernspinisomere. Auf der ande-

22) Siehe dazu Ramakrishna/Seideman (2005).

23) Vergleiche dazu die Arbeit Fleischer/Averbukh/Prior (2007).

Details 7.1

Einige Aspekte zur quantitativen Erklärung des Ausrichtungsfaktors Propadiens, zu sehen links oben in Abbildung 7.4. Die hier verwendeten Konzepte des »permanenten« und »kohärenten« Anteils des Ausrichtungsfaktors gehen auf Ramakrishna und Seideman zurück. ²²⁾

Für einen symmetrischen Kreisell bleibt die Quantenzahl $k_J = k_{J_0}$ während der Wechselwirkung mit einem (linear polarisiertem) Laserpuls erhalten. Dies erlaubt es, die Wellenfunktion nach der Wechselwirkung zu schreiben als

$$\Psi^{\Gamma\text{Rot}}(t) = \sum_J c_{J,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{J,0}^{\Gamma\text{Rot}} t\right) \Phi_{J,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \quad (7.9a)$$

für $k_{J_0} = 0$ und als

$$\Psi^{\Gamma\text{Rot}}(t) = \sum_J c_{J,k_{J_0},m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{J,k_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} t\right) \Phi_{J,k_{J_0},m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \quad (7.9b)$$

für $k_{J_0} \neq 0$. Wie sich bei genauer Betrachtung von Abbildung 7.4, erste Zeile, erkennen lässt, oszilliert der Ausrichtungsfaktor von Propadien um einen konstanten, aber von $1/3$ verschiedenen Wert. Dieser konstante Term wird auch »permanenten Anteil zur Ausrichtung« genannt. Der verbleibende, zeitabhängige Teil wird dagegen als »kohärenter Anteil zur Ausrichtung« bezeichnet. Das Ausrichtungssignal lässt sich somit schreiben als, vergleiche Ramakrishna/Seideman (2005),

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot}}(t) = \langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},0} + \langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},\text{koh}}(t). \quad (7.10)$$

Für $k_{J_0} = 0$ lassen sich beide Terme analytisch angeben:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},0} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \sum_J |c_{J,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}}|^2 \cdot (-1)^{m_{J_0}} (2J+1) \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_{J_0} & 0 & m_{J_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.11)$$

und

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},\text{koh}}(t) = \frac{4}{3} \text{Re} \left\{ \sum_J \left(c_{J+2,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \right)^* c_{J,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}} \cdot (-1)^{m_{J_0}} \sqrt{(2J+1)(2J+3)} \begin{pmatrix} J+2 & 2 & J \\ -m_{J_0} & 0 & m_{J_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J+2 & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \exp\left(-i \frac{\mathfrak{B}}{\hbar} 2(2J-3)t\right) \right\}. \quad (7.12)$$

Wie sich erkennen lässt, ist der kohärente Term, Gleichung (7.12), exakt periodisch in der Rekurrenzzeit $t_{\text{Rek}} = t' = \pi\hbar/\mathfrak{B}$ und ändert sich bei einer Verschiebung um die Dauer einer halben Rekurrenzzeit gemäß

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},\text{koh}}\left(t + \frac{t_{\text{Rek}}}{2}\right) = -\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},\text{koh}}(t). \quad (7.13)$$

Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.4, erste Zeile, für alle Kernspinisomere Propadien zu beobachten: Bei einer Verschiebung der Zeitachse um $t + t_{\text{Rek}}/2$ wechselt der Ausrichtungsfaktor eines jeden Kernspinisomers symmetrisch zum permanenten Anteil des Ausrichtungsfaktors $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},0}$ das Vorzeichen. Dass die hier skizzierte quantitative Erklärung auch für den thermisch gemittelten Ausrichtungsfaktor gelingt, ist darauf zurückzuführen, dass für die hier untersuchten Anfangstemperaturen im Wesentlichen nur die energetisch niedrigsten Rotationszustände besetzt sind. Mit Hilfe von Gleichung (7.12) lässt sich auch das komplementäre Verhalten der A[A]- und B_a[B_a]-Spezies des Propadiens erklären, ebenfalls zu sehen in Abbildung 7.4, erste Zeile: Für die Zeitpunkte $t \approx 1/4t'$ und $t \approx 3/4t'$ gilt

$$\exp\left(-i \frac{\mathfrak{B}}{\hbar} 2(2J-3)t\right) = \exp(i\pi J) = (-1)^J. \quad (7.14)$$

Dieser Faktor stellt in Gleichung (7.12) sicher, dass Zustände mit geradem J und ungeradem J jeweils Anteile mit unterschiedlichem Vorzeichen zum Ausrichtungsfaktor beitragen. Zeigt zum Beispiel das Isomer mit allen Rotationszuständen zu geradem J (das A[A]-Isomer) Ausrichtung, zeigt das Isomer mit allen Rotationszuständen zu ungeradem J (das B_a[B_a]-Isomer) Anti-Ausrichtung und umgekehrt. Auch für $k_{J_0} \neq 0$ zeigen Zustände zu geradem und ungeradem J ein komplementäres Ausrichtungsverhalten zur Zeit $t \approx 1/4t'$, $3/4t'$. Für diesen Fall jedoch gehören zu jedem Kernspinisomer Rotationszustände mit geradem und ungeradem J . Wie sich numerisch bestätigen lässt, hat dies zur Folge, dass sich der kohärente Anteil der Ausrichtung und der kohärente Anteil der Anti-Ausrichtung aufheben, und der Ausrichtungsfaktor sich auf den Term $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},0}$ mit

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma\text{Rot},0} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \sum_J |c_{J,0,m_{J_0}}^{\Gamma\text{Rot}}|^2 \cdot (-1)^{m_{J_0}} (2J+1) \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_{J_0} & 0 & m_{J_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -k_{J_0} & 0 & k_{J_0} \end{pmatrix} \quad (7.15)$$

reduziert. Dies liefert auch eine Erklärung, warum die B_b[B_b]/B_c[B_c]-Isomere zu diesen Zeitpunkten keinen kohärenten Anteil und damit kein klares Ausrichtungs- beziehungsweise Anti-Ausrichtungsverhalten aufweisen, siehe orangefarbene Linie in Abbildung 7.4, erste Zeile.

ren Seite nimmt der Grad der »klassischen« Ausrichtung mit höherer Asymmetrie ab. Da für diese Arbeit hauptsächlich die Unterschiede zwischen einzelnen Kernspinisomeren von Interesse sind, wurde dieses Verhalten nicht näher untersucht.

Nach dieser eher qualitativen Diskussion sollen zum Abschluss dieses Abschnitts die Unterschiede zwischen den Molekülen Propadien und Ethen quantitativ diskutiert werden. Dazu wird die zeitabhängige Funktion

$$D_{aZ}(\Gamma_1^{\text{Rot}}, \Gamma_2^{\text{Rot}}) = \text{abs} \left(\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle_{\Gamma_1^{\text{Rot}}} - \langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle_{\Gamma_2^{\text{Rot}}} \right) \quad (7.16)$$

eingeführt, wobei Γ_i^{Rot} , $i = 1, 2$ die Rotationssymmetrien für jeweils die beiden Paare ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = A$, $\Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a$) (grün und gelb in Abbildung 7.4) und ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b$, $\Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c$) (braun und orange in Abbildung 7.4) bezeichnen. Diese Funktion erfasst den Betrag der Unterschiede der Ausrichtungssignale beider Spezies, kann jedoch nicht dazu verwendet werden, um auf eine Ausrichtung, respektive Anti-Ausrichtung zu schließen. Sie ist für Propadien und für Ethen in Abbildung 7.5 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, ist die Funktion $D_{aZ}(A, B_a)$ für Propadien (blaue Linie in oberem Bild von Abbildung 7.5) periodisch in t' ; ist sie maximal nahe einer Viertelrekurrenz; zu einer halben beziehungsweise vollen Rekurrenz ist die Funktion $D_{aZ}(A, B_a)$ nahezu Null. Auch für Ethen wird $D_{aZ}(A, B_a)$ bei $t \approx 1/4t'$, $t \approx 3/4t'$ maximal und verschwindet nahe den Zeitpunkten $t \approx 1/2t'$, $t \approx t'$ (schwarze Linie im oberen Bild in Abbildung 7.5). Im Vergleich zu Propadien jedoch sind die Maxima in $D_{aZ}(A, B_a)$ für Ethen weniger ausgeprägt. Hinzu kommt, dass für große t , das heißt für $t \approx 3/4t'$, $5/4t'$, $7/4t'$ die Maxima in $D_{aZ}(A, B_a)$ abnehmen. Statt einer »Viertelrekurrenz« treten dort zwei, weniger stark ausgeprägte Rephasierungen auf, deren Abstand sich mit fortlaufender Zeit vergrößert. Die Ursache hierfür ist, dass für einen asymmetrischen Kreisel die Arten der Rephasierungen von Wellenpaketen deutlich vielfältiger sind. So treten neben den bei Propadien beobachteten J -artigen Rekurrenzen eine Reihe anderer Rephasierungen auf, die andere Zeitskalen haben und zu komplizierten Überlagerungen führen.²⁴⁾ Die Vielfalt der Rephasierungen ist ebenfalls durch den Nicht-Erhalt der Quantenzahl k_a (beziehungsweise im Allgemeinen k_j) für einen asymmetrischen Kreisel bedingt. Als Folge der Überlagerung verschiedener Rephasierungen verbreitern und verschieben sich die J -artigen Rekurrenzen. Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen war auch, dass die Reduzierung der Maxima von $D_{aZ}(A, B_a)$ und ihre Verschiebung mit steigender Intensität I_{max} zunimmt. Die Ursache für diesen Befund ist, dass durch höhere Laserintensitäten Rotationszustände mit höherem J angeregt werden – für Zustände mit höherem J ist die Asymmetrieaufspaltung und damit die Mischung der symmetrischen Kreiselfunktionen mit verschiedenem k_a größer, vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3 und Abschnitt 2 dieses Kapitels.

Die Differenz $D_{aZ}(B_b, B_c)$ (blaue Linie im unteren Bild von Abbildung 7.5) ist für Propadien aufgrund der identischen Ausrichtungsfaktoren beider Spezies null, vergleiche auch Abbildung 7.4. Für Ethen gilt dies nicht: Die Funktion $D_{aZ}(B_b, B_c)$ (schwarze Linie im unteren Bild von Abbildung 7.5) ist hier grundsätzlich von null verschieden; sie wird maximal zu Zeiten nahe einer »Viertelrekurrenz«; zum Zeitpunkt halber und ganzer »Rekurrenzen« verschwindet sie nahezu. Auch hier zeigt sich, dass die Differenz zur Zeit $t \approx 1/4t'$ am ausgeprägtesten ist und für größere Zeiten abnimmt.

Im Folgenden soll nun systematisch untersucht werden, wie sich der Asymmetriegrad des Moleküls und die Pulsintensität auf den Grad der Ausrichtung und die Unterschiede zwischen den komplementären Kernspinisomeren der hier untersuchten Moleküle auswirken.

7.4 Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf das Ausrich-

²⁴⁾ Ausführlich werden die Arten von Rephasierungen in Felker (1992) diskutiert.

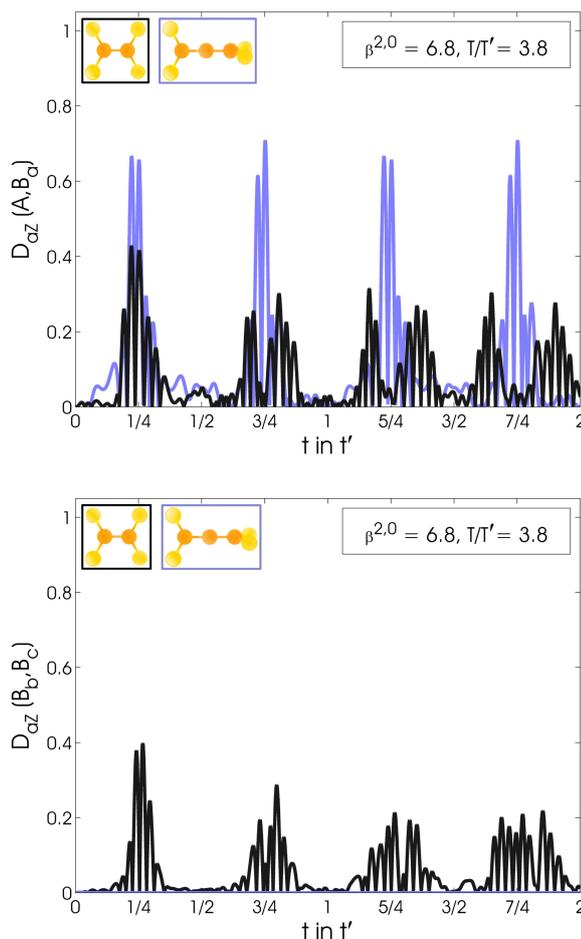


Abbildung 7.5

Graphische Darstellung von $D_{aZ}(\Gamma_1^{\text{Rot}}, \Gamma_2^{\text{Rot}})$ mit ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = A, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a$) (oberes Bild) und ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c$) (unteres Bild) für Ethen (schwarz) und Propadien (blau). Die Laserintensität und die Temperatur sind in skalierten Einheiten $\beta^{2,0} = 6,8$ und $T/T' = 3,8$.

tungsverhalten von Kernspinisomeren Um die Ergebnisse des letzten Abschnitts besser einordnen zu können und um daraus einige allgemeine Aussagen zum Ausrichtungsverhalten einzelner Kernspinisomere der hier untersuchten Moleküle abzuleiten, wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf den Ausrichtungsfaktor eines jeden Kernspinisomers der Moleküle Propadien ($\kappa = -1$), Ethen ($\kappa = -0,917$), vollständig deuteriertes Ethen ($\kappa = -0,821$) und Tetrafluorethen ($\kappa = -0,313$) untersucht.

§1: Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf den maximalen Grad der Ausrichtung Auf der rechten Seite von Abbildung 7.6 ist der maximale Grad der Ausrichtung $\max[\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}]$ für jedes Kernspinisomer der Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von oben nach unten) als Funktion der Laserintensität I_{max} gezeigt. Zur Bestimmung der dort zu sehenden Kurven wurden die Ausrichtungsfaktoren aller Kernspinisomere und des statistischen Mittels für verschiedene Intensitäten I_{max} als Funktion der Zeit berechnet. Anschließend wurde das Maximum des jeweiligen Ausrichtungsfaktors und der zu diesem Maximum gehörende Zeitpunkt bestimmt. Um die verschiedenen Moleküle direkt miteinander vergleichen zu können, wurde für jedes Molekül die skalierte Temperatur $T/T' = 3,8$ gewählt. Propagiert wurde $\Psi(t)$ stets für die Dauer von $t = 0$ bis $t = t'$, siehe Tabelle 7.3 für die Bedeutung von t' für jedes der hier untersuchten Moleküle. Die Dauer der Propagation wurde auf Zeiten bis t' begrenzt, weil, wie im letzten Abschnitt beschrieben, das Ausrichtungssignal von Propadien periodisch in t' ist, das heißt, innerhalb einer Periode ist auch der Maximalwert von $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}$ enthalten; für alle asymmetrischen Kreisel nimmt

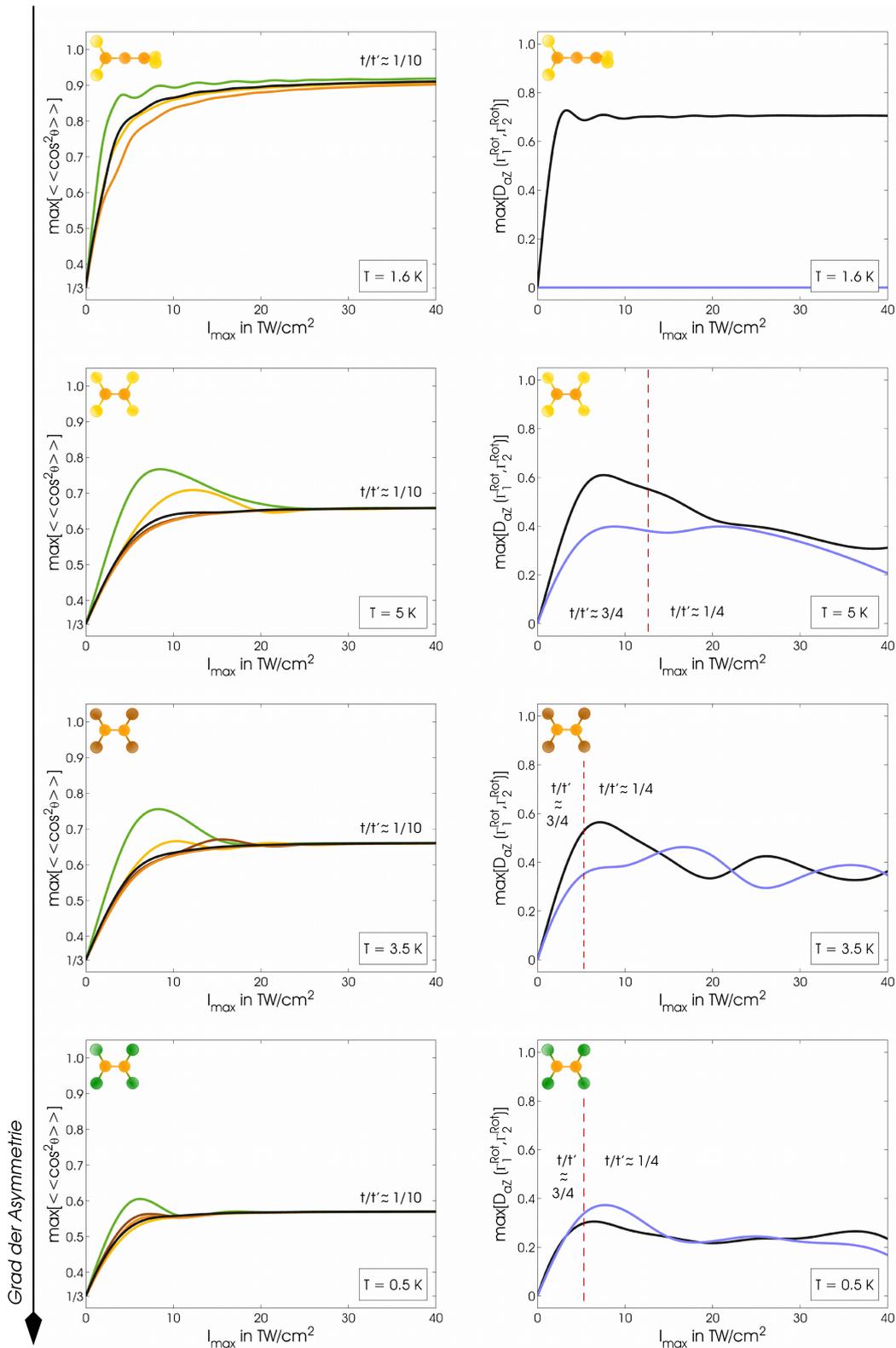


Abbildung 7.6

Vergleich der maximalen Ausrichtung $\max[\langle \cos^2 \theta \rangle]$ (links) und der maximalen Differenz $\max[D_{az}(\Gamma_1^{\text{Rot}}, \Gamma_2^{\text{Rot}})]$ der Ausrichtungsfaktoren (rechts) für $\Gamma_1^{\text{Rot}} = A[A]$, $\Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a[B_a]$ (schwarze Linie) und $\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b[B_b]$, $\Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c[B_c]$ (blaue Linie) jeweils als Funktion der maximalen Intensität des Laserpulses I_{\max} ; gezeigt ist beides für Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von oben nach unten). In den linken Abbildungen entspricht die Farbkodierung für die Kernspinisomere der aus Abbildung 7.1: grüne Linien repräsentieren das A[A]-Isomer, gelbe Linien das $B_a[B_a]$ -Isomer, braune Linien das $B_b[B_b]$ -Isomer, orangefarbene Linien das $B_c[B_c]$ -Isomer; die schwarze Linie gehört zum statistischen Gemisch. Die effektive Temperatur ist für alle Moleküle $T/T' = 3, 8$.

der Grad der Ausrichtung für Zeiten $t > t'$ stark ab, siehe insbesondere Abbildung 7.5 und die Diskussion des vorletzten Absatzes des vorangegangenen Abschnitts.

Wie in der ersten Zeile, linkes Bild in Abbildung 7.6 zu sehen ist, lässt sich Propadien am effizientesten ausrichten. Der maximale Grad der Ausrichtung beträgt für alle Kernspinspezies des Propadiens und deren statistisches Mittel (schwarze Linie) ungefähr 0,9, mit geringfügigen Unterschieden zwischen den A[A] (grüne Linie), B_a[B_a] (gelbe Linie) und B_b[B_b]/B_c[B_c]-Isomeren (orangefarbene Linie) sowie dem statistischen Mittel. So lässt sich das A[A]-Isomer am besten und die B_b[B_b]/B_c[B_c]-Isomere am schlechtesten ausrichten. Es zeigt sich auch, dass sich für die A[A]-Spezies der bestmögliche Grad an Ausrichtung, das heißt das Maximum der jeweiligen Kurven in Abbildung 7.6, linke Spalte, erste Zeile, mit niedrigeren Feldstärken erzielen lässt, als für die übrigen Isomere beziehungsweise für das statistische Gemisch. Ab einer Intensität von ungefähr $I_{\max} = 10 - 15 \text{ TW/cm}^2$ wird der Grad der Ausrichtung für keines der Isomere mehr erhöht und konvergiert gegen 0,9. Im Grenzfall hoher Feldstärken wird dieser Wert bereits zum Zeitpunkt $t \approx 1/10t'$ erreicht. Unter Berücksichtigung der Diskussion aus Paragraph 2 des letzten Abschnitts wird klar, dass dies der Zeitskala der klassischen Ausrichtung entspricht. So erklärt sich auch, warum sich für die verschiedenen Kernspinisomere kein Unterschied mehr feststellen lässt: Auf dieser Zeitskala verhalten sich alle Kernspinisomere gleich. Der Kurvenverlauf ist für drei Isomere und das statistische Gemisch monoton wachsend; eine Ausnahme bildet das A[A]-Isomer, dessen maximaler Ausrichtungsfaktor in einer nicht-monotonen Weise von der maximalen Feldstärke des Laserpulses abhängt. Unterschiede zeigen die verschiedenen Kernspinisomere auch bezüglich des Zeitpunkts, an dem der bestmögliche Grad der Ausrichtung auftritt: Für das A[A]-Isomer ist dies zur Zeit $t \approx 1/2t'$ (auch zu sehen in Abbildung 7.4, erste Zeile); für die übrigen Isomere wird der entsprechende Wert direkt nach der Wechselwirkung erreicht. Ein analoger Effekt wurde bereits früher für lineare Moleküle entdeckt.²⁵⁾

Für Ethen ist der maximale Grad der Ausrichtung als Funktion der maximalen Feldstärke I_{\max} in der zweiten Zeile, im linken Bild von Abbildung 7.6 zu sehen. Zunächst lässt sich feststellen, dass sowohl der maximale Ausrichtungsgrad des statistischen Gemischs als auch der maximale Ausrichtungsgrad der einzelnen Kernspinisomere gegenüber Propadien geringer ausfällt. Für die statistische Mischung aller Kernspinisomere ist $\max[\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}(I_{\max})]$ eine monoton wachsende Funktion; sie konvergiert mit steigender Intensität gegen den Wert 0,66. Der maximale Grad der Ausrichtung tritt bei Ethen für das statistische Gemisch ebenfalls bereits zum Zeitpunkt $t \approx 1/10t'$ auf, das heißt auf der Zeitskala der klassischen Ausrichtung. Für einige Kernspinisomere, namentlich das A[A]-Isomer (grüne Linie) und das B_a[B_a]-Isomer (gelbe Linie), zeigt sich auch hier ein anderer Zusammenhang: Der maximale Grad der Ausrichtung für diese Spezies ist wesentlich größer (0,76 für das A[A]-Isomer und 0,7 für das B_a[B_a]-Isomer) als für die statistische Mischung. Darüber hinaus wird der maximale Grad der Ausrichtung der beiden Spezies bereits bei moderaten Feldintensitäten erreicht, das heißt bei $I_{\max} \approx 8 \text{ TW/cm}^2$ für das A[A]-Isomer und bei $I_{\max} \approx 10 \text{ TW/cm}^2$ für das B_a[B_a]-Isomer. Dieses auch schon beim A[A]-Isomer des Propadiens beobachtete nicht-monotone Verhalten ist bei Ethen wesentlich deutlicher ausgeprägt. Wie oben wird der maximale Grad der Ausrichtung für diese Isomere bei diesen Intensitäten nicht wie beim statistischen Gemisch bei $t \approx 1/10t'$ erreicht, sondern erst bei $t \approx 1/2t'$. Für hohe Intensitäten jedoch konvergiert der maximale Grad der Ausrichtung für die Isomere A[A] und B_a[B_a] gegen den Wert für die statistische Mischung und wird dann ebenfalls bereits zum Zeitpunkt $t \approx 1/10t'$ erreicht. In Abschnitt 3, Paragraph 3 dieses Kapitels wurde diskutiert, dass die Rotationsdynamik der A[A]- und B_a[B_a]-Spezies eines prolats symmetrischen beziehungsweise eines prolartartigen asymmetrischen

25) Dies wird besprochen in Leibscher/Averbukh/Rabitz (2004).

Kreisels ähnlich der Dynamik der Kernspinisomere linearer Moleküle ist – hier beobachtet man nun den gleichen Effekt: Dass der bestmögliche Grad der Ausrichtung für diese Isomere bei moderaten Feldstärken und zum Zeitpunkt $t \approx 1/2t'$ erreicht wird, entspricht ebenfalls dem Verhalten der Kernspinisomere linearer Moleküle.²⁶⁾ Für die Isomere $B_b[B_b]$ und $B_c[B_c]$ hingegen ist die Abhängigkeit des maximalen Ausrichtungsgrads von der Intensität ähnlich jener der statistischen Mischung.

Vergleicht man den maximalen Grad der Ausrichtung für Ethen mit dem maximalen Grad der Ausrichtung der anderen beiden hier untersuchten asymmetrischen Kreisel, vollständig deuteriertes Ethen (dritte Zeile, linkes Bild in Abbildung 7.6) und Tetrafluorethen (letzte Zeile, linkes Bild in Abbildung 7.6), so stellt man fest, dass der maximale Grad der Ausrichtung desto geringer ausfällt, je stärker sich der Asymmetriefaktor der Null annähert. Für die statistische Mischung (schwarze Kurve) fällt dieser Wert nur leicht ab (0,65 für vierfach deuteriertes Ethen, 0,57 für Tetrafluorethen). Insbesondere für das A[A]-Isomer wird jedoch der maximale Grad der Ausrichtung bei moderaten Intensitäten, das heißt: $I_{\max} \approx 8 \text{ TW/cm}^2$, beträchtlich reduziert, wenn die Asymmetrie des Moleküls steigt – obwohl das nicht-monotone Verhalten von $\max[\langle \cos^2 \theta \rangle]_{\Gamma^{\text{Rot}}}(I_{\max})$ bestehen bleibt und auch hier im Grenzfall hoher Feldstärken der maximale Grad der Ausrichtung aller Isomere mit dem des statistischen Gemisches zusammenfällt. Dennoch: Vor allem für Tetrafluorethen lässt sich kaum noch eine Ähnlichkeit zwischen dem Ausrichtungsverhalten des A[A]-Isomers und dem Ausrichtungsverhalten des entsprechenden Isomers eines symmetrischen Kreisels feststellen. Besonders klar wird dies, betrachtet man die Ausrichtungsfaktoren $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}$ für $I_{\max} \approx 8 \text{ TW/cm}^2$, siehe Abbildung 7.4 dritte Zeile für vierfach deuteriertes Ethen und letzte Zeile für Tetrafluorethen. Dort sieht man zum Beispiel für Tetrafluorethen, dass von den klaren Rekurrenzen, wie sie bei Propadien (erste Zeile, linkes Bild in Abbildung 7.4) zu beobachten sind, nur wenig übrig bleibt; die J-artigen Rekurrenzen sind deutlich überlagert von anderen Typen der Rephasierung. Sie führen zu dem Verlust des stark ausgeprägten Ausrichtungs- beziehungsweise Anti-Ausrichtungsverhaltens und dementsprechend auch zu der Abnahme des maximal erreichbaren Grads der Ausrichtung.

Neben dem maximalen Grad der Ausrichtung sind vor allem die Unterschiede zwischen den einzelnen Kernspinisomeren interessant. Im nächsten Paragraphen wird untersucht, welchen Einfluss der Asymmetriegrad des jeweiligen Moleküles und die maximale Pulsintensität auf diese Unterschiede haben.

§2: Zum Einfluss der Laserintensität und des Asymmetriegrades auf die maximalen Unterschiede im Ausrichtungsverhalten verschiedener Kernspinisomere Eine Erkenntnis des letzten Abschnittes ist, dass die Paare energetisch ähnlicher Kernspinisomere zu Zeiten einer »Viertelrekurrenz« ein komplementäres Ausrichtungsverhalten zueinander aufweisen; zeigt das eine Isomer zu diesem Zeitpunkt Ausrichtung, zeigt das andere Anti-Ausrichtung. Es ist daher sinnvoll zu untersuchen, wie sich der maximale Unterschied komplementärer Isomerenpaare mit variierender Laserintensität ändert. Quantitativ kann dieser Unterschied durch die Funktion

$$\max [D_{aZ}(\Gamma_1^{\text{Rot}}, \Gamma_2^{\text{Rot}})](I_{\max}) \quad (7.17)$$

erfasst werden; ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = A, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a$) oder ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c$); die Funktion D_{aZ} ist in Gleichung (7.16) definiert. Die Funktion aus Gleichung (7.17) ist für die Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen von oben nach unten auf der rechten Seite von Abbildung 7.6 gezeigt; das Paar ($\Gamma_1^{\text{Rot}} = A, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a$) wird durch eine schwarze

26) Siehe Fleischer/Averbukh/Prior (2007).

Linie repräsentiert, das Paar ($I_1^{\text{Rot}} = B_b$, $I_2^{\text{Rot}} = B_c$) durch eine blaue Linie.

Für Propadien (erste Zeile, rechtes Bild in Abbildung 7.6) ist nur die Differenz des ersten Paares interessant; $\max[D_{aZ}(B_b, B_c)]$ ist für alle Intensitäten identisch zu null. Für das erste Paar zeigt sich ein ähnlicher Zusammenhang wie für den maximalen Ausrichtungsfaktor: Der Unterschied zwischen beiden Spezies ist für Feldintensitäten von $I_{\text{max}} = 5 \text{ TW/cm}^2$ am größten und nähert sich dann dem Wert 0,7.

Für die asymmetrischen Kreisel sind diese Kurven schon vielfältiger: Es zeigt sich, dass für Ethen (zweite Zeile, rechtes Bild in Abbildung 7.6) der größte Unterschied für beide Paare bei $I_{\text{max}} \approx 8 \text{ TW/cm}^2$ erreicht wird. Der Unterschied im Ausrichtungsfaktor ist für das Paar (A, B_a) stets größer als für das Paar (B_b, B_c). Bemerkenswert ist auch, dass der Zeitpunkt, zu dem die Unterschiede in den Ausrichtungsfaktoren der Spezies maximal werden, für höhere Intensitäten zu kleineren Zeiten verschoben wird, das heißt von $t \approx 3/4t'$ zu $t \approx 1/4t'$. Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls mit der Anregung von Rotationszuständen zu höherem J bei höheren Intensitäten begründen: Sie gibt Anlass zur Ausbildung anderer Rephasierungen neben den J -artigen Rekurrenzen und führt somit zu einer Reduzierung des stark ausgeprägten und zueinander komplementären Ausrichtungs- / Anti-Ausrichtungsverhaltens der hier untersuchten Isomerenpaare zu den Zeitpunkten $t \approx 1/4t'$ beziehungsweise $t \approx 3/4t'$. Diese Erklärung macht sowohl plausibel, warum die maximalen Unterschiede mit steigender Pulsintensität abnehmen, als auch warum sich der Zeitpunkt der maximalen Unterschiede bei höheren Pulsintensitäten zu kleineren Zeiten verschiebt, vergleiche dazu auch die Diskussion in Abschnitt 3, Paragraph 3.

Für vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen unterscheiden sich die Ergebnisse von den bisherigen: Obwohl der größte Unterschied für beide Isomerenpaare wieder bei moderaten Pulsintensitäten erreicht wird ($I_{\text{max}} \approx 8 - 9 \text{ TW/cm}^2$), ist der Zeitpunkt, zu dem diese maximalen Unterschiede auftreten, bereits bei kleineren Intensitäten zu $t \approx 1/4t'$ verschoben. Darüber hinaus zeigt sich für Tetrafluorethen, dass dort der Unterschied für das Speziespaar (B_b, B_c) stets größer ist als für das Paar (A, B_a). Eine interessante Randnotiz ist, dass der maximale Wert von $\max[D_{aZ}]$ für das Paar (B_b, B_c) bei allen drei asymmetrischen Kreiseln relativ konstant ist; nur die maximalen Werte für das Paar (A, B_a) reduzieren sich mit steigender Asymmetrie. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass sich die in Abschnitt 2 dieses Kapitels geführte Diskussion in Hinblick auf die Rotationsenergien der verschiedenen Kernspinisomere als zu naiv erweist: Ein zunehmender Unterschied zwischen den Rotationsenergien der verschiedenen Kernspinisomere – sei es durch die Anregung von Rotationszuständen zu höherem J oder durch einen höheren Grad der Asymmetrie des Moleküls – ist kein Garant dafür, dass sich die Kernspinisomere deutlicher in ihrer Rotationsdynamik unterscheiden.

Unter welchen Bedingungen sich Kernspinisomere in ihrem Ausrichtungsverhalten unterscheiden, ist insbesondere dann interessant, wenn man die Isomere voneinander trennen möchte. Welche Konsequenzen sich aus den bisherigen Ergebnissen für eventuelle experimentelle Umsetzungen ergeben, soll im folgenden Paragraphen diskutiert werden.

§3: Einige Konsequenzen für experimentelle Untersuchungen Aus den Ergebnissen der letzten Paragraphen lassen sich einige wichtige Erkenntnisse für die Durchführung experimenteller Untersuchungen zur Trennung der Kernspinisomere der hier besprochenen Moleküle ableiten. Für eine solche Trennung ist vor allem interessant, bei welchen maximalen Laserintensitäten I_{max} die Unterschiede zwischen den komplementären Isomerenpaaren besonders groß sind. Wie sich zeigte, ist dies vor allem für moderate Pulsstärken der Fall; für große Feldstärken nehmen die Unterschiede ab. Für eine experimentell aussichtsreiche Umsetzung einer Trennung der Kernspinisomere empfiehlt sich somit der Einsatz von Laserfeldern mittlerer Feldstärke, das heißt: $I_{\text{max}} = 5 - 10 \text{ TW/cm}^2$ bei einer Halbwertsbreite von $t_{1/2} = 100 \text{ fs}$.

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Zeitpunkte, zu denen die Unterschiede besonders groß sind: Für Moleküle mit geringerer Asymmetrie, hier: Ethen, ist dies zum Zeitpunkt $t \approx 3/4t'$; für die Moleküle, deren Asymmetriegrad näher der Null ist, hier: vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen, liegt der Zeitpunkt der größten Unterschiede zwischen zueinander komplementären Kernspinisomeren bei $t \approx 1/4t'$.

Ein weiterer bestimmender Faktor, der für die Trennung der Kernspinisomere wichtig ist und dessen Einfluss sich indirekt aus den Ergebnissen dieses Kapitels ableiten lässt, ist die Temperatur. Es wurde beobachtet, dass mit steigender Pulsintensität die Unterschiede zwischen komplementären Kernspinisomeren abnehmen. Als Grund für diese Beobachtung wurde die zunehmende Asymmetrieaufspaltung der Rotationsniveaus identifiziert: Mit steigender Intensität werden Rotationszustände zu höherem J angeregt, für die die Asymmetrieaufspaltung im Vergleich zu Rotationszuständen zu niedrigem J zunimmt, vergleiche dazu auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 3. Das hat zur Folge, dass die J -artigen Rekurrenzstrukturen an Prägnanz verlieren und durch andere Rekurrenzmuster überlagert werden. Wird vor der Wechselwirkung eine höhere Temperatur gewählt, so lässt sich ein ähnlicher Effekt beobachten: Die höhere Ausgangstemperatur bewirkt, dass zur Zeit t_0 der Besetzungsgrad von Rotationszuständen zu höherem J zunimmt, und nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls die Beiträge von Rotationszuständen mit größtem J zum Aussichtsfaktor steigen – mit ähnlichen Konsequenzen wie im Falle höherer Pulsstärken. Dieser kontraproduktive Einfluss der Anfangstemperatur auf das Ausrichtungsverhalten von Molekülen wurde bereits beschrieben; man sagt auch, das Ausrichtungssignal »verwäscht«. ²⁷⁾

Die Unterschiede zwischen den komplementären Isomerenpaaren zu nutzen, ist nur eine mögliche Strategie zur Trennung von verschiedenen Kernspinisomeren. Denkbar wäre es auch, eine andere Eigenschaft ihres Ausrichtungsverhaltens fruchtbar zu machen: Ergebnis der hier durchgeführten Untersuchung ist, dass der maximale Grad der Ausrichtung für verschiedene Kernspinisomere unterschiedlich ist. Insbesondere das Verhalten des A[A]-Isomers ist auffällig: Es lässt sich vor allem bei moderaten Pulsintensitäten deutlich besser ausrichten als die übrigen Kernspinisomere. Diese Sonderstellung nimmt das A[A]-Isomer bei jedem der hier untersuchten Moleküle ein. Ein Ziel zur Trennung des A[A]-Isomers von den übrigen Isomeren könnte somit sein, die Ausrichtung des A[A]-Isomers durch den Einsatz mehrerer Laserpulse zu verbessern, siehe dazu insbesondere die Diskussion in Kapitel 9. Fairerweise sollte man jedoch ein Argument nicht außer Acht lassen: So schön das Ausrichtungsverhalten des A[A]-Isomers auch ist, durch ein Senken der Temperatur eines Gases ist es stets möglich, den Anteil der A[A]-Spezies zu erhöhen. Das heißt, eine Probe mit einem großen Anteil dieser Spezies zu erhalten, ist verglichen mit den übrigen Spezies vergleichsweise einfach. Somit ist auch die Formel »je kälter die Probe, desto effizienter die Trennung« nur bedingt richtig: Je tiefer die Temperatur, desto höher ist der Anteil der A[A]-Spezies und desto kleiner der Anteil der übrigen Kernspinspezies.

Wie sich, aufbauend auf diesen Ergebnissen und Überlegungen, die Trennung von Kernspinisomeren experimentell realisieren lässt, und welche Folgeuntersuchungen aufbauend auf den Ergebnissen dieses Kapitels sinnvoll sind, wird in Kapitel 9 in Form eines Ausblicks ausführlich diskutiert.

7.5 Kernspinselktive Ausrichtung und Trennung von Isotopomeren

Neben der am Ende des letzten Paragraphens erwähnten Möglichkeit zur Trennung verschiedener Kernspinisomere eines Moleküls birgt die Kernspinselktivität im Ausrichtungsverhalten das Potential für noch weitere Anwendungen. So könnte sie beispielsweise eine alternative Möglichkeit zur Isotopomerentrennung eröffnen, so wie es für lineare Moleküle am Beispiel

27) Siehe dazu zum Beispiel Seideman/Hamilton (2005).

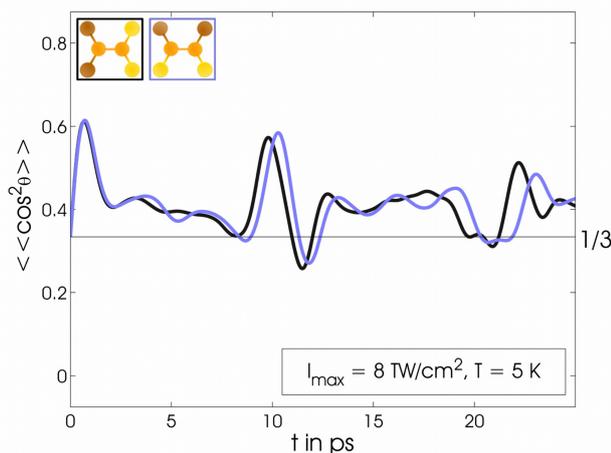


Abbildung 7.7

Statistisch gemittelte Ausrichtungsfaktoren des $[1,1-^2\text{H}_2]$ Ethens (schwarze Linie) und des $(Z)[1,2-^2\text{H}_2]$ Ethens (blaue Linie) für $T = 5 \text{ K}$.

des N_2 bereits von Fleischer und Mitarbeitern diskutiert wurde.²⁸⁾ Im Folgenden soll diese Idee anhand des Beispiels der zueinander isotopomeren Verbindungen des $[1,1-^2\text{H}_2]$ Ethens und des $(Z)[1,2-^2\text{H}_2]$ Ethens erläutert werden. Es werden dabei durchgehend SI-Einheiten und keine skalierten Einheiten verwendet – möchte man die Spezies mit Hilfe eines Experimentes voneinander trennen, sind die Parameter des Laserfeldes und die Anfangstemperatur für beide identisch.

Betrachtet man den statistisch gemittelten Ausrichtungsfaktor beider Verbindungen, zu sehen in Abbildung 7.7, so lassen sich die Isotopomere nur schwer voneinander unterscheiden. Das ist einsichtig, sofern man beachtet, dass beide Moleküle sehr ähnliche Rotationskonstanten und Dipolpolarisierbarkeiten aufweisen, siehe Tabelle 7.2. Das hat zur Folge, dass sowohl ihre Rotationspektren, siehe Tabelle 7.4, letzte Zeile, als auch ihre Wechselwirkung mit dem Laserpuls nahezu identisch sind. Anders verhält es sich jedoch für die einzelnen Kernspinisomere beider Verbindungen. Bestimmt man zunächst die Permutationsuntergruppen der MS-Gruppen, so erhält man für $[1,1-^2\text{H}_2]$ Ethen

$$C_2^{(a)} = \{(1), (12)(34)\} \quad (7.18a)$$

und für $(Z)[1,2-^2\text{H}_2]$ Ethen

$$C_2^{(b)} = \{(1), (13)(24)(56)\} . \quad (7.18b)$$

Die Charaktertafeln dieser Gruppen sind in der ersten Zeile von Tabelle 7.4 zu sehen. Benutzt man sie, um die Kernspinisomere beider Moleküle mit Hilfe des Verfahrens aus Kapitel 4, Abschnitt 2 zu bestimmen, so erhält man die Ergebnisse aus der zweiten Zeile von Tabelle 7.4. Wie dort zu erkennen ist, existieren beide Moleküle in Form von zwei Kernspinisomeren. Die zu diesen Isomeren gehörenden Rotationsenergien sind für $J = 0, 1, 2$ in der letzten Zeile von Tabelle 7.4 zu sehen und, wie für asymmetrische Kreisel üblich, mit J_{K_a, K_c} bezeichnet. Für $[1,1-^2\text{H}_2]$ Ethen (linke Abbildung) gehören alle Rotationszustände zu geradem K_a unabhängig von J zum ersten Isomer und alle Zustände mit ungeradem K_a zum zweiten Isomer. Für die Kernspinisomere des $(Z)[1,2-^2\text{H}_2]$ Ethens (rechte Abbildung) gelten jedoch andere Bedingungen: Für $K_a = 0$ können die zwei Kernspinisomere anhand gerader beziehungsweise ungerader Werte für J unterschieden werden; für $K_a \neq 0$ gehören beide Isomere zu Rotationszuständen mit geradem oder ungeradem J und K_a . Da die Rotationsenergien der

28) Vergleiche Fleischer/Averbukh/Prior (2007, 2008).

Tabelle 7.4

Links: Charaktertafel der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe (erste Zeile), symmetrieerlaubte Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ (zweite Zeile) und Rotationsspektrum (dritte Zeile) des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens. Rechts: Charaktertafel der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe (erste Zeile), symmetrieerlaubte Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ (zweite Zeile) und Rotationsspektrum (dritte Zeile) des (Z)- $[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens. Die äquivalenten Rotationen sind hier für die Typ I^r -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition) angegeben; \mathfrak{h}_K gibt die Ordnung jeder Klasse an. Die Gruppen $C_2^{(a)}(M)$ und $C_2^{(b)}(M)$ sind in Gleichung (7.18) definiert.

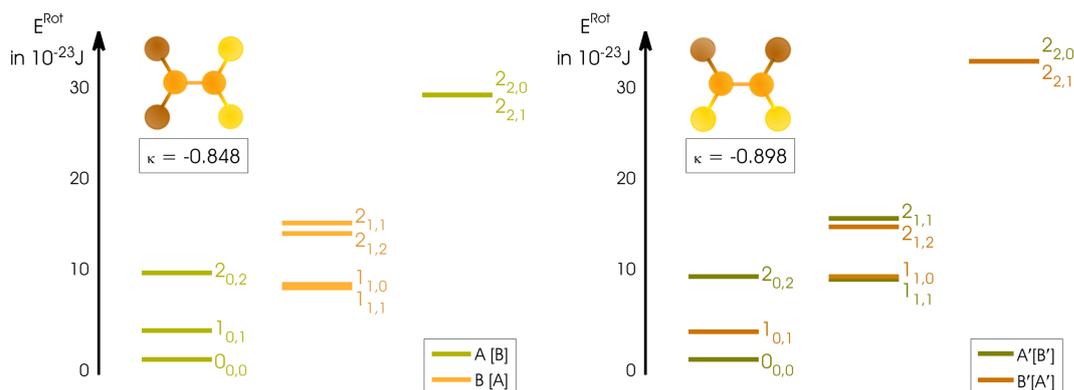
(a) Charaktertafeln der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe

$C_2^{(a)}(M)$	(1)	(12)(34)	$C_2^{(b)}(M)$	(1)	(13)(24)(56)
\mathfrak{h}_K	1	1	\mathfrak{h}_K	1	1
$\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$	R^0	R_a^π	$\hat{O}_{\text{Rot}}(I^r)$	R^0	R_b^π
A	1	1	A'	1	1
B	1	-1	B'	1	-1

(b) Symmetrieerlaubte Kombinationen $\Gamma^{\text{Rot}}[\Gamma^{\text{KS}}]$

Γ^{Rot}	Γ^{KS}	$g^{\text{St.G.}}$	Γ^{Rot}	Γ^{KS}	$g^{\text{St.G.}}$
A	B	15	A'	B'	15
B	A	21	B'	A'	21

(c) Rotationsspektren der Kernspinisomere



Kernspinisomere beider Moleküle also sehr unterschiedlich sind, ist zu erwarten, dass die Kernspinisomere sich hinsichtlich ihrer Rotationsdynamik stark voneinander unterscheiden.

Und in der Tat, betrachtet man die Ausrichtungsfaktoren der einzelnen Kernspinisomere aus Abbildung 7.8, so zeigen sich interessante Unterschiede: Zur Zeit $t \approx 5$ ps, das heißt zu dem Zeitpunkt, an dem der statistisch gemittelte Ausrichtungsfaktor aus Abbildung 7.7 impliziert, dass die Verteilung beider Isotopomere nahezu isotrop ist, zeigen die Kernspinisomere des (Z)- $[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens eine klare Ausrichtung beziehungsweise Anti-Ausrichtung, während die zwei Kernspinisomere des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens tatsächlich nahezu isotrop verteilt sind. Eine ähnliche Situation in vertauschten Rollen findet sich zur Zeit $t \approx 20$ ps: Zu diesem Zeitpunkt sind die beiden Kernspinisomere des (Z)- $[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens isotrop verteilt und die Kernspinisomere des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens zeigen eine Ausrichtung beziehungsweise Anti-Ausrichtung.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wäre es denkbar, einen zweiten Laserpuls einzusetzen, um die Ausrichtung eines Kernspinisomers, zum Beispiel der 1,2 substituierten Spezies, zu verstärken, analog zu der Verstärkung der Ausrichtung eines der Kernspinisomere des Wassers,

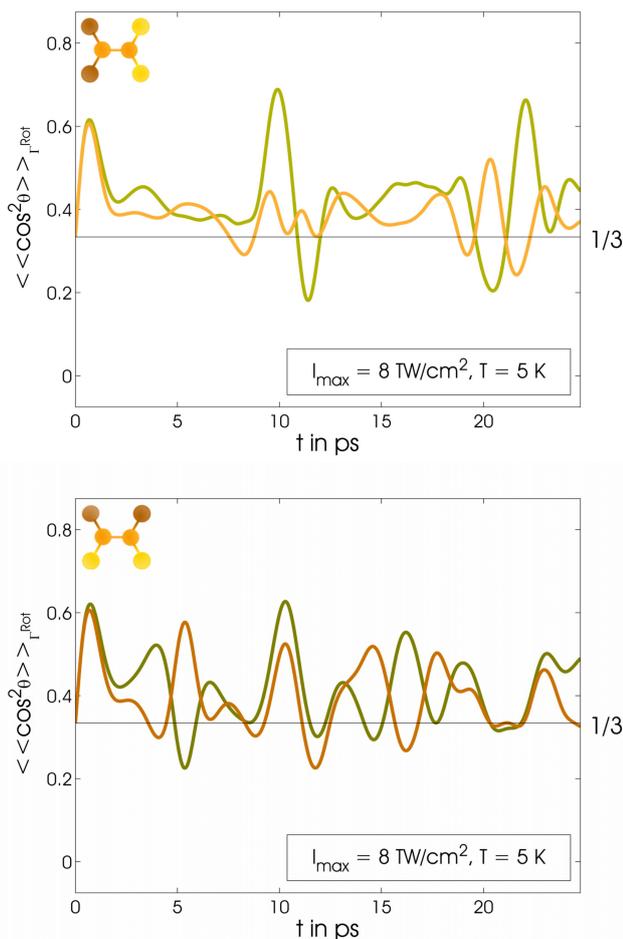


Abbildung 7.8

Ausrichtungsfaktoren der Kernspinisomere des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens (oberes Bild) und des $(Z)\text{-}[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens (unteres Bild). Zur Definition des Ausrichtungsfaktors vergleiche Abbildung 7.2. Die hier verwendeten Farbkodierungen für die einzelnen Kernspinisomere sind die gleichen wie in Abbildung 7.4: das A[B]-Isomer des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens wird durch olivfarbene Linien repräsentiert, das B[A]-Isomer durch orangefarbene Linien, das A'[B']-Isomer des $(Z)\text{-}[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens durch dunkelgrüne Linien, das B'[A'] durch Linien eines dunklen Orange.

vergleiche Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 2. Anschließend könnte ein zusätzliches statisches oder zeitabhängiges Feld verwendet werden, um somit das Kernspinisomer dieser Verbindung und somit auch die beiden Isotopomere voneinander zu trennen.²⁹⁾ Die Kernspinselektivität des Ausrichtungsfaktors bietet damit nicht nur die Möglichkeit, Kernspinisomere, sondern auch Isotopomere von Verbindungen voneinander zu trennen.

7.6 Zusammenfassung In diesem Abschnitt wurde das Ausrichtungsverhalten im nicht-adiabatischen Limit für starre Moleküle mit vier verschiedenen Kernspinisomeren untersucht. Als Beispiele dienten der symmetrische Kreisler Propadien sowie Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen als Vertreter asymmetrischer Kreisler mit unterschiedlichem Asymmetriegrad. Für die Kernspinisomere dieser Verbindungen wurden das jeweilige Rotationsspektrum berechnet und der Ausrichtungsfaktor als Funktion der Zeit simuliert. Als wichtige Ergebnisse dieser Simulationen sind zu nennen:

Jedes der vier Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen existiert in Form von vier Kernspinisomeren. Zeigen diese Kernspinisomere direkt nach der Wechselwirkung mit einem nicht-resonanten Laserpuls noch das gleiche Ausrichtungsverhalten, so treten insbesondere zu »Viertelrekurrenzen« deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren auf. Es zeigt sich, dass für zwei Kernspinisomere des Propadiens

29) Eine entsprechende Strategie schlugen schon Gershnel und Mitarbeiter vor, um Kernspinisomere von Molekülen zu trennen. Vergleiche dazu Gershnel/Averbukh (2008) und Kapitel 9.

der Ausrichtungsfaktor identisch ist; die übrigen beiden bilden ähnliche Charakteristika in ihrem Ausrichtungsverhalten aus, wie die zwei Kernspinisomere eines linearen Moleküls: zu einer Viertelrekurrenz zeigt eine der beiden Spezies Ausrichtung, während die andere Spezies Anti-Ausrichtung zu beobachten ist. Für die asymmetrischen Kreisel ist für alle Kernspinisomere das Ausrichtungsverhalten unterschiedlich. Interessant ist insbesondere, dass sich jene Kernspinisomere, die sich hinsichtlich ihrer Rotationsenergien gleichen, zu einer »Viertelrekurrenz« komplementär zueinander verhalten: zeigt das eine Isomer Ausrichtung, zeigt sein Komplement Anti-Ausrichtung und umgekehrt. Die genauen Ursachen für diesen Effekt wurden hier nicht studiert; sie aufzudecken, bleibt den Folgeuntersuchungen zu dieser Arbeit überlassen.

Im Anschluss an die Analyse des Ausrichtungsfaktors für jedes Kernspinisomer wurden der Einfluss der Intensität, den die eingesetzten Laserpulse und die Asymmetrie des jeweiligen Moleküls auf das Ausrichtungsverhalten haben, systematisch untersucht. Wichtige Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

Für die statistische Mischung von Kernspinisomeren wächst der maximale Grad der Ausrichtung für jedes Molekül monoton mit der Feldstärke und konvergiert im Grenzfall hoher Intensitäten gegen Werte zwischen 0,57 (Tetrafluorethen) und 0,9 (Propadien). Dieser Wert wird für jedes statistische Gemisch stets kurz nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls erzielt. Für die Kernspinisomere, zu denen die Rotationszustände mit $K_a = 0$ gehören, gilt dies nicht: Sie zeigen bei moderaten Feldstärken stets eine stärker ausgeprägte Ausrichtung als das statistische Gemisch. Auch wird dieser Grad an Ausrichtung nicht direkt nach der Wechselwirkung erzielt, sondern erst nach einer halben »Rekurrenzzeit«. Für höhere Intensitäten konvergiert der maximale Grad der Ausrichtung für jedes Isomer gegen den Wert für das statistische Gemisch. Für die Unterschiede zwischen komplementären Isomerenpaaren zeigt sich ein ähnlicher Befund: Sie sind maximal für moderate Feldstärken, das heißt für $I_{\max} = 5 - 10 \text{ TW/cm}^2$ bei $t_{1/2} = 100 \text{ fs}$. Für die Moleküle Propadien, Ethen und vierfach deuteriertes Ethen ist der Unterschied zwischen der $A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Spezies für diese Feldstärken deutlicher ausgeprägt als der Unterschied zwischen der $B_b[B_b]$ - und $B_c[B_c]$ -Spezies; nur für Tetrafluorethen ist der Unterschied zwischen der $B_b[B_b]$ - und $B_c[B_c]$ -Spezies größer als für die $A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Spezies. Daraus leitet sich insbesondere ab, dass sich Kernspinisomere experimentell vermutlich am besten mit Laserfeldern mittlerer Stärke (im obigen Sinne) trennen ließen. Der Einfluss des Asymmetriegrades des Moleküls auf das Ausrichtungsverhalten seiner Kernspinisomere ist grundsätzlich negativ: Sowohl der maximale Grad der Ausrichtung jedes Isomers als auch die Unterschiede zwischen zueinander komplementären Kernspinisomeren fallen ($A[A]$ - und $B_a[B_a]$ -Spezies) oder stagnieren ($B_b[B_b]$ - und $B_c[B_c]$ -Spezies) bei steigender Asymmetrie des Moleküls.

Zum Abschluss dieses Kapitels wurde die Möglichkeit erforscht, die Kernspinelektivität im Ausrichtungsverhalten von Molekülen zu nutzen, um zueinander isotopomere Verbindungen voneinander zu trennen. Wichtige Erkenntnisse sind hier:

Zweifach deuterierte, zueinander isotopomere Formen des Ethens zeigen ein sehr ähnliches Ausrichtungsverhalten, betrachtet man das statistische Gemisch beider Kernspinisomere von jedem Molekül. Es zeigt sich jedoch, dass sich die Kernspinisomere beider Isotopomere hinsichtlich ihres Ausrichtungsverhaltens deutlich voneinander unterscheiden: Zu einem Zeitpunkt, an dem die Kernspinisomere des einen Isotopomers isotrop verteilt sind, zeigen die Kernspinisomere des anderen Isotopomers eine klare Ausrichtung beziehungsweise Anti-Ausrichtung. Die Verwendung einer Sequenz von Laserpulsen zur selektiven Verstärkung dieses Verhaltens könnte ein erster Schritt zur Trennung von Isotopomeren sein, die

sich aufgrund ihrer sehr ähnlichen Rotationskonstanten auf anderem Wege nur schwer trennen ließen.

Die in diesem Kapitel auf ihr Ausrichtungsverhalten hin untersuchten Moleküle zählen alle zu den starren Molekülen. Wie sich die Kernspinisomere eines nicht-starren Moleküls nach Wechselwirkung mit einem kurzen Laserpuls verhalten und was daraus für deren Ausrichtung folgt, wird im folgenden Kapitel untersucht.

»Die Physik ist nicht deshalb mathematisch, weil wir so viel über die physikalische Welt wissen, sondern weil wir so wenig wissen: Wir können nur ihre mathematischen Eigenschaften entdecken.«

Bertrand Russell

8

Kernspinelektive Ausrichtung von Molekülen mit beobachtbarer Torsion

8.1 Torsionen als Prototypen molekularer Reaktionen Die Ausrichtung von Molekülen ist für die Chemie nicht nur deshalb interessant, weil der Erfolg chemischer Reaktionen oft von der relativen Orientierung der *unterschiedlichen* Reaktionspartner zueinander abhängt. Insbesondere bei nicht-starren Molekülen mit ausführbaren Torsionen ist auch die relative Stellung einzelner molekularer Gruppen, das heißt die Konformation *eines* Reaktionspartners, bestimmend für die Art und die Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktion. Nicht umsonst gilt die Konformationsanalyse als ein wichtiges Werkzeug bei der Analyse chemischer Prozesse von starren-Molekülen.¹⁾ Die Möglichkeit, Torsionen mit Hilfe nicht-resonanter Laserpulse zu steuern und somit die einzelnen Teile des Moleküls intern auszurichten, wurde bereits anhand einfacher Beispiele sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht.²⁾ Die Kernspinelektivität intramolekularer Ausrichtungen wurde jedoch noch nicht erforscht. Diese Lücke zu schließen ist eines der Ziele dieses Kapitels. Wie sich herausstellen wird, zeigen auch hier die verschiedenen Kernspinisomere eines Moleküls bemerkenswerte Unterschiede hinsichtlich ihrer Quantendynamik.

Ein weiteres Anliegen dieses Kapitels ist es, die Gültigkeit des Modells zu untersuchen, das bislang bei der Untersuchung vieler quantendynamischer Fragestellungen Anwendung fand. Wie in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 4 und Kapitel 6, Abschnitt 2 beschrieben, wird in den bisherigen quantendynamischen Simulationen davon ausgegangen, dass sich die Ausrichtung der Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls ohne Einfluss auf dessen übrigen Bewegungsformen erreichen lässt. Auch bei den früheren Untersuchungen zur Ausrichtung von Molekülen mit

1) Ein Überblick zum Einfluss der Konformation auf die Reaktionen organischer Verbindungen gibt zum Beispiel Carey/Sundberg (1995: Kapitel 3).

2) Erste Untersuchungen zur Ausrichtung von Molekülen mit ausführbarer Torsion führten Ramakrishna/Seideman (2007) durch. Es folgten die experimentellen beziehungsweise kombiniert theoretisch-experimentellen Arbeiten Madsen/Madsen/Viftrup/Johansson/Poulsen/Holmegaard/Kumarappan/Jørgensen/Stapelfeldt (2009a) und Madsen/Madsen/Viftrup/Johansson/Poulsen/Holmegaard/Kumarappan/Jørgensen/Stapelfeldt (2009b), sowie die theoretische Arbeit Parker/Ratner/Seideman (2011).

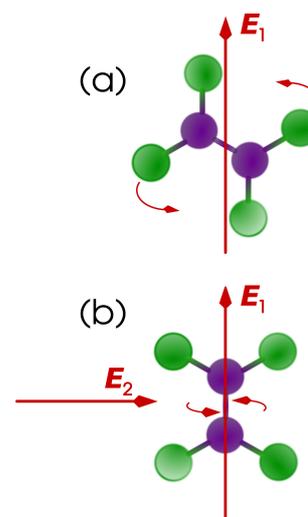


Abbildung 8.1

Illustration des hier zunächst verwendeten Modells: (a) Ausrichtung des Dibortetrafluorids entlang der Hauptträgheitsachse mit Hilfe eines langen ($t_{\text{Puls}} \gg t_{\text{Rot}}$) Laserpulses; (b) Anregung interner Torsionen mit Hilfe eines zweiten kurzen Laserpulses ($t_{\text{Puls}} \ll t_{\text{Rot}}$).

beobachtbaren Torsionen wird von diesem Modell Gebrauch gemacht. Wie der Ablauf der Ausrichtung eines Moleküls im Rahmen dieses Modells nach klassischer Vorstellung aussehen soll, ist in Abbildung 8.1 am Beispiel des nachfolgend untersuchten Dibortetrafluorids B_2F_4 illustriert. In einem ersten Schritt (a) wird das Molekül durch einen langen, das heißt $t_{\text{Puls}} \gg t_{\text{Rot}}$, nicht-resonanten Laserpuls E_1 entlang seiner Hauptachse ausgerichtet. Im anschließenden Schritt (b) erfolgt dann mit Hilfe eines zweiten nicht-resonanten Laserpulses E_2 die Ausrichtung der beiden BF_2 -Gruppen des Moleküls in der Ebene senkrecht zur Hauptachse. In den bisherigen Arbeiten wurde durchweg angenommen, dass Schritt (a) bereits realisiert wurde, und die Torsion des Moleküls durch die Ausrichtung unbeeinflusst blieb. Ein weiteres Ziel dieses Kapitels ist es, die Zulässigkeit dieser Prämissen zu hinterfragen, und gegebenenfalls die bei Verwendung dieses Modells gemachten Fehler zu benennen und deren Einfluss auf die mit Hilfe dieses Modells erhaltenen Ergebnisse quantitativ zu erfassen. Dazu wird zunächst ebenfalls davon ausgegangen, dass Schritt (a) in Abbildung 8.1 bereits erfolgreich durchgeführt wurde. Aufbauend darauf wird im Rahmen eines zweidimensionalen Modells mit der Torsion des Moleküls und der Rotation des Moleküls um seine Hauptachse als gewählte Freiheitsgrade das Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere des Dibortetrafluorids nach der Wechselwirkung mit einem linear-polarisierten kurzen Laserpuls untersucht. Im Anschluss an diese Untersuchungen wird das Modell auf vier Dimensionen erweitert, das heißt, es werden alle drei Rotationsfreiheitsgrade und die Torsion berücksichtigt und soweit möglich mit dem zweidimensionalen Modell verglichen. Im Einzelnen wird in diesem Kapitel besprochen:

Die Kernspinisomere für ein eindimensional ausgerichtetes Dibortetrafluorid B_2F_4 werden im Rahmen eines einfachen Modells identifiziert und ihre Spektren diskutiert. Ein Modell für die Wechselwirkung des ausgerichteten Dibortetrafluorids mit einem nicht-resonanten Laserpuls wird entwickelt. Die durch den Laserpuls erzeugten Wellenpakete werden mit Hilfe der Ausrichtungsfaktoren der Rotation eines einzelnen BF_2 -Rotors und der Torsion beider Rotoren charakterisiert. Im Anschluss daran wird gezeigt, dass es mit Hilfe zweier Laserpulse unterschiedlicher Polarisation möglich ist, kernspinselektiv unidirektionale Rotationen und/oder Torsionen anzuregen. Darüber hinaus wird gezeigt, dass verschiedene Kernspinisomere die durch den Laserpuls auf das Molekül übertragene Energie unterschiedlich absorbieren. Zum Abschluss dieses Kapitels wird das zweidimensionale Modell auf ein vierdimensionales Modell erweitert. Dies beinhaltet unter anderem eine detaillierte

Diskussion des Spektrums des Hamilton-Operators für Rotation und Torsion, die Beschreibung des Einflusses der Torsionsbarriere und die Konstruktion eines symmetriegerechten Hamilton-Operators für die Wechselwirkung des Moleküls mit einem linear-polarisierten Laserpuls. Alle Ergebnisse dieses Kapitels sind neu. ³⁾

8.2 Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids In den folgenden drei Abschnitten soll zunächst die Kernspinelektivität in der Quantendynamik eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids B_2F_4 untersucht werden. Als erster Schritt wird hier diskutiert, welche Kernspinisomere sich nach dieser Ausrichtung noch voneinander unterscheiden lassen – wie in Kapitel 5, Abschnitt 5 erklärt wurde, reduziert das zur Ausrichtung eingesetzte linear polarisierte Laserfeld im Allgemeinen die Zahl der ausführbaren Operationen der MS-Gruppe. Dazu werden im Folgenden unter Verwendung der Ergebnisse aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3, des Modells aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 4 und den Ergebnissen aus Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3 die Spektren der unterscheidbaren Kernspinisomere eines eindimensional ausgerichteten Dibortetrafluorids identifiziert. Dazu wird in Paragraph 1 zunächst die Symmetriegruppe eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids diskutiert; in Paragraph 2 werden die Energieniveaus der Kernspinisomere für das hier untersuchte Szenario bestimmt; und in Paragraph 3 werden schließlich die Ergebnisse dieses Abschnitts mit den Ergebnissen aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 verglichen.

§1: MS-Gruppe und Permutationsuntergruppe eines ausgerichteten Dibortetrafluorids In Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 wurden die unterscheidbaren Kernspinisomere des Dibortetrafluorids ohne Einfluss eines äußeren Feldes mit Hilfe der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe G_{16} identifiziert. Wie dort in Tabelle 4.11 zu sehen ist, existiert Dibortetrafluorid in Form von fünf unterscheidbaren Kernspinisomeren. In Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3 wurde erläutert, dass durch eine eindimensionale Ausrichtung Dibortetrafluorids einige Operationen der MS-Gruppe nicht länger ausführbar sind; die MS-Gruppe G_{16} reduziert sich auf die Gruppe

$$G^{\text{fe-1D}} [G_{16}] \equiv \{(1), (12), (34), (12)(34), (13)(24)(56)^*, (14)(23)(56)^*, (1324)(56)^*, (1423)(56)^*\}, \quad (8.1)$$

wobei die Bezeichnung »fe – 1D« angibt, dass es sich um die Symmetriegruppe eines **e**in-dimensional ausgerichteten **fel**deingekleideten Dibortetrafluorids handelt. Ursache für die Verringerung der Anzahl ausführbarer Permutationen beziehungsweise Permutationsinversionen ist, dass durch das Feld zwei strukturell entartete feldeingekleidete Versionen entstehen, eine Version, die parallel zur Feldachse orientiert ist, und eine Version die anti-parallel zur Feldachse orientiert ist, vergleiche dazu auch Abbildung 5.5. Da beide Versionen strukturell entartet sind, sind alle Operationen der MS-Gruppe für ein eindimensional ausgerichtetes Dibortetrafluorid nicht mehr ausführbar, die beide Versionen ineinander überführen, beziehungsweise den Winkel θ in $\theta + \pi$ ändern. Streicht man auf Grundlage der Informationen aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 besagte Operationen aus der MS-Gruppe G_{16} , erhält man die Gruppe $G^{\text{fe-1D}} [G_{16}]$ aus Gleichung (8.1). Diese Gruppe ist isomorph zur Gruppe $D_{2d}(M)$. Ihre Charaktertafel geht aus Tabelle 4.3 (a) hervor, sofern man dort die Operation $(12)^*$ durch die Operation (12) beziehungsweise die Operation $(13)(24)(56)$ durch Operation

³⁾ Die Ergebnisse des zweiten und dritten Abschnitts sind bereits als Teil der Arbeit Floss/Grohmann/Leibschner/Seideman (2012) erschienen.

Tabelle 8.1

Die Charaktertafel der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ zusammen mit dem Transformationsverhalten der Winkel χ_1 und χ_2 aus Abbildung 4.4 (b.i).

$G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$	(1)	(12)	(34)	(12)(34)
χ_1	χ_1	$\chi_1 + \pi$	χ_1	$\chi_1 + \pi$
χ_2	χ_2	χ_2	$\chi_2 + \pi$	$\chi_2 + \pi$
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	-1	-1	1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	1	-1	-1

(13)(24)(56)* ersetzt.

Für die Identifikation der Kernspinisomere ist lediglich die Permutationsuntergruppe der Gruppe $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$ relevant. Diese Gruppe lässt sich durch das Entfernen aller Permutationsinversionen direkt aus Gleichung (8.1) erhalten und lautet

$$G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}] = \{(1), (12), (34), (12)(34)\}. \quad (8.2)$$

Sie ist isomorph zur Gruppe $C_{2v}(M)$. Ihre Charaktertafel ist in Tabelle 8.1 angegeben. Es ist interessant, dass im Unterschied zu einem eindimensional ausgerichteten Nitromethan, vergleiche Kapitel 6, Abschnitt 2, die Symmetriegruppen $G^{\text{fe-1D}}[G^{\text{MS}}]$ und $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G^{\text{MS}}]$ nicht identisch sind. Der Grund hierfür ist, dass es sich im vorliegenden Fall um zwei identische koaxiale Rotoren handelt. Was hier und in Kapitel 6, Abschnitt 2 beispielhaft illustriert wurde gilt auch allgemein für Moleküle, die aus zwei koaxialen Rotoren bestehen: Sind die beiden Rotoren identisch, so bleiben auch nach der Ausrichtung einige der Permutationsinversionen der MS-Gruppe des Moleküls ausführbar; sind beide Rotoren nicht identisch zueinander, so bleiben hingegen ausschließlich Permutationen der MS-Gruppe des Moleküls ausführbar. Auch über die Gruppenstruktur lassen sich verbindliche Aussagen treffen: Sind beide Rotoren identisch, schreibt sich die Gruppe $G^{\text{fe-1D}}[G^{\text{MS}}]$ nicht als direktes Produkt ihrer Permutationsuntergruppe und Inversionsgruppe, und ist damit eine MS-Gruppe des Typs-II; sind die beide Rotoren nicht identisch zueinander, sie ist die Gruppe $G^{\text{fe-1D}}[G^{\text{MS}}]$ identisch zur Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe des Moleküls.

§2: Spektrum der Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids Um nun die unterscheidbaren Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids zu identifizieren, muss zunächst die symmetrieerlaubte Darstellung Γ^{Sym} bestimmt werden, nach der jede molekulare Wellenfunktion Φ^{Mol} des Dibortetrafluorids transformieren muss, vergleiche zur detaillierten Beschreibung des Vorgehens auch Kapitel 4. Da die Operationen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ lediglich Fluorkerne vertauschen, ist auch nur der Kernspin des Fluors von Relevanz. Das ^{19}F -Nuklid ist wegen $\mathcal{I}_{^{19}\text{F}} = 1/2$ ein Fermion, sodass die Gesamtwellenfunktion unter den Operationen (12) und (34) das Vorzeichen wechseln und unter (1) und (12)(34) das Vorzeichen behalten; sie muss in $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ nach der Darstellung

$$\Gamma^{\text{Sym}} = A_2 \quad (8.3)$$

transformieren.

Wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln wird auch hier davon ausgegangen, dass sich Dibortetrafluorid vor der adiabatischen eindimensionalen Ausrichtung in seinem vibronischen Grundzustand befindet und durch den zur Ausrichtung eingesetzten Laserpuls lediglich höhere Rotationszustände angeregt werden, nicht aber höhere vibronische Zustände.

Unter dieser Voraussetzung verbleiben nach der Ausrichtung des Moleküls entlang seiner Hauptachse zwei Freiheitsgrade, die die Drehungen beider BF_2 -Gruppen um die Hauptachse beschreiben. Wie in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 und 4 diskutiert, sind dafür unterschiedliche Sätze von Koordinaten möglich: die Winkel χ_1 und χ_2 , die im Falle einer Ausrichtung des Dibortetrafluorids entlang seiner Hauptachse die Stellung der beiden BF_2 -Gruppen in Bezug auf die raumfeste e_X -Achse spezifizieren, beziehungsweise der Rotationswinkel χ und der Torsionswinkel ρ . Beide Sätze von Koordinaten sind für Dibortetrafluorid in Abbildung 4.4 (b.i) und (b.ii) definiert; ihre Beziehung zueinander wird durch Gleichung (4.75) beschrieben. Da für die Untersuchungen in Abschnitt 3 und 4 dieses Kapitels das Torsionspotential zwischen den beiden BF_2 -Gruppen vernachlässigt wurde, werden zur Beschreibung der Drehungen beider Rotoren die Winkel χ_1 und χ_2 verwendet. Das Transformationsverhalten dieser beiden Winkel unter den Operationen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[\text{G}_{16}]$ ist ebenfalls in Tabelle 8.1 zu sehen. Mit Hilfe dieser Informationen lassen sich die Symmetrien der Eigenfunktionen der Rotationen beider Rotoren und die zur Identifizierung der Kernspinisomere notwendigen symmetriegerechten Kombinationen aus Orts- und Kernspinfunktionen bestimmen.

Zur quantitativen Beschreibung der Rotationen beider Rotoren wird das in Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 4 eingeführte Modell verwendet. Wie dort diskutiert, lassen sich die beiden nach der Ausrichtung verbleibenden Rotations-Kontorsions-Freiheitsgrade mit Hilfe des Hamilton-Operators

$$\hat{H}^{\text{red}} = \hat{H}^{\text{RT-2D}} = \frac{1}{2I_{zz}^{(1)}} \hat{J}_{\chi_1}^2 + \frac{1}{2I_{zz}^{(2)}} \hat{J}_{\chi_2}^2 + E_0^{\text{El}}(\chi_1 - \chi_2), \quad (8.4)$$

behandeln, wobei $I_{zz}^{(1)} = I_{zz}^{(2)} \equiv I_{zz}$ die Trägheitsmomente von Rotor 1 beziehungsweise Rotor 2 bezogen auf die Hauptachse, entlang derer B_2F_4 ausgerichtet wurde, definieren. Wie eingangs zu diesem Abschnitt bereits erwähnt, wurde bei den Simulationen zum Erhalt der Ergebnisse aus Abschnitt 3 und 4 dieses Kapitel angenommen, dass $E_0^{\text{El}} = 0$ in Gleichung (8.4). Der Hamilton-Operator $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$ schreibt sich dann als Summe zweier Hamilton-Operatoren

$$\hat{H}^{\text{RT-2D}} = \hat{H}_{\chi_1} + \hat{H}_{\chi_2}, \quad (8.5)$$

die jeder für sich einen freien Rotor in der Ebene charakterisieren, das heißt

$$\hat{H}_{\chi_i} = \frac{1}{2I_{zz}} \hat{J}_{\chi_i}^2 \quad \text{mit } i = 1, 2. \quad (8.6)$$

Das Modell des freien Rotors in der Ebene wurde bereits in Kapitel 2, Abschnitt 3, Paragraph 2 ausführlich diskutiert. Da die beiden Hamilton-Operatoren \hat{H}_{χ_i} , $i = 1, 2$ miteinander kommutieren, lassen sich ihre Eigenfunktionen in Form des Produkts

$$\Phi_{k_1, k_2} = \frac{1}{2\pi} \exp(ik_1\chi_1) \exp(ik_2\chi_2); \quad (8.7a)$$

als gemeinsame Eigenfunktionen wählen; sie sind die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$ aus Gleichung (8.5). Die zugehörigen Eigenwerte lauten

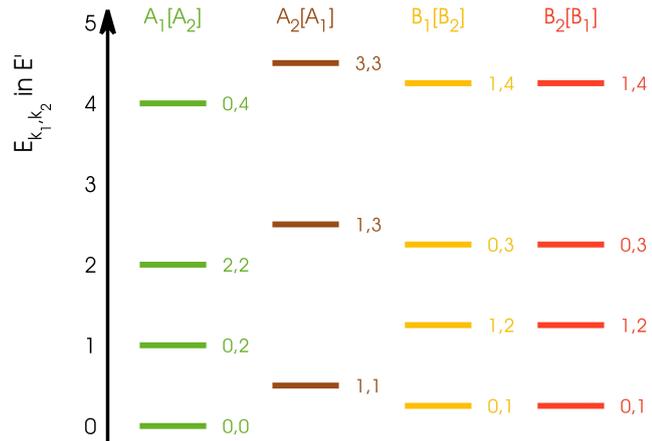
$$E_{k_1, k_2} = \frac{1}{4}(k_1^2 + k_2^2); \quad (8.7b)$$

sie sind in den skalierten Einheiten E' angeben. Die Referenzeinheit für die Energie wurde hier als

$$E' = \frac{2\hbar^2}{I_{zz}} \quad (8.8a)$$

Abbildung 8.2

Das Energiespektrum der vier Kernspinisomere eines eindimensional ausgerichteten Dibortetrafluorids aus Gleichung (8.11) bis zu den Zuständen $k_1^2 = k_2^2 = 9$. Der Zustand zu $k_1 = k_2 = 0$ ist im Ort einfach entartet; jeder Zustand mit genau einer Quantenzahl $k_i = 0$ ist vierfach im Ort entartet; alle übrigen Zustände sind achtfach im Ort entartet. Für eine Diskussion des Spektrum der fünf Kernspinisomere eines nicht vorab ausgerichteten Dibortetrafluorids siehe Abschnitt 5, Paragraph 1 dieses Kapitels.



gewählt; die zugehörige Zeiteinheit ist

$$t' = \frac{I_{zz}}{2\hbar}. \quad (8.8b)$$

Diese Einheiten werden auch in den Abschnitten 3 und 4 dieses Kapitels verwendet.

Zur Identifikation der Spektren der Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids muss das Transformationsverhalten der Funktionen Φ_{k_1, k_2} aus Gleichung (8.7a) bestimmt werden. Wie sich mit Hilfe des Transformationsverhaltens der Winkel χ_1 und χ_2 unter den Operationen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}} [G_{16}]$ aus Tabelle 8.1 ermitteln lässt, ist

$$\Phi_{k_1, k_2} \sim \begin{cases} A_1 & \text{falls } k_1 \text{ gerade} & \text{und } k_2 \text{ gerade} \\ A_2 & \text{falls } k_1 \text{ ungerade} & \text{und } k_2 \text{ ungerade} \\ B_1 & \text{falls } k_1 \text{ gerade} & \text{und } k_2 \text{ ungerade} \\ B_2 & \text{falls } k_1 \text{ ungerade} & \text{und } k_2 \text{ gerade} . \end{cases} \quad (8.9)$$

Die Symmetrie der $2^4 = 16$ Kernspinzustände der vier Fluorkerne lässt sich analog zu dem Vorgehen aus Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 3 bestimmen. Man erhält

$$\Gamma^{\text{KS}} = 9 \cdot A_1 \oplus 1 \cdot A_2 \oplus 3 \cdot B_1 \oplus 3 \cdot B_2 . \quad (8.10)$$

Mit Hilfe der Charaktertafel und unter Beachtung von Gleichung (8.3) lassen sich nun die symmetrieerlaubten Kombinationen $\Gamma^{\text{RT-2D}}[\Gamma^{\text{KS}}]$, die die unterscheidbaren Kernspinisomere des ausgerichteten Dibortetrafluorids definieren, als

$$A_1[A_2] \quad A_2[A_1] \quad B_1[B_2] \quad B_2[B_1] \quad (8.11)$$

identifizieren. Die zugehörigen symmetriegerechten Funktionen können mit Hilfe von Projektionsoperatoren konstruiert werden, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3. Sie sind jedoch für die Ergebnisse aus Abschnitt 3 und 4 dieses Kapitels irrelevant, da dort keine kernspinabhängigen Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Die zugehörigen Spektren sind bis zum Eigenwert zu $k_1^2 + k_2^2 = 9$ in Abbildung 8.2 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, lassen sich nur drei der vier Kernspinisomere aus (8.11) hinsichtlich ihrer Energien unterscheiden; die Energien der Isomere $B_1[B_2]$ und $B_2[B_1]$ (gelb beziehungsweise rot in Abbildung 8.2) sind stets paarweise entartet. Da Dibortetrafluorid kein permanentes Dipolmoment besitzt, lassen sich diese Isomere auch nicht durch Einwirkung eines elektrischen

Tabelle 8.2

Ergebnis der inversen Korrelation der Darstellungen der Gruppen $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ und $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$. Die Zahl in den eckigen Klammern entspricht der Anzahl der Kernspinzustände $g^{\text{St.G.}}$, die zu jedem Rotations-Torsions-Zustand der jeweiligen Symmetrie gehören.

$G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$	$G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$ $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}[G_{16}]$
A ₁ [144]	A ₁ [78] ⊕ B ₂ [66]
A ₂ [16]	A ₂ [6] ⊕ B ₁ [10]
B ₁ [48]	E[48]
B ₂ [48]	E[48]

Feldes voneinander unterscheiden, vergleiche dazu auch Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 2. Es sind somit drei unterschiedliche Ausrichtungssignale zu erwarten.

Die systematische Entartung, die sich in Abbildung 8.2 für die Spezies B₁[B₂] und B₂[B₁] erkennen lässt, ist verständlich: Wie in Paragraph 1 dieses Abschnitts herausgearbeitet wurde, ist die Gruppe $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$ eine MS-Gruppe des Typs-II, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 4, Paragraph 2. In Kapitel 4, Abschnitt 4 wurde allgemein begründet, dass für diesen Typ MS-Gruppe die Energien von unterschiedlichen Kernspinisomeren systematisch zusammenfallen können, weil die irreduziblen Darstellungen, zu denen diese Kernspinisomere in der Permutationsuntergruppe gehören, mit derselben irreduziblen Darstellung in der MS-Gruppe korrelieren. Das zur Klärung dieser Frage notwendige Verfahren der (inversen) Korrelation ist in Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3 beschrieben; das Ergebnis für die Gruppen $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$ und $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ ist in Tabelle 8.2 gezeigt. Wie dort zu erkennen ist, korrelieren die beiden B-Darstellungen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ mit der E-Darstellung der Gruppe $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$. Ebenfalls in Tabelle 8.2 angegeben sind die statistischen Gewichte $g^{\text{St.G.}}$ unter Berücksichtigung der 16-Kernspinzustände der beiden Borkerne ^{16}B . Man erhält sie, indem in Gleichung (8.10) jeder Faktor mit 16 multipliziert wird. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass sich im Falle einer Berücksichtigung der Torsionsbarriere $E^{\text{El}}(\rho)$ an der Anzahl und Art der Kernspinisomere nichts ändert, siehe für eine detaillierte Diskussion Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2 und 3.

Die bisherigen Ergebnisse bilden die Grundlage der Erkenntnisse aus Abschnitt 3 und 4 dieses Kapitels. Zum Abschluss dieses Abschnittes soll das hier Besprochene mit den Resultaten aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 verglichen werden.

§3: Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 Um die Ergebnisse aus diesem Abschnitt mit den Ergebnissen aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 zu vergleichen, wird zunächst die Symmetrie der Funktionen Φ_{k_1, k_2} , siehe Gleichung (8.7a), in den Koordinaten χ und ρ unter den Operationen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ bestimmt. Der Torsionswinkel ρ und der Rotationswinkel χ stehen über die Gleichungen (4.75) mit den Winkeln χ_1 und χ_2 in Beziehung. Die Eigenfunktionen aus Gleichung (8.7a) schreiben sich in diesen neuen Koordinaten als

$$\Phi_{k_\chi, k_\rho} = \frac{1}{2\pi} \exp(ik_\chi \chi) \exp(ik_\rho \rho), \quad (8.12)$$

wobei die Quantenzahlen k_χ und k_ρ zwar wie die Quantenzahlen k_1 und k_2 ganzzahlig sind, aber der Einschränkung unterliegen, entweder beide geradzahlig oder beide ungeradzahlig sein zu müssen, vergleiche dazu auch die Diskussion in Details 4.2.

Die Symmetrien der Funktionen Gleichung (8.12) in der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ können mit Hilfe der Charaktertafel Tabelle 8.1 gefunden werden; das Transformationsverhalten der

Winkel χ und ρ lässt sich mit dem dort angegebenen Transformationsverhalten der Winkel χ_1 und χ_2 unter Beachtung von Gleichung (4.75) bestimmen. Als Ergebnis der Symmetrieanalyse der Funktionen Φ_{k_χ, k_ρ} erhält man:

- für $k_\chi, k_\rho \bmod 2 \neq 0$

$$\Phi_{\pm K_\chi, \pm K_\rho} \sim B_1 \qquad \Phi_{\pm K_\chi, \mp K_\rho} \sim B_2, \quad (8.13a)$$

wobei $K_\chi = |k_\chi|$ und $K_\rho = |k_\rho|$.

- für $k_\chi, k_\rho \bmod 2 = 0$ und $k_\chi, k_\rho \bmod 4 = 0$ oder $k_\chi, k_\rho \bmod 4 \neq 0$

$$\Phi_{k_\chi, k_\rho} \sim A_1. \quad (8.13b)$$

- für $k_\chi, k_\rho \bmod 2 = 0$ und $k_\chi \bmod 4 = 0, k_\rho \bmod 4 \neq 0$ oder $k_\chi \bmod 4 \neq 0, k_\rho \bmod 4 = 0$

$$\Phi_{k_\chi, k_\rho} \sim A_2. \quad (8.13c)$$

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3 ist durch die Anwendung des Verfahrens der inversen Korrelation möglich, vergleiche Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3. Dazu müssen die Darstellungen der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ mit den Darstellungen der Gruppe $G_{\text{MS}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ korreliert werden. Das Ergebnis dieser Korrelation ist ebenfalls in Tabelle 8.2 zu sehen. Wie dort zu erkennen ist, korrelieren zum Beispiel die Darstellungen A_1 und B_2 der Gruppe $G^{\text{PU}}[G_{16}]$ beide mit der Darstellung A_1 der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$. Das heißt: Nach der Ausrichtung des Dibortetrafluorids entlang seiner Hauptachse lassen sich die Kernspinisomere $A_1[A_2]$ und $B_2[B_1]$ sowie die Isomere $A_2[A_1]$ und $B_1[B_2]$ nicht mehr voneinander unterscheiden. Durch die Ausrichtung wird die Zahl *unterscheidbarer* Kernspinisomere des Dibortetrafluorids also erniedrigt.

Die Spektren der Kernspinisomere für ein nicht-ausgerichtetes Dibortetrafluorid werden in Abschnitt 5, Paragraph 2 dieses Kapitels noch näher besprochen. In den folgenden beiden Abschnitten wird illustriert, wie sich die Kernspinisomere des eindimensional ausgerichteten Dibortetrafluorids nach der Wechselwirkung mit einem zweiten Laserpuls verhalten.

8.3 Kernspinselektive Ausrichtung von Rotation und Torsion

Um die Wechselwirkung und die Quantendynamik der Kernspinisomere eines eindimensional ausgerichteten Dibortetrafluorids mit einem zweiten, senkrecht zum ersten Laserpuls linear polarisierten Laserfeld zu beschreiben, wird in Paragraph 1 dieses Abschnitts zunächst ein Modell für die Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls entworfen.⁴⁾ Im darauf folgenden Paragraph 2 wird gezeigt, dass sich die durch den zweiten Laserpuls erzeugten Wellenpakete in analytischer Form angeben lassen. Schließlich werden in Paragraph 3 die Ausrichtungsfaktoren für die Rotation der einzelnen BF_2 -Gruppen und der Torsion beider Rotoren gegeneinander für jedes Kernspinisomer aus (8.11) angegeben und diskutiert.

§1: Das Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung Die Wechselwirkung der beiden entlang der raumfesten e_Z -Achse ausgerichteten BF_2 -Gruppen mit einem in e_X -Richtung polarisierten Laserpuls wird hier mit Hilfe eines einfachen Modells beschrieben. Zum einen wird angenommen, jede BF_2 -Gruppe wechselwirke unabhängig von dem jeweils anderen mit dem Laserpuls, sodass sich die Wechselwirkung \hat{H}^{WW} des ausgerichteten Moleküls schreibt als

$$\hat{H}^{\text{WW}} = \hat{H}_{\chi_1}^{\text{WW}} + \hat{H}_{\chi_2}^{\text{WW}}. \quad (8.14)$$

4) Nach dem Vorbild der Arbeit Ramakrishna/Seideman (2007).

Andererseits wird die Wechselwirkung \hat{H}_{χ_i} , $i = 1, 2$ als

$$\hat{H}_{\chi_i} = -\frac{|\epsilon(t)|^2}{4} \alpha^{[2,2]} \cos^2 \chi_i \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad (8.15)$$

modelliert, wobei $\epsilon(t)$ die Einhüllende des Laserpulses E_2 aus Abbildung 8.1 (b) und

$$\alpha^{[2,2]} = \alpha_1^{[2,2]} = \alpha_2^{[2,2]} \equiv \alpha_{xx_i} - \alpha_{yy_i} \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad (8.16)$$

ist. Dem Modell liegt somit die Vorstellung zugrunde, die Polarisierbarkeit des Moleküls setze sich additiv aus den Polarisierbarkeiten der einzelnen BF_2 -Gruppen zusammen. Gleichwohl sich die Vorstellung, Eigenschaften eines Moleküls setzten sich additiv aus den Eigenschaften ihrer Bestandteile zusammen, in der Regel als unzutreffend erweist, finden derartige Additivitätsschemata gelegentlich Anwendung, um insbesondere molekulare Eigenschaften abzuschätzen, deren Berechnung sich als aufwendig gestaltet.⁵⁾

Im folgenden Abschnitt wird nun gezeigt, dass es mit Hilfe dieses Modells möglich ist, sowohl das durch den Laserpuls E_2 erzeugte Wellenpaket als auch die Ausrichtungsfaktoren für Rotation und Torsion analytisch anzugeben.

§2: Zur Berechnung der Ausrichtungsfaktoren Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (5.21), für $\hat{H}^{\text{red}} = \hat{H}^{\text{RT-2D}} + \hat{H}^{\text{WW}}$ wird wie auch schon für die Ausrichtung starrer Kreisel, vergleiche Kapitel 7, die Näherung des plötzlichen Übergangs verwendet. Wie in Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 2 erläutert, schreibt sich die Wellenfunktion nach der Wechselwirkung dann als

$$\Psi(t_{0+}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Psi(t_{0-}), \quad (8.17)$$

wobei $\Psi(t_{0-})$ die Wellenfunktion des Systems vor und $\Psi(t_{0+})$ die Wellenfunktion des Systems nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls bezeichnet, siehe dazu auch Gleichung (5.28). Wie ebenfalls diskutiert wurde, ist es sinnvoll, die Wellenfunktion nach der Wechselwirkung als Linearkombinationen der Eigenfunktionen von $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$, Gleichung (8.4), zu schreiben, das heißt in der Form

$$\Psi(t_{0+}) = \sum_{k_1} \sum_{k_2} c_{k_1, k_2} \Phi_{k_1, k_2}. \quad (8.18)$$

Hat man die Koeffizienten c_{k_1, k_2} bestimmt, lässt sich die Wellenfunktion für $t > t_{0+} \equiv 0$ in den Einheiten aus Gleichung (8.8) formulieren als

$$\Psi(t) = \sum_{k_1, k_2} c_{k_1, k_2} \exp(-iE_{k_1, k_2} t) \Phi_{k_1, k_2}. \quad (8.19)$$

Für dieses Wellenpaket lassen sich dann alle gewünschten Erwartungswerte berechnen.

Die Berechnung der Koeffizienten c_{k_1, k_2} ist im Rahmen des hier verwendeten Modells analytisch möglich. Aufgrund der Struktur des Hamilton-Operators Gleichung (8.14) für die Wechselwirkung und der Produktform der Eigenfunktionen Φ_{k_1, k_2} gemäß Gleichung (8.7a), lässt sich die Wellenfunktion $\Psi(t_{0+})$ als

$$\Psi(t_{0+}) = \Psi_{\chi_1}(t_{0+}) \cdot \Psi_{\chi_2}(t_{0+}) \quad (8.20)$$

ausdrücken, wobei

$$\Psi_{\chi_i}(t_{0+}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0-}}^{t_{0+}} \hat{H}_{\chi_i}^{\text{WW}}(t) dt\right) \Psi_{\chi_i}(t_{0-}) \quad (8.21)$$

5) Eine kurze Übersicht zu den Additivitätsmethoden zur Berechnung molekularer Polarisierbarkeiten gibt Bonin/Kresnin (1997: Kapitel 4, Abschnitt 8).

beziehungsweise

$$\Psi_{\chi_i}(t_{0+}) = \sum_{k_i} c_{k_i} \Phi_{k_i} . \quad (8.22)$$

mit $i = 1, 2$. Als Folge der Produktstruktur der Gesamtwellenfunktion $\Psi(t_{0+})$, siehe Gleichung (8.20), gilt auch für die Koeffizienten aus Gleichung (8.18): $c_{k_1, k_2} = c_{k_1} \cdot c_{k_2}$. Die Koeffizienten c_{k_i} lassen sich hingegen durch Auswertung des Integrals in Gleichung (5.31) bestimmen. Führt man die effektive Pulsstärke

$$\beta^{[2,2]} \equiv \frac{1}{4} \alpha_i^{[2,2]} \hbar \int_{t_0^-}^{t_0^+} |\epsilon(t)|^2 dt \quad (8.23)$$

ein – hier angegeben in den Einheiten der Gleichung (8.8) –, schreibt sich besagtes Integral als

$$c_{k_i} = \int_0^{2\pi} \Phi_{k_i}^*(\chi_i) \exp(i\beta^{[2,2]} \cos^2 \chi_i) \Phi_{k_{i(0)}}(\chi_i) d\chi_i , \quad (8.24)$$

siehe dazu auch Gleichung (8.15). Wie in Details 8.1 gezeigt wird, ist die Lösung des Integrals in Gleichung (8.24) für den Fall, dass sich der Rotor vor der Wechselwirkung im Eigenzustand zu $k_{i(0)}$ befindet, gegeben durch

$$c_{k_i} = \begin{cases} i^{k_i} \exp\left(\frac{i}{2} \beta^{[2,2]}\right) \mathcal{J}_{\kappa_i} \left[\frac{\beta^{[2,2]}}{2} \right] & \text{falls } k_i - k_{i(0)} \text{ gerade} \\ 0 & \text{falls } k_i - k_{i(0)} \text{ ungerade} \end{cases} , \quad (8.25)$$

wobei $2\kappa_i = k_i + k_{i(0)}$ und $\mathcal{J}_{\kappa_i} \left[\beta^{[2,2]}/2 \right]$ die sogenannten Bessel-Funktion erster Art der Ordnung κ_i bezeichnet.⁶⁾

Die Ausrichtungsfaktoren, die für die Charakterisierung des durch den Laserpuls erzeugten Wellenpakets interessant sind, sind die Erwartungswerte

$$\langle \cos^2 \chi_1 \rangle \quad \langle \cos^2 \chi_2 \rangle \quad \langle \cos^2 2\rho \rangle , \quad (8.35)$$

beziehungsweise ihre thermisch gemittelten Pendanten. Die Faktoren $\langle \cos^2 \chi_i \rangle$ sind die Ausrichtungsfaktoren des i -ten Rotors in Bezug auf die Feldachse des Laserpulses E_2 . Mit Hilfe der Relation $2 \cos^2 \chi_i = 1 + \cos 2\chi_i$ und der Euler-Formel für den Kosinus lassen sie sich zunächst schreiben als

$$\langle \cos^2 \chi_i \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Re \{ \langle \exp(2i\chi_i) \rangle \} . \quad (8.36a)$$

Wie ebenfalls in Details 8.1 gezeigt wird, ist es möglich den Faktor $\Re \{ \langle \exp(2i\chi_i) \rangle \}$ über

$$\Re \{ \langle \exp(2i\chi_i) \rangle \} = \cos(k_{i(0)} t) \mathcal{J}_1 \left[\beta^{[2,2]} \sin(t) \right] \quad (8.36b)$$

auf eine Bessel-Funktion erster Ordnung zurückzuführen. Die Ausrichtungsfaktoren $\langle \cos^2 \chi_i \rangle$ lassen sich somit vollständig analytisch angeben.

Die Erwartungswerte $\langle \cos^2 \chi_i \rangle$, $i = 1, 2$ unterscheiden sich in ihren Eigenschaften etwas von dem bisher verwendeten Ausrichtungsfaktor $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Bei dem hier verwendeten Modell wird davon ausgegangen, dass sich die beiden BF_2 -Gruppen nur noch in der Ebene senkrecht zum ersten Laserpuls E_1 aus Abbildung 8.1 (a) bewegen können. Für eine isotrope Verteilung in einer Ebene ist $\langle \cos^2 \chi_i \rangle$ identisch zu $1/2$. Ausrichtung heißt somit bei einem Rotor in der

6) Bessel-Funktionen gehören wie die bereits früher in dieser Arbeit besprochenen Mathieu-Funktionen zu den speziellen Funktionen. Ihre Eigenschaften werden zum Beispiel in Abramowitz/Stegun (1972: Kapitel 9) ausführlich dargestellt.

7) Die hier verwendeten Eigenschaften der Bessel-Funktionen können zum Beispiel nachgelesen werden in Abramowitz/Stegun (1972: Kapitel 9).

Details 8.1

Zur Herleitung der Koeffizienten Gleichung (8.25) und des Ausrichtungsfaktors Gleichung (8.36). 7)

Das Integral in Gleichung (8.24) schreibt sich explizit als

$$c_{k_i} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(ik_i \chi_i) \exp(i\beta^{[2,2]} \cos^2 \chi_i) \exp(ik_{i(0)} \chi_i) d\chi_i. \quad (8.26)$$

Nach einigen algebraischen Umformungen und der Einführung des Winkels $\tilde{\chi}_i = 2\chi_i$ lässt sich Gleichung (8.26) auf die Form

$$c_{k_i} = \frac{1}{4\pi} \exp\left(\frac{i}{2}\beta^{[2,2]}\right) \int_0^{4\pi} \exp\left(\frac{i}{2}\beta^{[2,2]} \cos \tilde{\chi}\right) \cos(\kappa_i \tilde{\chi}_i) d\tilde{\chi}_i \quad (8.27)$$

bringen, wobei $\kappa_i = (k - k_{i(0)})/2$ eingeführt wurde. Gleichung (8.27) ist identisch zur Integraldarstellung der Bessel-Funktion erster Art, die definiert ist durch

$$\mathcal{J}_{\kappa_i} \left[\frac{\beta^{[2,2]}}{2} \right] = \frac{(-i)^{\kappa_i}}{4\pi} \int_0^{4\pi} \exp\left(\frac{i}{2}\beta^{[2,2]} \cos \tilde{\chi}_i\right) \cos(\kappa_i \tilde{\chi}_i) d\tilde{\chi}_i. \quad (8.28)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung (8.27) erhält man das Ergebnis aus Gleichung (8.25) für die Koeffizienten c_{k_i} . Zur Berechnung der Ausrichtungsfaktoren aus Gleichung (8.35) ist die Bestimmung des Erwartungswertes

$$\langle \exp(i2\chi_i) \rangle = \int_0^{2\pi} \Psi_{\chi_i}^*(t) \exp(i2\chi_i) \Psi_{\chi_i}(t) d\chi_i \quad (8.29)$$

mit

$$\Psi_{\chi_i}(t) = \sum_{k_i} c_{k_i} \exp(-iE_{k_i} t) \Phi_{k_i} \quad (8.30)$$

und $E_{k_i} = k_i^2/4$ in den Einheiten aus Gleichung (8.8) notwendig. Setzt man Gleichung (8.25) in Gleichung (8.29) unter Berücksichtigung von Gleichung (8.30) ein, erhält man

$$\langle \exp(i2\chi_i) \rangle = (-i) \exp(it) \exp(ik_{i(0)} t) \sum_{\kappa_i=-\infty}^{\infty} \mathcal{J}_{\kappa_i} \left[\frac{\beta^{[2,2]}}{2} \right] \cdot \mathcal{J}_{\kappa_i+1} \left[\frac{\beta^{[2,2]}}{2} \right] \cdot \exp(i\kappa_i t). \quad (8.31)$$

Benutzt man schließlich das folgende Additionstheorem für Bessel-Funktionen

$$\mathcal{J}_{\sigma}[z] \exp(i\sigma\varphi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathcal{J}_{n+\sigma}[u] \cdot \mathcal{J}_n[v] \exp(in\mu) \quad (8.32)$$

mit

$$z = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \mu} \quad (8.33a)$$

$$u - v \cos \mu = z \cos \varphi \quad (8.33b)$$

$$v \sin \mu = z \sin \varphi, \quad (8.33c)$$

so lässt sich unter Verwendung der folgenden Substitutionen:

$$\sigma = 1 \quad (8.34a)$$

$$u = v = \beta^{[2,2]}/2 \quad (8.34b)$$

$$\mu = 2t, \quad (8.34c)$$

$$z = \beta^{[2,2]} \sin(t) \quad (8.34d)$$

$$\varphi = -(t - \pi/2), \quad (8.34e)$$

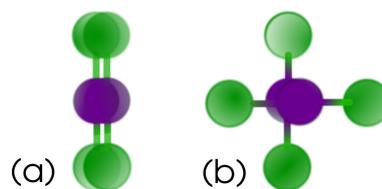
der Ausdruck Gleichung (8.36) bestätigen.

Ebene, dass $\langle \cos^2 \chi_i \rangle > 1/2$; von Anti-Ausrichtung wird gesprochen, falls $\langle \cos^2 \chi_i \rangle < 1/2$. Ein Ausrichtungsfaktor von $\langle \cos^2 \chi_i \rangle = 1$ bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, die jeweilige BF_2 -Gruppe entlang der e_X -Achse ausgerichtet zu finden, eins beträgt; ein Ausrichtungsfaktor von $\langle \cos^2 \chi_i \rangle = 0$ bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, die jeweilige BF_2 -Gruppe entlang der e_Y -Achse ausgerichtet zu finden, eins ist.

Zumindest konzeptionell sind die Ausrichtungsfaktoren der beiden einzelnen Rotoren

Abbildung 8.3

Klassisches Abbild der beiden Grenzfälle der verdeckten Konformation (Bild (a)) und der gestaffelten Konformation (Bild (b)) der beiden BF_2 -Gruppen in der Ebene senkrecht zum Laserpuls E_1 .



jedoch nichts Neues – sie quantifizieren die Ausrichtung der beiden BF_2 -Gruppen in Bezug auf ein *extern* vorgegebenes Laserfeld. Anders verhält es sich für den Ausrichtungsfaktor der Torsion $\langle \cos^2 2\rho \rangle$. Dieser Faktor erfasst die *interne* Ausrichtung der beiden BF_2 -Gruppen relativ zueinander. Ist der Ausrichtungsfaktor $\langle \cos^2 2\rho \rangle$ identisch zu $1/2$, dann tritt jede denkbare Stellung der beiden BF_2 -Gruppen relativ zueinander mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Gilt $\langle \cos^2 2\rho \rangle > 1/2$, so ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, beide BF_2 -Gruppen parallel zueinander ausgerichtet beziehungsweise in der sogenannten verdeckten Konformation zu finden; ist $\langle \cos^2 2\rho \rangle < 1/2$, so ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, beide BF_2 -Gruppen senkrecht zueinander ausgerichtet zu finden, das heißt in der sogenannten gestaffelten Konformation. Illustriert ist das klassische Bild der beiden Extremfälle $\langle \cos^2 2\rho \rangle = 0$ und $\langle \cos^2 2\rho \rangle = 1$ in Abbildung 8.3. In Bild (a) ist das klassische Abbild der verdeckten Konformation gezeigt, Bild (b) zeigt das klassische Abbild der gestaffelten Konformation. Der quantenmechanische Ausdruck für den Ausrichtungsfaktor der Torsion ist der Erwartungswert

$$\langle \cos^2 2\rho \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{Re} \{ \langle \exp(2i\chi_1) \rangle \langle \exp(-2i\chi_2) \rangle \} , \quad (8.37a)$$

der sich unter Verwendung von Gleichung (8.36b) zu

$$\langle \cos^2 2\rho \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(k_{1\{0\}} - k_{2\{0\}}) \mathcal{J}_1^2 \left[\beta^{[2,2]} \sin t \right] , \quad (8.37b)$$

umformen lässt.

Im Folgenden werden die Erwartungswerte aus Gleichung (8.35) für die verschiedenen Kernspinisomere des Dibortetrafluorids aus (8.11) diskutiert und miteinander verglichen.⁸⁾

§3: Analyse der Ausrichtungsfaktoren für Rotation und Torsion Bei den Simulationen zum Erhalt der folgenden Ergebnisse wurde durchgehend eine effektive Pulsstärke von $\beta^{[2,2]} = 10$ angenommen. Verwendet man einen Gaußpuls, so lässt sich $\beta^{[2,2]}$, definiert in Gleichung (8.23), analytisch berechnen zu

$$\beta^{[2,2]} = \frac{\sqrt{\pi}}{16\sqrt{\ln 2}} \frac{\alpha^{[2,2]} t_{1/2}}{\hbar \epsilon_0 c} I_{\max} , \quad (8.38)$$

siehe auch Gleichung (5.5). Auf Grundlage der Ergebnisse aus Abschnitt 5 dieses Kapitels lässt sich die Polarisierbarkeit mit $\alpha^{[2,2]} = 65,33 \cdot 10^{-42} \text{ Cm}^2/\text{V}$ abschätzen, sodass bei einer Halbwertsbreite des Laserpulses von $t_{1/2} = 100 \text{ fs}$ die effektive Pulsstärke $\beta^{[2,2]} = 10$ einer maximalen Intensität von $I_{\max} = 3,22 \text{ TW}/\text{cm}^2$ entspricht. Zur Berücksichtigung der Ausgangstemperatur wurde angenommen, dass die adiabatische Ausrichtung des Moleküls entlang seiner Hauptträgheitsachse keinen Einfluss auf die Besetzungszahlen der Energieniveaus zu den Eigenzuständen Φ_{k_1, k_2} hat. Dies erlaubt es, für den Zeitpunkt t_0 – die Anfangsverteilung in den Zuständen Φ_{k_1, k_2} als Boltzmann-Verteilung zu nähern, vergleiche dazu Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 3 aber auch die Diskussion in Abschnitt 5, Paragraph 4 dieses Kapitels zu den Grenzen der hier gemachten Annahmen. Um den dabei gemachten Fehler so klein

8) Für alle Simulationen dieses Kapitels wurde das Programm MATLAB verwendet, siehe MathWorks (2011).

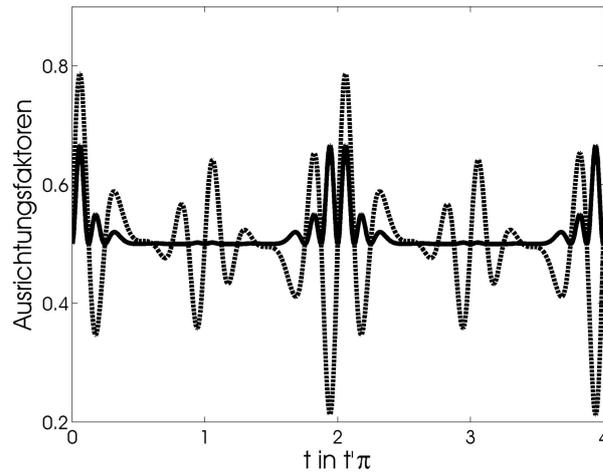


Abbildung 8.4

Statistisch und thermisch gemittelter Ausrichtungsfaktor der Rotation der einzelnen BF_2 -Gruppen $\langle\langle \cos^2 \chi_i \rangle\rangle$, $i = 1, 2$ (gestrichelte Linie) und der Torsion $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ (durchgezogene Linie), jeweils für $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1$ K. Für die Bedeutung von t' siehe Gleichung (8.8).

wie möglich zu halten, wurde für die Ausgangstemperatur in allen Simulationen $T = 1$ K angenommen. Bei dieser Temperatur sind nahezu nur die Grundzustände der vier Kernspinisomere (8.11) besetzt. Für die Zeit wurde durchgehend die Einheit t' aus Gleichung (8.8) verwendet; sie beträgt für Dibortetrafluorid $t' = 11,96$ ps.

Analog zur Vorgehensweise aus Kapitel 7 werden im Folgenden zunächst die Ausrichtungsfaktoren für Rotation und Torsion eines statistischen Gemisches aller Kernspinisomere aus (8.11) diskutiert, vergleiche auch Kapitel 5, Abschnitt 3, Paragraph 3 zur Berücksichtigung der Temperatur. Die statistischen Gemische für die Ausrichtungsfaktoren aus Gleichung (8.35) sind definiert als

$$\langle\langle \cos^2 \vartheta \rangle\rangle = \sum_i g_i^{\text{St.G.}} \frac{\mathfrak{Z}_i^{\text{RT-2D}}}{\mathfrak{Z}^{\text{RT-2D}}} \langle\langle \cos^2 \vartheta \rangle\rangle_{\Gamma_i^{\text{Rot}}} \quad \vartheta = \chi_1, \chi_2, 2\rho, \quad (8.39)$$

wobei $g_i^{\text{St.G.}}$ das statistische Gewicht zur Darstellung $\Gamma_i^{\text{RT-2D}}$ ist, vergleiche Tabelle 8.2, $\mathfrak{Z}_i^{\text{RT-2D}}$ die Zustandssumme für die Zustände einer Symmetrie $\Gamma_i^{\text{RT-2D}}$ benennt und

$$\mathfrak{Z}^{\text{RT-2D}} = \sum_i g_i^{\text{St.G.}} \mathfrak{Z}_i^{\text{RT-2D}} \quad (8.40)$$

die Gesamtzustandssumme bezeichnet. Die statistisch gemittelten Ausrichtungsfaktoren für eine effektive Pulsstärke von $\beta^{[2,0]} = 10$ und einer Ausgangstemperatur von $T = 1$ K sind in Abbildung 8.4 gezeigt.

Zunächst fällt auf, dass alle Ausrichtungsfaktoren periodisch in $2\pi t'$ sind, das heißt, für alle drei Arten der Rotationsbewegungen existieren exakte Rekurrenzzeiten $t_{\text{Rek}} = I_{zz}\pi/\hbar$.⁹⁾ Bemerkenswert ist auch, dass die Ausrichtungsfaktoren $\langle\langle \cos^2 \chi_i \rangle\rangle$ mit $i = 1, 2$ identisch sind; die Rotationsbewegungen der einzelnen Rotoren können in einem statistischen Gemisch nicht unterschieden werden. Wie auch schon für starre Kreisel, vergleiche Kapitel 7, insbesondere Abschnitt 3, ist die Ausrichtung beider Rotoren zur Zeit $t = 0$ isotrop. Ausgeprägte Ausrichtung- beziehungsweise Anti-Ausrichtung zeigen sie stets zu den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, wobei für n gerade dieses Verhalten stärker ausgeprägt ist, als an Zeitpunkten zu ungeradem n . Der höchste Grad an Ausrichtung, der für einen einzelnen Rotor erreicht werden kann, beträgt ungefähr 0,8; der maximal erreichbare Grad an Anti-Ausrichtung liegt

9) Bei einer endlichen Torsionsbarriere ist der Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ nicht mehr periodisch. Ausführlich dazu ist zum Beispiel Floß (2009: Kapitel 3, Abschnitt 2).

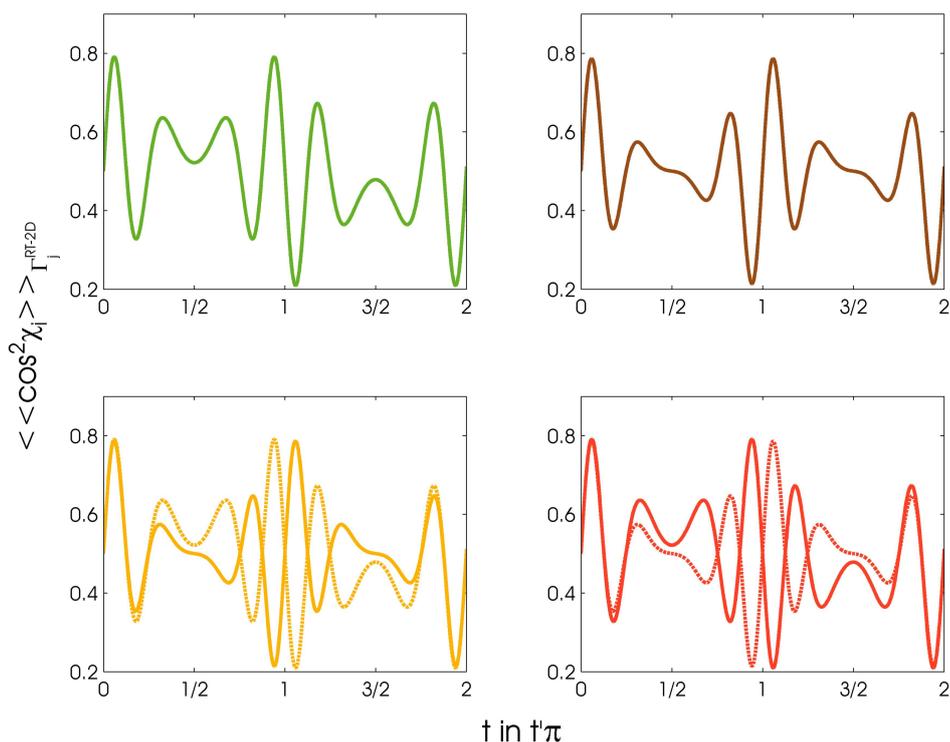


Abbildung 8.5

Ausrichtungsfaktoren der einzelnen BF_2 -Gruppen $\langle \langle \cos^2 \chi_1 \rangle \rangle$ (durchgezogene Linien) und $\langle \langle \cos^2 \chi_2 \rangle \rangle$ (gestrichelte Linien) für jedes der vier Kernspinisomere $\Gamma^{\text{RT-2D}}[\Gamma^{\text{KS}}]$ eines ausgerichteten Dibortetrafluorids. Die Farbskala entspricht der gleichen wie in Abbildung 8.2: das $\text{A}_1[\text{A}_2]$ -Isomer ist in grün dargestellt, das $\text{A}_2[\text{A}_1]$ -Isomer in braun, das $\text{B}_1[\text{B}_2]$ -Isomer in gelb und das $\text{B}_2[\text{B}_1]$ -Isomer in rot. Es ist $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1 \text{ K}$; für die Definition der hier verwendeten Zeitskala siehe Gleichung (8.8).

etwa bei 0, 2.

Für den Ausrichtungsfaktor der Torsion $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle$ lässt sich ein etwas anderes Verhalten beobachten. Gemeinsam ist diesem Ausrichtungsfaktor mit den Ausrichtungsfaktoren der einzelnen BF_2 -Gruppen lediglich die periodische Struktur in $2\pi t'$ und die isotrope Verteilung zur Zeit $t = 0$. Jedoch ist zu keinem Zeitpunkt die Wahrscheinlichkeit erhöht, beide BF_2 -Gruppen mit gestaffelter Konformation zu finden; für alle Zeiten ist $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle \geq 1/2$. Auffallend ist zudem, dass zu den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ zu ungeradem n im Gegensatz zu den Ausrichtungsfaktoren der beiden einzelnen Rotoren $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle \approx 1/2$; jede Stellung der beiden BF_2 -Gruppen relativ zueinander ist zu diesen Zeitpunkten gleich wahrscheinlich. Lediglich nahe den Rekurrenzzzeiten, das heißt zu $t \approx n\pi t'$ mit n gerade, lässt sich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür erkennen, beide BF_2 -Gruppen mit paralleler Konformation zu finden. Der Ausrichtungsfaktor $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle$ erreicht an diesen Zeitpunkten einen Spitzenwert von ungefähr 0,69 und liegt deutlich unter den maximal erreichbaren Werten für die Ausrichtung einer einzelnen BF_2 -Gruppe.

Die soeben diskutierten Unterschiede zwischen den statistisch gemittelten Ausrichtungsfaktoren der einzelnen BF_2 -Gruppen und dem Ausrichtungsfaktor lassen sich verstehen, analysiert man im Detail die entsprechenden Ausrichtungsfaktoren für jedes der vier Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids. Sie sind für die einzelnen Rotoren dargestellt in Abbildung 8.5. Was man dort sehen kann, ähnelt in vielerlei Hinsicht den Ergebnissen für

Propadien aus Kapitel 7, Abschnitt 3: Direkt nach der Wechselwirkung verhalten sich alle Kernspinisomere zunächst gleich; der Ausrichtungsfaktor steigt für alle Isomere für beide BF_2 -Gruppen vom Wert einer isotrope Verteilung 0,5 auf ungefähr 0,8. Nach einer Zeitspanne von $2\pi t'$ wiederholt sich dieses Verhalten; die Ausrichtungsfaktoren $\langle\langle \cos^2 \chi_i \rangle\rangle$, $i = 1, 2$ sind für alle Kernspinisomere periodisch in $2\pi t'$. Zu Zeitpunkten, die nicht nahe den Rekurrenzen $t \approx n\pi t'$ mit n gerade liegen, ist das Ausrichtungsverhalten für verschiedene Kernspinisomere unterschiedlich. Die Ausrichtungsfaktoren beider BF_2 -Gruppen für das $A_1[A_2]$ (grüne Linie in Abbildung 8.5) und $A_2[A_1]$ -Isomer (braune Linie in Abbildung 8.5) sind jeweils identisch, das Ausrichtungsverhalten beider Isomere ist hingegen unterschiedlich. Dass die Ausrichtungsfaktoren beider BF_2 -Gruppen je einer Spezies jeweils identisch sind, lässt sich mit Hilfe des analytischen Ausdrucks für den Ausrichtungsfaktor $\langle\cos^2 \chi_i\rangle$, $i = 1, 2$, Gleichung (8.36) verstehen. Wie dort zu erkennen ist, sind die Ausrichtungsfaktoren für gleiche Anfangsbedingungen identisch. Da für die hier gewählte Temperatur für die $A_1[A_2]$ -Spezies fast ausschließlich $k_{1\{0\}} = k_{2\{0\}} = 0$ und für die $A_2[A_1]$ -Spezies $k_{1\{0\}} = k_{2\{0\}} = 1$, siehe dazu auch Gleichung (8.9), unterscheiden sich die beiden BF_2 -Rotoren einer Spezies nicht in ihrem Ausrichtungsfaktor. Die Unterschiede zwischen beiden Spezies sind zu den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ mit n ungerade besonders deutlich. So zeigen zum Beispiel beide BF_2 -Gruppen für das $A_1[A_2]$ -Isomer zur Zeit $t \approx n\pi t'$ mit n ungerade zuerst eine klare Ausrichtung und kurz darauf eine klare Anti-Ausrichtung, wohingegen das $A_2[A_1]$ -Isomer zum selben Zeitpunkt genau das gegenteilige Verhalten zeigt. Prägnanter formuliert: Zur Zeit $t = 0,88\pi t'$ sind die beiden BF_2 -Gruppen des $A_1[A_2]$ -Isomers entlang der raumfesten e_X -Achse ausgerichtet, während für das $A_2[A_1]$ -Isomer beide BF_2 -Gruppen entlang e_Y -Achse ausgerichtet sind. Für die beiden B-Isomere (gelbe und rote Linie in Abbildung 8.5) befinden sich die beiden BF_2 -Gruppen vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls E_2 in Eigenzuständen zu $k_{1\{0\}} = 0$ und $k_{2\{0\}} = 1$ und umgekehrt, siehe auch Gleichung (8.9). Das hat für das $B_1[B_2]$ -Isomer (gelbe Linien in Abbildung 8.5) zum Beispiel zur Folge, dass BF_2 -Gruppe »1« (durchgezogene Linie in Abbildung 8.5) zur Zeit $t = 0,88\pi t'$ entlang der e_Y -Achse ausgerichtet ist, während BF_2 -Gruppe »2« (gestrichelte Linie in Abbildung 8.5) zur Zeit $t = 0,88\pi t'$ entlang der e_X -Achse Ausrichtung zeigt. Zu diesem Zeitpunkt stehen die beiden BF_2 -Gruppen somit (vorrangig) senkrecht zueinander. Für das $B_2[B_1]$ -Isomer (rote Linien in Abbildung 8.5) zeigen beide Rotoren exakt das gleiche Ausrichtungsverhalten, nur dass Rotor »1« und Rotor »2« die Rollen tauschen.

Auch im Ausrichtungsfaktor für die Torsion $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ wird die Kernspinelektivität deutlich. Wie in Abbildung 8.6 zu sehen ist, lassen sich hier jedoch lediglich die beiden A-Spezies (grün und braun in Abbildung 8.6) von den beiden B-Spezies (gelb und rot in Abbildung 8.6) voneinander unterscheiden: Zu den Zeitpunkten $t = 0,88\pi t'$ und $t = 1,2\pi t'$ ist sowohl für die $A_1[A_2]$ -Spezies (grün) als auch die $A_2[A_1]$ -Spezies (braun) $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle \approx 2/3$, während für die $B_1[B_2]$ -Spezies (gelb) und die $B_2[B_1]$ -Spezies (rot) jeweils $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle \approx 1/3$. Das heißt: Zu den Zeitpunkten $t = 0,88\pi t'$ und $t = 1,2\pi t'$ haben die beiden A-Isomere vorrangig eine planare Struktur und die beiden B-Isomere vorrangig eine gewinkelte Struktur – die Quantendynamik zur Änderung der Konformation von Molekülen ist also kernspinelektiv. Wie schon für die Ausrichtung der einzelnen BF_2 -Gruppen lässt sich auch dieses Verhalten mit Hilfe des analytischen Ausdrucks für den Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ verstehen. In Gleichung (8.37b) wird deutlich, dass sich die Erwartungswerte verschiedener Kernspinisomere lediglich im Vorfaktor $\cos(k_{1\{0\}} - k_{2\{0\}})$ unterscheiden. Dieser Vorfaktor ist wiederum durch die Differenz der Quantenzahlen der Eigenzustände bzgl. der Rotation der beiden BF_2 -Gruppen vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls E_2 bestimmt. Da diese Differenzen für die beiden A-Isomere und die beiden B-Isomere jeweils gleich sind, siehe Gleichung (8.9), unterscheiden sich die Ausrichtungsfaktoren $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ (praktisch) nicht. Dass diese Argumentation im vor-

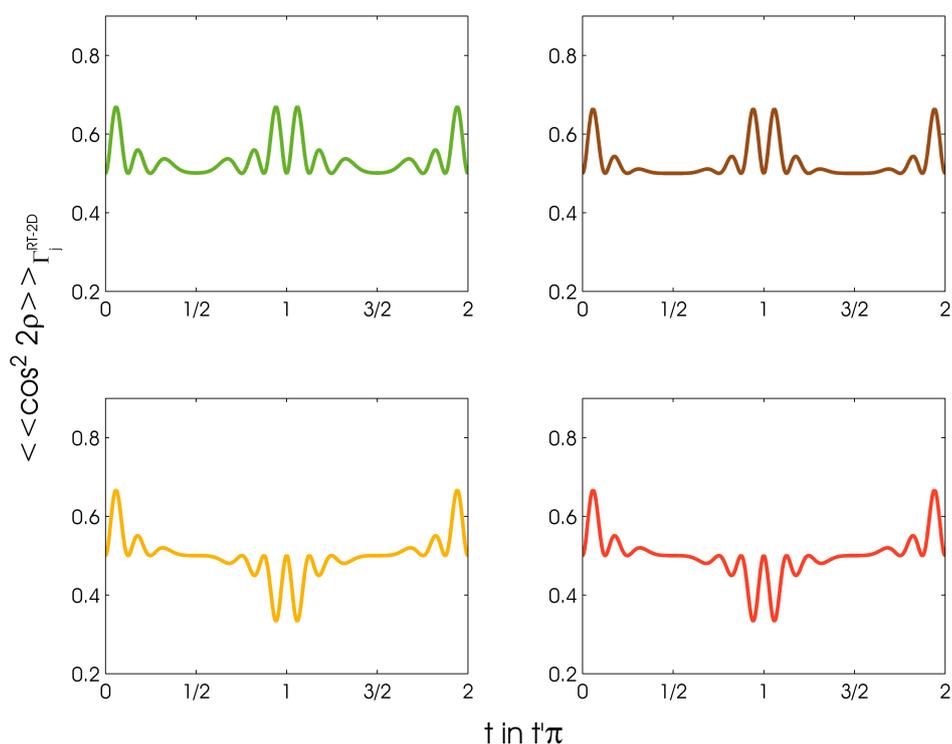


Abbildung 8.6

Ausrichtungsfaktor der Torsion der beiden BF_2 -Gruppen $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle_{\Gamma^{\text{RT-2D}}[\Gamma^{\text{KS}}]}$ für jedes der vier Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids. Die Farbskala entspricht der gleichen wie in Abbildung 8.2: das $A_1[A_2]$ -Isomer ist in grün dargestellt, das $A_2[A_1]$ -Isomer in braun, das $B_1[B_2]$ -Isomer in gelb und das $B_2[B_1]$ -Isomer in rot. Es ist $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1 \text{ K}$; für die Definition der hier verwendeten Zeitskala siehe Gleichung (8.8).

liegenden Fall gelingt, ist jedoch nur auf die niedrige Ausgangstemperatur zurückzuführen. Betrachtet man die Ausrichtungsfaktoren $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle$ in Abbildung 8.6 genauer, so ist auffällig, dass das Ausrichtungsverhalten der beiden A-Spezies zu Zeiten zwischen den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ sehr wohl verschieden ist. Der Grund hierfür ist, dass die beiden A-Spezies sich hinsichtlich der relativen Besetzungsgrade ihrer Energieniveaus bei einer gegebenen Temperatur T unterscheiden. Deutlich wird dies zum Beispiel in Abbildung 8.2: Wie dort zu sehen ist, unterschieden sich beide Isomere hinsichtlich ihres Energiespektrums erkennbar. Somit ist der Unterschied zwischen diesen beiden Isomeren im Ausrichtungsverhalten umso größer, je deutlicher sie sich in ihren thermischen Besetzungszahlen unterscheiden. Für die beiden B-Isomere gilt dies im Übrigen nicht: Da ihre Energiespektren identisch sind, sind auch ihre thermischen Besetzungszahlen vollkommen gleich. Beide Isomere lassen sich somit in ihrem Ausrichtungsverhalten grundsätzlich nicht unterscheiden.

Einen weiteren eindrucksvollen Beleg für die Selektivität der Quantendynamik der vier Kernspinisomere liefert die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(t)|^2$. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 1 erläutert wurde, gibt diese Funktion an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Wert des Winkels χ_i bei einer Messung auftritt. Sie ist für die einzelnen BF_2 -Gruppen zum Zeitpunkt $t = 0, 88\pi t'$ in Abbildung 8.7 am Beispiel des $A_1[A_2]$ - (Bilder der oberen Zeile, grüne Linien) und des $B_2[B_1]$ -Isomers (Bilder der unteren Zeile, rote Linien) gezeigt. Es lässt sich dort recht deutlich erkennen, dass bei einer Messung beide BF_2 -Gruppen des $A_1[A_2]$ -Isomers fast ausschließlich unter einem Winkel von $\chi_i = 0, i = 1, 2$ zur e_x -Achse anzutreffen

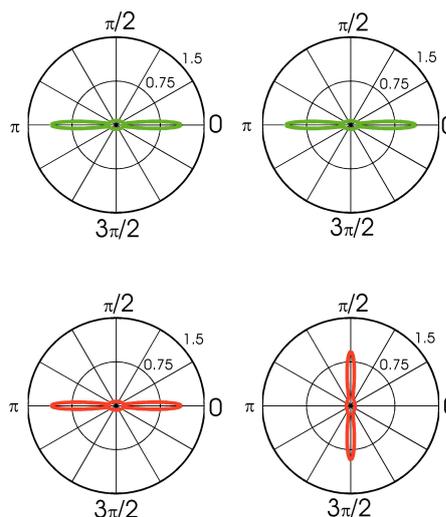


Abbildung 8.7

Polardarstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte Ψ_{χ_i} für jede BF_2 -Gruppe zur Zeit $t = 0,88\pi t'$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des ersten Rotors $|\Psi_{\chi_1}(\chi_1)|^2$ ist links, die Wahrscheinlichkeitsdichte des zweiten Rotors $|\Psi_{\chi_2}(\chi_2)|^2$ rechts dargestellt. Grüne Linien (Bilder der oberen Zeile) repräsentieren das $\text{A}_1[\text{A}_2]$ -Isomer, rote Linien (Bilder der unteren Zeile) das $\text{B}_2[\text{B}_1]$ -Isomer.

wären. Somit ist ebenfalls die Wahrscheinlichkeit groß, dass dieses Isomer in einer planaren Konformation vorliegt. Für das $\text{B}_2[\text{B}_1]$ -Isomer ist hingegen die Wahrscheinlichkeit groß, einen der beiden Rotoren unter einem Winkel von $\chi_i = 0, i = 1, 2$ zur e_X -Achse vorzufinden, während der andere Rotor fast ausschließlich unter $\chi_i = \pi/2, i = 1, 2$ zur e_X -Achse steht. In diesem Fall fände man dieses Isomer zu diesem Zeitpunkt bei einer Messung fast ausschließlich in einer gewinkelten Konformation vor.

Zum Abschluss dieses Abschnitts ist es noch interessant, den maximalen Grad der Ausrichtung zu diskutieren. Wie sich im vorliegenden Beispiel zeigt, ist die bestmögliche Ausrichtung eines einzelnen Rotors für alle Isomere gleich und identisch zum Wert der maximalen Ausrichtung für die statistische Mischung – im Unterschied zu den Ergebnissen für Propadien aus Kapitel 7, Abschnitt 3, Paragraph 1. Dort wurde gezeigt, dass sich drei der vier Kernspinisomere zumindest bei moderaten Pulsstärken unterschiedlich effektiv ausrichten lassen, und es eine Kernspinspezies gibt, für die sich eine effizientere Ausrichtung erreichen lässt als für die statistische Mischung. Gewiss können die Ergebnisse nicht direkt verglichen werden, da die hier untersuchte Ausrichtung in einer Ebene durch die unterschiedliche Zahl an Freiheitsgraden etwas anderes ist als die Ausrichtung im Raum. Trotzdem ist der fehlende Unterschied an dieser Stelle auffällig. Er wurde hier nicht weiter untersucht, weil das Ergebnis zumindest für die $\text{A}_1[\text{A}_2]$ -Spezies bereits bekannt ist: Wie Floß zeigte, lässt sich bei Vernachlässigung der Torsionsbarriere V_0^{Tor} ein monotonen Verhalten des maximalen Grades an interner Ausrichtung in Abhängigkeit von der effektiven Pulsstärke beobachten; ab bereits einer effektiven Pulsstärke von $\beta^{[2,2]} = 2$ lässt sich der maximale Wert von $\langle\langle \cos^2 2\rho \rangle\rangle$ nicht mehr durch höhere Pulsstärken steigern.¹⁰⁾

Im nächsten Abschnitt werden nun einige interessante Phänomene auf ihre Kernspinelektivität hin untersucht: Die Möglichkeit der Anregung gerichteter Bewegungen und die Anregung von Energie.

8.4 Kernspinelektivität in den Erwartungswerten für Drehimpuls und Energie

In Kapitel 5 wurde es bereits als eine der Anwendungen der Ausrichtung von Molekülen genannt: die Anregung von unidirektionalen Rotationen mit Hilfe zweier zeitversetz-

10) Im Detail nachzulesen in Floß (2009: Kapitel 3, Abschnitt 2, Paragraph 3).

ter Laserpulse unterschiedlicher Polarisierung. Die bislang durchgeführten Untersuchungen beschränken sich beinahe ausschließlich auf starre Moleküle ¹¹⁾; nur die Arbeit von Floß erforscht die Anregung unidirektionaler Rotationen bei nicht-starren Molekülen ¹²⁾. Die etwaige Kernspinselektivität fand jedoch bei keiner der Arbeiten Berücksichtigung. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kernspinisomeren eines ausgerichteten Dibortetrafluorids bei der Anregung unidirektionaler Rotationen herauszuarbeiten, ist Ziel dieses Abschnitts. Dazu werden zunächst in Paragraph 1 die dafür notwendigen theoretischen Konzepte entwickelt, bevor in Paragraph 2 die Ergebnisse für die vier Kernspinisomere des ausgerichteten Dibortetrafluorids diskutiert werden. In Paragraph 3 wird gezeigt, dass es darüber hinaus möglich ist, durch den Einsatz zweier Laserpulse die Unterschiede im Energieerwartungswert der verschiedenen Kernspinisomere zu vergrößern. Der Abschnitt wird in Paragraph 4 mit einer Diskussion der (direkten) Messbarkeit der hier erhaltenen Ergebnisse abgeschlossen.

§1: Modell zur Wechselwirkung mit zwei zeitversetzten Laserpulsen Zunächst wird wieder davon ausgegangen, dass das B_2F_4 zuerst adiabatisch mit einem nicht-resonanten Laserpuls E_1 entlang seiner Hauptachse parallel zur raumfesten e_Z -Achse ausgerichtet wurde, und anschließend zur Zeit t_0 mit einem zweiten, in e_X -Richtung polarisierten Laserpuls kurzer Pulsdauer wechselwirkte. Unter der Annahme, für das Torsionspotential gelte $E_0^{El}(\chi_1 - \chi_2) = 0$, schreibt sich die Wellenfunktion für die beiden Freiheitsgrade χ_1 und χ_2 zu einem beliebigen Zeitpunkt t nach der Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls als

$$\Psi(t) = \Psi_{\chi_1}(t) \cdot \Psi_{\chi_2}(t) \quad (8.41a)$$

mit

$$\Psi_{\chi_i}(t) = \sum_{k_i} c_{k_i} \exp(-iE_{k_i} t) \Phi_{k_i}; \quad (8.41b)$$

die Koeffizienten c_{k_i} sind in Gleichung (8.24) definiert, die explizite Form von E_{k_i} und Φ_{k_i} kann Gleichung (8.7) entnommen werden. Für die Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls wird der Hamilton-Operator Wechselwirkung $\hat{H}_{\chi_{rel}}$ analog zu Gleichung (8.15) in der Form

$$\hat{H}_{\chi_{rel}} = \hat{H}_{\chi_{rel},1} + \hat{H}_{\chi_{rel},2} \quad (8.42a)$$

mit

$$\hat{H}_{\chi_{rel},i} = -|\epsilon_{rel}(t)|^2 \alpha^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{rel}) \quad i = 1, 2 \quad (8.42b)$$

modelliert, wobei $\epsilon_{rel}(t)$ die Einhüllende des dritten Laserpulses bezeichnet, $\alpha^{[2,2]}$ in Gleichung (8.16) definiert ist und χ_{rel} den Winkel des dritten Laserpulses relativ zum zweiten Laserpuls quantifiziert. Bei gleicher Vorgehensweise wie in Abschnitt 3, Paragraph 2 erhält man für die Wellenfunktionen Ψ_{χ_i} direkt nach der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls

$$\Psi_{\chi_i}(t_{rel}^+) = \exp\left(i\beta_{rel}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{rel})\right) \Psi_{\chi_i}(t_{rel}^-) \quad i = 1, 2; \quad (8.43)$$

$\Psi_{\chi_i}(t_{rel}^-)$ bezeichnet hier die Wellenfunktion der i -ten BF_2 -Gruppe direkt vor der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls und $\beta_{rel}^{[2,2]}$ ist dessen effektive Pulsstärke, analog zu Gleichung

11) Siehe dazu Fleischer/Khodorkovsky/Prior/Averbukh (2009); Kitano/Hasegawa/Ohshima (2009); York (2009). Indirekt untersuchen auch die Arbeiten Viftrup/Kumarappan/Trippl/Stapelfeldt (2007) und Viftrup/Kumarappan/Holmegaard/Bisgaard/Stapelfeldt/Artamonov/Hamilton/Seideman (2009) die Anregung von unidirektionalen Rotationen mit Hilfe mehrerer Laserpulse.

12) Siehe dazu Floß (2009: Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3; Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2; Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3)

Details 8.2

Zur Herleitung des Erwartungswertes Gleichung (8.48).¹³⁾

Der Erwartungswert $\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle$, $i = 1, 2$ schreibt sich zum Zeitpunkt t_{rel}^+ explizit als

$$\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle = -i\hbar \int_0^{2\pi} \Psi_{\chi_i}^*(t_{\text{rel}}^+) \frac{\partial}{\partial \chi_i} \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) d\chi_i \quad (8.44)$$

siehe Gleichung (8.43). Führt man die Ableitung aus und verwendet Gleichung (8.41), so erhält man nach einigen Umformungen

$$\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle = 2\hbar\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \int_0^{2\pi} \Psi_{\chi_i}^*(t_{\text{rel}}^+) \cos(\chi_i - \chi_{\text{rel}}) \sin(\chi_j - \chi_{\text{rel}}) \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) d\chi_i + \sum_{k_i} |c_{k_i}|^2 k_i. \quad (8.45)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (8.45) ist identisch zum Erwartungswert des Drehimpulses einer BF_2 -Gruppe vor der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls. Er ist identisch zu null, weil für die Koeffizienten aufgrund der Eigenschaften der Bessel-Funktionen erster Art $|c_{k_i}|^2 = |c_{-k_i}|^2$ gilt. Der verbleibende Term auf der rechten Seite von Gleichung (8.45) lässt sich nach einigen elementaren Umformungen auf die Gestalt

$$\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle = -\hbar\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} (\cos(2\chi_{\text{rel}}) \text{Im} \{ \langle \exp(2i\chi_i) \rangle \} - \sin(2\chi_{\text{rel}}) \text{Re} \{ \langle \exp(2i\chi_i) \rangle \}) \quad (8.46)$$

bringen. Verwendet man nun die Ergebnisse aus Gleichung (8.36b), erhält man schließlich Gleichung (8.48).

(8.23).

Im Folgenden wird nun diskutiert, dass es durch den dritten Laserpuls möglich ist, sowohl gerichtete Rotationen anzuregen als auch die mittlere Energie in den Rotations- und Torsionsbewegungen der beiden BF_2 -Gruppen zu steuern.

§2: Kernspinisomere als Molekulare Rotoren Um zu entscheiden, ob und in welchem Maße gerichtete Rotationen durch die Laserpulse angeregt werden können, werden die Erwartungswerte der Operatoren für Drehimpulse der Torsion beziehungsweise Rotation

$$\hat{J}_{\chi} = \hat{J}_{\chi_1} + \hat{J}_{\chi_2} \quad (8.47a)$$

$$\hat{J}_{\rho} = \hat{J}_{\chi_2} - \hat{J}_{\chi_1} \quad (8.47b)$$

analysiert. Ihre hier angegebene Beziehung zu den Drehimpulsoperatoren der einzelnen BF_2 -Gruppen, \hat{J}_{χ_1} und \hat{J}_{χ_2} , kann mit Hilfe von Gleichung (4.75) bestätigt werden. Wie in Details 8.2 gezeigt wird, sind die Erwartungswerte der Operatoren aus Gleichung (8.47) – im Rahmen des hier verwendeten Modells – erst nach Einsatz des dritten Laserpulses von null verschieden. Das heißt: Durch den Einsatz eines linear-polarisierten Laserpulses ist es nicht möglich, unidirektionale Rotationen anzuregen. Das gilt auch ganz allgemein, unabhängig von dem hier betrachteten Modell: Mit Hilfe eines einzelnen Laserpulses ist es nicht möglich, gerichtete Bewegungen anzuregen. Wie ebenfalls in Details 8.2 gezeigt wird, schreiben sich die Erwartungswerte der Drehimpulse der einzelnen BF_2 -Gruppen explizit als

$$\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle = \hbar\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \mathcal{J}_1 \left[\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \sin(t_{\text{rel}}) \right] \left(\sin(2\chi_{\text{rel}}) \cos(k_{i\{0\}} t_{\text{rel}}) - \cos(2\chi_0) \sin(k_{i\{0\}} t_{\text{rel}}) \right) \quad (8.48)$$

mit $i = 1, 2$. Es wird deutlich, dass der Erwartungswert des Drehimpulses einer einzelnen BF_2 -Gruppe – und damit auch die Erwartungswerte für den Rotations- und Torsionsdrehimpuls – durch drei Faktoren bestimmt sind: der effektiven Pulsstärke des dritten Laserpulses $\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}$, der Polarisation des dritten Laserpulses relativ zum zweiten χ_{rel} und der dem Zeitpunkt des Einwirkens des dritten Laserpulses t_{rel} . Dass lediglich der Zeitpunkt der Wechselwirkung relevant ist, heißt auch, dass nach der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls alle Dreh-

13) Die hier verwendeten Eigenschaften der Bessel-Funktionen können zum Beispiel nachgelesen werden in Abramowitz/Stegun (1972: Kapitel 9).

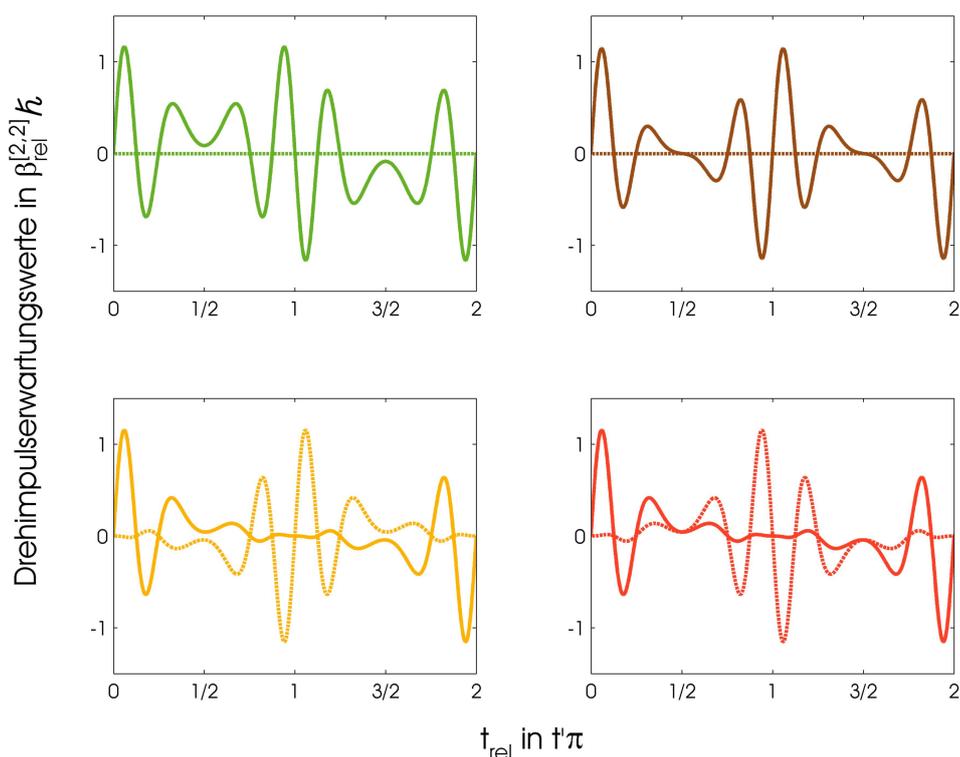


Abbildung 8.8

Thermisch gemittelte Erwartungswerte des Rotationsdrehimpulses $\langle\langle\hat{J}_\rho\rangle\rangle$ (durchgezogene Linien) und des Torsionsdrehimpulses $\langle\langle\hat{J}_\chi\rangle\rangle$ (gestrichelte Linien) in Einheiten von $\hbar\beta_{rel}^{[2,2]}$ als Funktion der Verzögerungszeit des dritten Laserpulses t_{rel} in Einheiten von t' (siehe Gleichung (8.8) für ihre Definition) für die vier Kernspinisomere eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids. Es ist $\beta^{[2,2]} = 10$ und $T = 1$ K. Die hier gewählte Farbkodierung entspricht der aus Abbildung 8.2, das heißt, das $A_1[A_2]$ -Isomer ist gezeigt in grün, das $A_2[A_1]$ -Isomer in braun, das $B_1[B_2]$ -Isomer in gelb und das $B_2[B_1]$ -Isomer in rot.

impulserwartungswerte konstant sind.¹⁴⁾

Für den speziellen Fall $\chi_{rel} = \pi/4$ ergibt sich aus Gleichung (8.47) unter Verwendung von Gleichung (8.48) und Gleichung (8.36) beispielsweise

$$\langle\hat{J}_\rho\rangle = 2\hbar\beta_{rel}^{[2,2]} \left(\langle\cos^2 \chi_1\rangle(t_{rel}) - \langle\cos^2 \chi_2\rangle(t_{rel}) \right) \quad (8.49a)$$

und

$$\langle\hat{J}_\chi\rangle = 2\hbar\beta_{rel}^{[2,2]} \left(\langle\cos^2 \chi_1\rangle(t_{rel}) + \langle\cos^2 \chi_2\rangle(t_{rel}) - 1 \right). \quad (8.49b)$$

Für dieses gewählte Beispiel sind die Erwartungswerte für die Drehimpulse für Rotation und Torsion vollständig durch den Grad der Ausrichtung beider BF_2 -Gruppen zum Zeitpunkt t_{rel} bestimmt. Abbildung 8.8 zeigt den thermisch gemittelten Erwartungswert für den Rotationsdrehimpuls $\langle\langle\hat{J}_\rho\rangle\rangle$ (durchgezogene Linien) und den Torsionsdrehimpuls $\langle\langle\hat{J}_\chi\rangle\rangle$ in Einheiten von $\hbar\beta_{rel}^{[2,2]}$ als Funktion der Verzögerungszeit des dritten Laserpulses t_{rel} für die vier Kernspinisomere eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids für eine Anfangstemperatur von $T = 1$ K und einer effektiven Pulsstärke des zweiten Laserpulses

14) Für den Erwartungswert des Torsionsdrehimpuls $\langle\hat{J}_\rho\rangle$ ist dies bei einer endlichen Torsionsbarriere nicht mehr der Fall. Siehe dazu zum Beispiel Floß (2009: Kapitel 3, Abschnitt 3, Paragraph 3; Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 2; Kapitel 5, Abschnitt 2, Paragraph 3).

von $\beta^{[2,2]} = 10$. Für die beiden A-Isomere (grün und braune Linien in Abbildung 8.8) lässt sich erkennen, dass der Erwartungswert für den Torsionsdrehimpuls stets identisch zu null ist, unabhängig davon, welche Verzögerungsdauer t_{rel} gewählt wird. Das ist verständlich: Da für diese Isomere die Ausrichtungsfaktoren gleich sind, siehe dazu die Diskussion in Abschnitt 3, Paragraph 2 dieses Kapitels, erhält jeder Rotor durch den dritten Laserpuls den gleichen Drehimpuls, das heißt, $\langle\langle\hat{J}_{\chi_1}\rangle\rangle \equiv \langle\langle\hat{J}_{\chi_2}\rangle\rangle$. Der Rotationsdrehimpuls ist hingegen bestimmt durch den Grad der Ausrichtung beider BF_2 -Gruppen relativ zur Polarisation des dritten Laserpulses zum Zeitpunkt der Wechselwirkung. Wählt man die Verzögerungszeit t_{rel} identisch zu einem Zeitpunkt, zu dem beide Rotoren entlang der raumfesten e_X -Achse ausgerichtet sind, zum Beispiel $t_{\text{rel}} = 0,06\pi t'$, erhalten beide BF_2 -Gruppen einen großen Betrag an Drehimpuls; sie beginnen schnell entgegen dem Uhrzeigersinn zu rotieren. Der Drehsinn dieser raschen Rotation kann auch umgekehrt werden. Dies wird genau dann erreicht, wenn die Verzögerungszeit t_{rel} des dritten Laserpulses so gewählt wird, dass diese mit einem Zeitpunkt zusammenfällt, zu dem die beiden BF_2 -Gruppen entlang der e_Y -Achse ausgerichtet sind, zum Beispiel für $t_{\text{rel}} = 1,06\pi t'$. Die Isomere beginnen dann schnell im Uhrzeigersinn zu rotieren.

Das Verhalten der beiden B-Isomere (gelbe und rote Kurven in Abbildung 8.8) ist noch interessanter. Hier ist $\langle\langle\hat{J}_{\chi_1}\rangle\rangle \neq \langle\langle\hat{J}_{\chi_2}\rangle\rangle$, sodass der Erwartungswert für den Torsionsdrehimpuls im Allgemeinen nicht verschwindet. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn für die Verzögerungszeit des dritten Laserpulses $t_{\text{rel}} = 0,88\pi t'$ gewählt wird. Wie Abbildung 8.7 zeigt, stehen zu diesem Zeitpunkt beide BF_2 -Gruppen (fast ausschließlich) senkrecht zueinander. Somit werden sie durch einen Laserpuls, dessen Polarisationswinkel mit χ_{rel} genau den Winkel zwischen den beiden Rotoren halbiert, gezwungen in unterschiedliche Richtungen zu rotieren – der Torsionsdrehimpuls steigt abrupt an. Bemerkenswert ist auch, dass zur gleichen Verzögerungszeit der Rotationsdrehimpuls der A-Isomere erhöht wird. Somit gelingt es durch den Einsatz des dritten Laserpulses, die zeitweiligen Unterschiede der vier Kernspinisomere nach der Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls in Form permanenter gerichteter kernspinselektiver Drehbewegungen zu konservieren. Wählt man die Verzögerungszeit geschickt, kann diese Drehbewegung entweder in Form von Torsionsdrehimpuls gespeichert werden, wie für die beiden B-Isomere, oder in Form von Rotationsdrehimpuls, wie für die beiden A-Isomere.

Doch nicht nur in Form von Drehimpulsen lässt sich Kernspinselektivität konservieren; auch in Form von Energie ist dies möglich, wie der nächste Paragraph zeigen wird.

§3: Kernspinselektivität im Erwartungswert für die Energie Der Erwartungswert der Energie ist für das hier entwickelte Modell proportional zum Erwartungswert der Drehimpulsquadrate, wie die Beziehung

$$\langle\hat{H}^{\text{RT-2D}}\rangle = \frac{1}{2\text{I}}\langle\hat{J}_{\chi}^2\rangle + \frac{1}{2\text{I}}\langle\hat{J}_{\rho}^2\rangle \quad (8.58)$$

mit $\text{I} = 2\text{I}_{zz}$ zeigt; siehe dazu auch Gleichung (8.4), Gleichung (4.86) und Gleichung (4.87). Die Erwartungswerte $\langle\hat{J}_{\chi}^2\rangle$ und $\langle\hat{J}_{\rho}^2\rangle$ lassen sich über

$$\langle\hat{J}_{\chi}^2\rangle = \langle\hat{J}_{\chi_1}^2\rangle + \langle\hat{J}_{\chi_2}^2\rangle + 2\langle\hat{J}_{\chi_1}\rangle\langle\hat{J}_{\chi_2}\rangle \quad (8.59a)$$

$$\langle\hat{J}_{\rho}^2\rangle = \langle\hat{J}_{\chi_1}^2\rangle + \langle\hat{J}_{\chi_2}^2\rangle - 2\langle\hat{J}_{\chi_1}\rangle\langle\hat{J}_{\chi_2}\rangle \quad (8.59b)$$

wieder in Beziehung zu den Erwartungswerten der Drehimpulse der einzelnen Rotoren setzen. Wie in Details 8.3 diskutiert wird, sind die Erwartungswerte $\langle\hat{J}_{\chi_i}^2\rangle$, $i = 1, 2$ gegeben als

$$\langle\hat{J}_{\chi_i}^2\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(\left(\beta^{[2,2]}\right)^2 + \left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2 + 2k_{i\{0\}}^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2 \mathcal{J}_2 \left[\beta^{[2,2]} \sin(2t_{\text{rel}})\right]$$

15) Die hier verwendeten Eigenschaften der Bessel-Funktionen können zum Beispiel nachgelesen werden in Abramowitz/Stegun (1972: Kapitel 9).

Details 8.3

Die wesentlichen Schritte der Herleitung des Erwartungswertes Gleichung (8.60).¹⁵⁾

Die Berechnung der Erwartungswerte $\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle$, $i = 1, 2$ erfordert zunächst die Berechnung der zweiten Ableitung der Wellenfunktion am Ende des dritten Laserpulses $\Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^+)$ aus Gleichung (8.43):

$$\frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^+) = \frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-). \quad (8.50)$$

Nach einer längeren Rechnung erhält man die vier Terme

$$\frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^+) = -\left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2 \sin^2(2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})) \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) \quad (8.51a)$$

$$- 2i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})) \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) \quad (8.51b)$$

$$- 2i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \sin(2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})) \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \left(\frac{\partial}{\partial \chi_i} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-)\right) \quad (8.51c)$$

$$+ \exp\left(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2(\chi_i - \chi_{\text{rel}})\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-)\right), \quad (8.51d)$$

was zur Folge hat, dass auch der Erwartungswert $\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle$ in die vier Terme $\langle \hat{j}_{\chi_i} \rangle_{[1]}$, \dots , $\langle \hat{j}_{\chi_i} \rangle_{[4]}$ zerfällt. Der Teil, der aus Gleichung (8.51a) hervorgeht, lässt sich nach einigen Umformungen als

$$\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle_{[1]} = \frac{\hbar^2 \left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2}{2} (1 - \cos(4\chi_{\text{rel}})) \Re\{\langle \exp(4i\chi_i) \rangle\} + \sin(\chi_{\text{rel}}) \Im\{\langle \exp(4i\chi_i) \rangle\} \quad (8.52)$$

schreiben. Mit Hilfe der Ergebnisse aus Details 8.1 lässt sich dieses Ergebnis zu

$$\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle_{[1]} = \frac{\hbar^2 \left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2}{2} - \hbar^2 \left(\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}\right)^2 \mathcal{J}_2[\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \sin(2t_{\text{rel}})] (\cos(4\chi_{\text{rel}}) \sin(4k_{i\{0\}}) + \sin(\chi_{\text{rel}}) \cos(4k_{i\{0\}})) \quad (8.53)$$

rearrangieren. Der Teil des Erwartungswertes, der sich aus dem Term (8.51d) ergibt, zeigt das Quadrat des Drehimpulses vor der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls an, das heißt

$$\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle_{[4]} = \langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{\text{rel}}^-) = -\hbar^2 \int_0^{2\pi} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) \frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-) d\chi_i. \quad (8.54)$$

Schreibt man $\Psi_{\chi_i}(t_{\text{rel}}^-)$ mit Hilfe von Gleichung (8.41), so lässt sich erkennen, dass

$$\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{\text{rel}}^-) = \langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{0^+}), \quad (8.55)$$

wobei sich der Erwartungswert auf der linken Seite von Gleichung (8.55) mit Hilfe von Gleichung (8.21) unter Berücksichtigung von Gleichung (8.23) auch als

$$\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{0^+}) = -\hbar^2 \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \exp(-i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2 \chi_i) \frac{\partial^2}{\partial \chi_i^2} \exp(i\beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \cos^2 \chi_i) \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \quad (8.56)$$

schreiben lässt. Berechnet man die Ableitungen unter dem Integral aus Gleichung (8.56), erhält man nach einigen elementaren Umformungen

$$\begin{aligned} \langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{0^+}) &= \frac{\hbar^2 \beta_{\text{rel}}^{[2,2]}}{2} \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \\ &\quad - \frac{\hbar^2 \beta_{\text{rel}}^{[2,2]}}{2} \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \cos(4\chi_i) \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \\ &\quad + 2i\hbar^2 \beta_{\text{rel}}^{[2,2]} \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \cos(2\chi_i) \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \\ &\quad - \hbar^2 \beta_{\text{rel}}^{[2,2]} k_{i\{0\}} \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \sin(2\chi_i) \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \\ &\quad + \hbar^2 k_{i\{0\}}^2 \int_0^{2\pi} \Phi_{k_{i\{0\}}}^* \Phi_{k_{i\{0\}}} d\chi_i \\ &= \frac{\hbar^2 \beta_{\text{rel}}^{[2,2]}}{2} + \hbar^2 k_{i\{0\}}^2, \end{aligned} \quad (8.57)$$

wobei im letzten Schritt die Orthonormierungsbedingungen der Eigenfunktionen eines freien eindimensionalen Rotors verwendet wurden, siehe dazu Details 2.2. Durch eine zur Berechnung des Terms $\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle(t_{0^+})$ analoge Rechnung lässt sich zeigen, dass die Terme (8.51b) und (8.51c) in Gleichung (8.51) verschwinden. Addiert man schließlich die erhaltenen Ausdrücke für die Terme (8.51a) und (8.51d), erhält man den in Gleichung (8.60) angegebenen Ausdruck für $\langle \hat{j}_{\chi_i}^2 \rangle$.

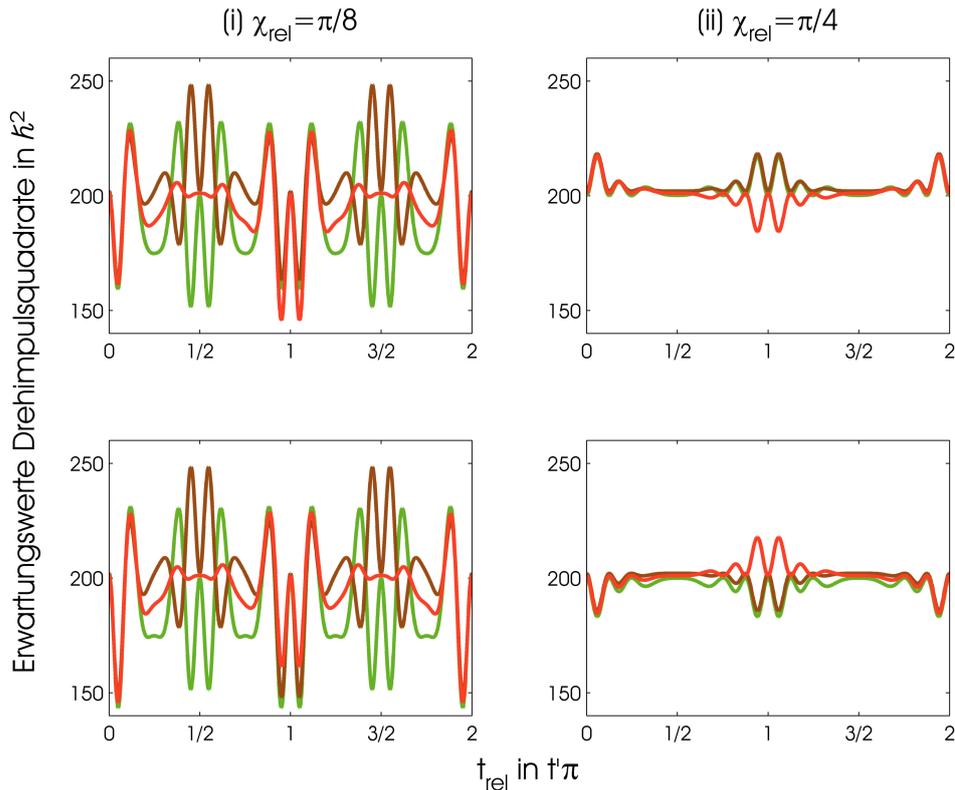


Abbildung 8.9

Thermisch gemittelte Erwartungswerte des Quadrates des Rotationsdrehimpulses $\langle\langle \hat{J}_\chi^2 \rangle\rangle$ (obere Zeile) und des Quadrates des Torsionsdrehimpulses $\langle\langle \hat{J}_\rho^2 \rangle\rangle$ (untere Zeile) in Einheiten von \hbar^2 als Funktion der Verzögerungszeit des dritten Laserpulses t_{rel} in Einheiten von t' für die vier Kernspinisomere eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids. Es ist $\beta^{[2,2]} = \beta_{\text{rel}}^{[2,2]} = 10$ und $T = 1$ K. Die hier gewählte Farbkodierung entspricht der aus Abbildung 8.2, das heißt, das $A_1[A_2]$ -Isomer ist gezeigt in grün, das $A_2[A_1]$ -Isomer in braun, das $B_1[B_2]$ -Isomer in gelb und das $B_2[B_1]$ -Isomer in rot (die Kurven der beiden B-Isomere sind identisch). Man beachte, dass die Erwartungswerte für $t_{\text{rel}} = 0$ (im Wesentlichen) durch die effektiven Pulsstärken beider Laserpulse, das heißt E_2 und E_3 , bestimmt sind, siehe auch Gleichung (8.60).

$$\times \left(\sin(4\chi_{\text{rel}}) \cos(2k_{i\{0\}} t_{\text{rel}}) + \cos(4\chi_{\text{rel}}) \sin(2k_{i\{0\}} t_{\text{rel}}) \right). \quad (8.60)$$

Es ist zu erkennen, dass der Erwartungswert $\langle \hat{J}_{\chi_i}^2 \rangle$ im wesentlichen aus zwei Termen besteht; einem, der hauptsächlich durch die effektiven Pulsstärken $\beta^{[2,2]}$ und $\beta_{\text{rel}}^{[2,2]}$ der beiden Laserpulse E_2 und E_3 bestimmt ist, und einem, der von der Polarisation χ_{rel} und der Verzögerungszeit t_{rel} des dritten Laserpulses abhängt. Auch hier gilt – wieder im Rahmen des hier verwendeten Modells –, dass nach der Einwirkung des dritten Laserpulses die Erwartungswerte für die Quadrate der Drehimpulse (und damit der Rotationsenergie) konstant sind.¹⁶⁾ Im Unterschied zu den Erwartungswerten $\langle \hat{J}_{\chi_i} \rangle$ aus dem letzten Paragraphen sind die Erwartungswerte $\langle \hat{J}_{\chi_i}^2 \rangle$ bereits vor der Wechselwirkung mit dem dritten Laserpuls von null verschieden. Jedoch unterscheiden sie sich ohne den dritten Laserpuls nur um den sehr kleinen Faktor $\hbar k_{i\{0\}}^2$. Der dritte Laserpuls fungiert im Falle der Erwartungswerte für die Energie demnach als Verstärker der Kernspinselektivität. Dies wird nun für die effektiven Pulsstärken $\beta^{[2,2]} = \beta_{\text{rel}}^{[2,2]} = 10$ und eine Ausgangstemperatur von $T = 1$ K für zwei verschiedene relative Polarisationen χ_{rel} demonstriert.

16) Für den Erwartungswert des Quadrates des Torsionsdrehimpulses $\langle \hat{J}_\rho^2 \rangle$ gilt dies wieder nur unter der Voraussetzung, dass die Torsionsbarriere verschwindet.

In Abbildung 8.9 rechte Spalte sind die Erwartungswerte der Quadrate der Drehimpulse für Torsion und Rotation Gleichung (8.59) für einen relativen Polarisationswinkel von $\chi_{\text{rel}} = \pi/4$ gezeigt. Für eine Verzögerungszeit von $t_{\text{rel}} = 0,95\pi t'$ zeigen die beiden A-Isomere (grüne und braune Linien in Abbildung 8.9) einen Anstieg sowohl im Erwartungswert für das Quadrat des Rotationsdrehimpulses als auch im Erwartungswert des Quadrates des Torsionsdrehimpulses. Für die gleiche Verzögerungszeit wird hingegen der Erwartungswert für das Quadrat des Rotationsdrehimpulses und der Erwartungswert des Quadrates des Torsionsdrehimpulses der beiden B-Isomere erniedrigt. Die Beobachtung aus Paragraph 2 dieses Abschnitts wird hier nochmals bestätigt: Auch Energie lässt sich in Abhängigkeit von der Verzögerungsdauer des dritten Laserpulses für jedes Kernspinisomer in unterschiedlicher Weise entweder in Form von Torsions- oder als Rotationsenergie anregen.

Interessanterweise bietet die selektive Anregung von Energie auch eine Möglichkeit, die Unterschiede zwischen den beiden A-Isomeren zu verstärken. Für den im vorherigen Absatz beschriebenen Fall $\chi_{\text{rel}} = \pi/4$ sind die Unterschiede zwischen diesen beiden Isomeren zwar nur geringfügig. Wählt man jedoch für die Polarisation des dritten Laserpulses $\chi_{\text{rel}} = \pi/8$, so werden die Unterschiede zwischen diesen beiden Spezies in den Erwartungswerten Gleichung (8.59) maximal: Wie in Abbildung 8.9 linke Spalte zu sehen ist, werden bei einer Verzögerungszeit von $t_{\text{rel}} = 0,45\pi t'$ oder $t_{\text{rel}} = 0,55\pi t'$ die Erwartungswerte für das Quadrat des Drehimpulses für Rotation (oberes Bild in linker Spalte in Abbildung 8.9) für das $A_2[A_1]$ -Isomer (braune Linie) maximiert, und für das $A_1[A_2]$ -Isomer minimiert.

Wie die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, ist es möglich, die Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten mit Hilfe eines dritten Laserpulses im Form der Speicherung von Drehimpuls und der Anregung von Energie nutzbar zu machen. Zum Abschluss soll nun noch ein empfindlicher und bislang in diesem Kapitel ignoriertes Aspekt der Kernspinselektivität in den Erwartungswerten für Drehimpulse und Energien diskutiert werden: ihre (direkte) Messbarkeit.

§4: Drehimpulse und Energien als Messergebnisse Die Ergebnisse dieses und des letzten Abschnittes sind ohne Zweifel interessant. Jedoch: Nicht alle von ihnen lassen sich in einem Experiment direkt messen – zumindest nicht unter den hier formulierten Bedingungen. Um dies zu verstehen, muss man noch einmal ganz zum Ausgangspunkt der in diesem Kapitel angestellten Überlegungen zurückgehen.

Als erste Annahme wurde hier formuliert, dass es möglich war, Dibortetrafluorid entlang seiner Hauptachse auszurichten. Wie in Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3 und in Abschnitt 2, Paragraph 1 dieses Kapitels beschrieben, führt dies zum Ausschluss jener Operationen der MS-Gruppe, die den Winkel der Hauptachse des Moleküls zum Feldvektor des Laserfeldes ändern. Der Grund für den Wegfall dieser Operationen ist, dass durch das vom Laserpuls erzeugte Potential zwei feldeingekleidete, strukturell entartete Versionen des Moleküls generiert werden, eine parallel zum Feldvektor ausgerichtete und eine anti-parallel zum Feldvektor ausgerichtete Version. Diese beiden Versionen sind experimentell nicht unterscheidbar. Die Ergebnisse der Abschnitte 2, 3 und 4 wurden jedoch nur für eine der beiden Versionen formuliert. Um eine Aussage über mögliche Messwerte in einem Experiment treffen zu können, müssen jedoch die Ergebnisse für beide Versionen gemittelt werden.

Welche Konsequenzen das für die Erwartungswerte der hier untersuchten Observablen hat, lässt sich intuitiv erraten: Jede Messgröße, die für beide Versionen unterschiedliche Ergebnisse liefert, ist im Mittel null. Ein Beispiel dafür sind die Erwartungswerte des Drehimpulses um die Achse des zur Ausrichtung eingesetzten Feldes. Sie haben für beide Versionen den gleichen Betrag, aber unterschiedliche Vorzeichen – dreht sich die parallel zum Feld ausgerichtete Version im Uhrzeigersinn, dreht sich die anti-parallel zum Feld ausgerichtete Version mit

gleichem Betrag entgegen dem Uhrzeigersinn. Die experimentell zugänglichen Mittelwerte, das Mittel der Erwartungswerte beider Versionen, ist somit null; die hier erhaltenen Ergebnisse für die Drehimpulse lassen sich unter den hier formulierten Bedingungen nicht direkt messen. Für die erhaltenen Energieerwartungswerte gilt dies nicht. Die Energie ist als skalare Größe unabhängig von der Orientierung des Moleküls relativ zur Feldachse. Die Erwartungswerte für die Energie sind somit für die parallel und für die anti-parallel ausgerichtete Version gleich; die Ergebnisse aus Abbildung 8.9 sind direkt messbar.

Die bisherige, klassisch-geprägte Argumentation lässt sich auch quantenmechanisch für eine allgemeine Observable auf der Grundlage von Symmetrieprinzipien formulieren. Damit die Messergebnisse einer Observablen \hat{A} im Mittel von null verschieden sind, muss der Erwartungswert

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{q_1} \dots \int_{q_l} (\Psi^{\Gamma_\alpha})^* \hat{A}^{\Gamma_\beta} \Psi^{\Gamma_\alpha} dV \quad (8.61)$$

einen von null verschiedenen Wert liefern; Γ_α bezeichnet hier die irreduzible Darstellung der MS-Gruppe, nach der die Wellenfunktion Ψ klassifizierbar ist, Γ_β ist die irreduzible Darstellung der MS-Gruppe, nach der der Operator \hat{A} transformiert. Es ist nun möglich, mit Hilfe der *vanishing integral rule* aus Details 5.2 zu entscheiden, unter welchen Bedingungen Gleichung (8.61) einen von null verschiedenen Wert liefern kann¹⁷⁾. Wie beschrieben, kann dies nur Fall sein, wenn

$$\Gamma_\alpha^* \otimes \Gamma_\beta \otimes \Gamma_\alpha \supseteq \Gamma_{ts} \quad \text{mit } \Gamma_{ts} = \text{totalsymmetrische Darstellung der Gruppe } G, \quad (8.62a)$$

beziehungsweise

$$\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\alpha \supseteq \Gamma_\alpha, \quad (8.62b)$$

siehe dazu auch Gleichung (5.68).¹⁸⁾ Um die eingangs zu diesem Paragraphen formulierten Aussagen zu bestätigen, muss also zum einen das Transformationsverhalten der Operatoren für die Drehimpulse und deren Quadrate unter den Operationen der MS-Gruppe bestimmt werden und zum anderen die Produktdarstellungen für die irreduziblen Darstellungen der Wellenfunktionen für Rotation und Torsion.

Da beide Drehimpulse von der Form $\hat{J}_1 = -i\hbar\partial/\partial\varphi$, $\varphi = \chi, \rho$ sind, transformieren sie nach der gleichen Darstellung wie die Ableitungen $\partial/\partial\varphi$. Mit Hilfe der Informationen aus Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3, insbesondere Tabelle 4.9, lässt sich zeigen, dass in G_{16} , der MS-Gruppe des Dibortetrafluorids,

$$\hat{J}_\chi \sim A_2^- \quad (8.63a)$$

$$\hat{J}_\rho \sim B_1^-, \quad (8.63b)$$

siehe dazu auch Gleichung (4.72). Das Transformationsverhalten der Rotations-Torsions-Wellenfunktionen aus Gleichung (8.61) ist in dem hier diskutierten Fall das gleiche wie das der Rotations-Torsions-Eigenfunktionen – wie in Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 1 begründet, transformieren die durch die Laserpulse erzeugten Wellenpakete nach der gleichen irreduziblen Darstellung wie die Eigenfunktionen, aus denen sie hervorgehen. Das Transformationsverhalten der Funktionen $\Phi^{\text{Rot-Tor}}$ für jedes der Kernspinisomere in der MS-Gruppe G_{16}

17) Es kann der Fall eintreten, dass der Erwartungswert »zufällig« null ist. Meist ist dies aber ein Indikator dafür, dass nicht alle Symmetrieoperationen des Systems berücksichtigt wurden.

18) Ist die Darstellung Γ_α mehrdimensional und $\Psi(t)$ reell, so sind einige Besonderheiten zu beachten. Dies sowie alles bisher Erläuterte kann zum Beispiel nachgelesen werden in Hamermesh (1989: Kapitel 5, Abschnitt 2; Kapitel 6, Abschnitt 3).

kann auf Grundlage von Tabelle 4.10 unter Beachtung von Gleichung (4.72) bestimmt werden. Man erhält dann als Ergebnis, dass die Rotations-Torsions-Eigenfunktionen nach jeder der zehn irreduziblen Darstellungen der Gruppe G_{16} transformieren können, das heißt ¹⁹⁾

$$\Gamma^{\text{Rot-Tor}} = A_1^\pm, A_2^\pm, B_1^\pm, B_2^\pm, E^\pm, \quad (8.64)$$

vergleiche Tabelle 4.3 unter Beachtung der Ergebnisse aus Beispiel 3.8. Berechnet man die direkten Produkte jeder der Darstellungen aus Gleichung (8.64) mit sich selbst, das heißt $A_1 \otimes A_1$ et cetera, so stellt man fest, dass keines dieser Produkte die Darstellungen A_2^- beziehungsweise B_1^- enthält und die Bedingung Gleichung (8.62) nicht erfüllt werden kann – die Erwartungswerte Gleichung (8.61) sind sowohl für \hat{J}_χ als auch für \hat{J}_ρ für jedes Kernspinisomer identisch zu null. Dass hier auf Grundlage der MS-Gruppe argumentiert wird, obwohl in den Abschnitten 2, 3 und 4 von einem ausgerichteten Ensemble ausgegangen wurde, ist berechtigt: Um Aussagen über direkt zugängliche Mittelwerte zu treffen, muss über beide feldeingekleideten Versionen gemittelt und alle *vor* Einsatz des Feldes ausführbaren Operationen berücksichtigt werden.

Mit einer entsprechenden Argumentation lässt sich bestätigen, dass der Erwartungswert der Energie direkt messbar ist. Wie sich unmittelbar aus Gleichung (8.63) ergibt, ist

$$\hat{J}_\chi^2 \sim A_1^+ \quad (8.65a)$$

$$\hat{J}_\rho^2 \sim A_1^+. \quad (8.65b)$$

Da jedes der direkten Produkte der Darstellungen aus Gleichung (8.64) mit sich selbst die Darstellung A_1^+ enthält und somit Gleichung (8.62) für die Operatoren \hat{J}_χ^2 und \hat{J}_ρ^2 erfüllt ist, dürfen sowohl der Erwartungswert $\langle\langle \hat{J}_\chi^2 \rangle\rangle$ als auch der Erwartungswert $\langle\langle \hat{J}_\rho^2 \rangle\rangle$ von null verschiedene Werte liefern. Dieses Ergebnis gilt im Übrigen auch ganz allgemein: Transformiert ein Operator totalsymmetrisch unter den Operationen der MS-Gruppe, so gibt es aus Gründen der Symmetrie keine Einschränkungen bezüglich seines Erwartungswertes. Darüber hinaus sind die hier vorgetragenen Eigenschaften nicht auf Energie und Drehimpuls beschränkt, sondern lassen sich analog für jede denkbare Observable formulieren.

Zum Abschluss dieses Kapitels wird nun noch ein detaillierter Ausblick auf die Ausrichtung in vier Dimensionen gegeben. Dies schließt auch einige Ergebnisse ein, die helfen werden, die bislang gemachten Annahmen hinsichtlich ihrer Gültigkeit zu überprüfen.

8.5 Auf dem Weg zur kernspinselektiven Ausrichtung in vier Dimensionen

Für den Erhalt der bisherigen Ergebnisse dieses Kapitels wurden diverse Voraussetzungen formuliert, von denen drei wesentlich sind: (i) Dibortetrafluorid lässt sich entlang seiner Hauptachse perfekt ausrichten; (ii) die Torsionsbarriere zwischen den beiden BF_2 -Gruppen kann vernachlässigt werden; (iii) auch nach der Ausrichtung entlang der Hauptachse entsprechen die Besetzungsgrade der Zustände $\Phi_{k_\chi, k_\rho}(\chi, \rho)$ denen eines thermischen Gleichgewichts. In diesem Abschnitt soll nun diskutiert werden, inwieweit diese Annahmen als gerechtfertigt erscheinen. Dazu wird im ersten Paragraphen zunächst der Einfluss des Torsionspotentials auf die in Abschnitt 3 und 4 erhaltenen Ergebnisse untersucht. Im Anschluss daran wird auf Grundlage der quantenchemischen Ergebnisse das vollständige Rotations-Torsions-Spektrum für Dibortetrafluorid besprochen. Der Abschnitt schließt mit der Konstruktion einer symmetriegerechten Wechselwirkung mit einem linear-polarisierten Laserpuls und der Diskussion der Ergebnisse aus den Abschnitten 2, 3 und 4 auf Grundlage der hier erhaltenen Resultate.

19) Vergleiche auch Merer/Watson (1973: Tabelle IV).

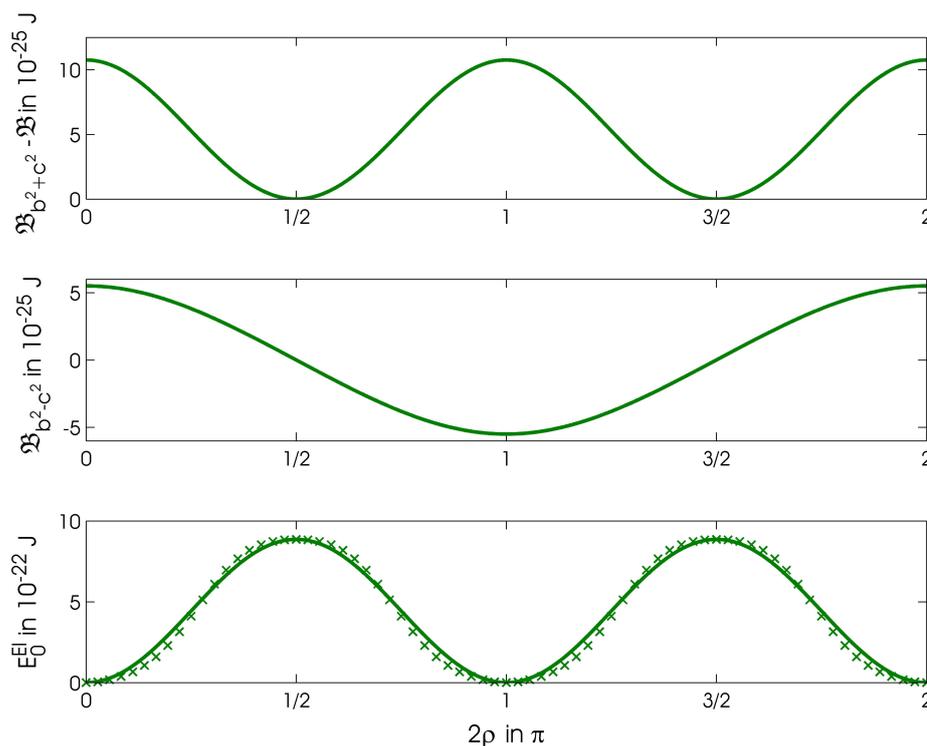


Abbildung 8.10

Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die Rotationskonstanten $\mathfrak{B}_{b^2+c^2} - \mathfrak{B}$ (erste Zeile, \mathfrak{B} entspricht der Rotationskonstante für $2\rho = 90^\circ$, siehe auch Tabelle 4.8), $\mathfrak{B}_{b^2-c^2}$ (zweite Zeile) und des Torsionspotentials (letzte Zeile) des Dibortetrafluorids als Funktion des Torsionswinkels ρ . Im Bild für das Torsionspotential markieren grüne Kreuze die Ergebnisse aus einer quantenchemischen Rechnung (siehe Text); die durchgezogene Linie repräsentiert eine auf Grundlage dieser Rechnungen durchgeführte Interpolation (siehe Text).

§1: Zum Einfluss der Torsionsbarriere Das Torsionspotential wurde mit Hilfe einer quantenchemischen Rechnung auf *CCSD(T)*-Niveau mit *aug-cc-pVTZ*-Basis gewonnen.²⁰⁾ Berechnet wurden dazu die elektronischen Energien $E^{\text{El}}(2\rho)$ als Funktion der Torsionsvariable ρ ; als Schrittweite wurden 5° gewählt; es wurde angenommen, dass sich Bindungslängen und Bindungswinkel während der Torsion nicht ändern und ihren Werten in der planaren Konfiguration mit $\rho = 0$ entsprechen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 8.10 unterste Zeile gezeigt. Die auf quantenchemischen Wege erhaltenen Daten sind dort durch Kreuze kenntlich gemacht, die durchgezogene Linie entspricht einem an die quantenchemischen Ergebnisse angepassten Potential. Letzteres ist durch

$$E^{\text{El}}(\rho) = \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2}(1 - \cos(4\rho)) \quad (8.66)$$

mit $V_0^{\text{Tor}} = 8,8569 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ gegeben. Wie sich in Abbildung 8.10 unterste Zeile auch erkennen lässt, reproduziert es in guter Näherung die erhaltenen Ergebnisse aus den quantenchemischen Rechnungen.

Die Torsionsbarriere des Dibortetrafluorids wurde bereits früher experimentell mit $V_0^{\text{Tor}} = 3,18 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ bestimmt.²¹⁾ Die hier erhaltenen Ergebnisse reproduzieren diesen Wert also nur

20) Für eine Erklärung der hier verwendeten Methode vergleiche Jensen (2007: Kapitel 4, Abschnitt 9); zur Beschreibung des verwendeten Basissatzes siehe Jensen (2007: Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 6).

21) Vergleiche Kochikov/Tarasov (2003).

schlecht. Der Grund für die relativ große Abweichung ist die geringe Barrierenhöhe. In der zitierten Arbeit von Kochikov u.a. wurde mit Hilfe spezieller quantenchemischer Verfahren – mit Erfolg – versucht, den experimentell erhaltenen Wert für die Barrierenhöhe zu reproduzieren. Die dort verwendeten Verfahren kamen hier nicht zur Anwendung, da das vorrangige Ziel der quantenchemischen Berechnungen der Erhalt der Polarisierbarkeiten des Dibortetrafluorids als Funktion des Torsionswinkels war, und nicht die möglichst genaue Reproduktion der Barrierenhöhe. Für weitere Untersuchungen wäre es zum Beispiel denkbar, statt der hier berechneten Barrierenhöhe die experimentell bestimmte in Gleichung (8.66) zu verwenden.

Um den Einfluss des Torsionspotentials auf die Eigenzustände abzuschätzen, müssen die Eigenwerte des Operators

$$\hat{H}^{\text{RT-2D}} = \frac{\mu_{zz}}{2} (\hat{j}_x^2 + \hat{j}_\rho^2) + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 - \cos(4\rho)) \quad (8.67)$$

mit $\mu_{zz} = 1/I$ diskutiert werden. Der Anteil für die Rotation

$$\hat{H}^{\text{Rot}} = \frac{\mu_{zz}}{2} \hat{j}_x^2 \quad (8.68)$$

entspricht wieder dem Hamilton-Operator eines freien Rotors in Ebene. Die Eigenwerte dieses Operators sind gegeben als

$$E_{k_x} = \frac{\mu_{zz}}{2} \hbar^2 k_x^2, \quad (8.69)$$

vergleiche auch Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 2, insbesondere Gleichung (2.51). Wie die Eigenwerte des verbleibenden Hamilton-Operators für die Torsion

$$\hat{H}^{\text{Tor}} = \frac{F}{\hbar^2} \hat{j}_\rho^2 + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 - \cos(4\rho)) \quad \text{mit } F = \hbar^2 \frac{\mu_{zz}}{2} \quad (8.70)$$

bestimmt werden können, wurde ebenfalls in Kapitel 2, Abschnitt 4, Paragraph 4 beschrieben. Ergebnis ist

$$E_{\tilde{K}_\rho} = 4F a_{\tilde{K}_\rho}^{[4]} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2}, \quad (8.71)$$

wobei $a_{\tilde{K}_\rho}^{[4]}$ der K_ρ -te charakteristische Wert der Mathieu-Gleichung für $z = 4$ ist, siehe auch Gleichung (2.55). Bestimmt man die Eigenwerte Gleichung (8.71) numerisch, so ergibt sich, dass die ersten fünf Energieeigenwerte für die Torsion für jedes Isomer unterhalb der Torsionsbarriere V_0^{Tor} liegen. Das hat zur Konsequenz, dass die in Abschnitt 2, 3 und 4 angenommenen Anfangszustände mit einer isotropen Verteilung bezüglich des Torsionswinkels ρ nur schlecht die tatsächliche Anfangsverteilung repräsentieren: Wie Floss – allerdings nur – für das $A_1[A_2]$ -Isomer fand ²²⁾, zeigt der Ausrichtungsfaktor der Torsion bedingt durch die Torsionsbarriere bereits vor der Wechselwirkung einen hohen Grad an interner Ausrichtung an. Es ist jedoch zu erwarten, dass dieser Effekt bei höheren Temperaturen geringer ausfällt, da eine höhere Anfangstemperatur einen höheren Besetzungsgrad energetisch höher liegender Torsionsniveaus zur Folge hat, für die der Ausrichtungsfaktor näher am Wert einer isotropen Verteilung liegt, als dies für Eigenzustände weiter unterhalb der Torsionsbarriere der Fall ist. Für zukünftige Untersuchungen ist es daher in jedem Fall erforderlich, die Torsionsbarriere zu berücksichtigen oder die Simulationen für deutlich höhere Temperaturen durchzuführen. Für das $A_1[A_2]$ -Isomer können dabei die im Rahmen des Modells aus Abschnitt 2, 3 und 4 bereits erhaltenen Ergebnisse von Floß als wichtige Orientierung dienen.

22) Vergleiche Floß (2009: Kapitel 3, Abschnitt 2).

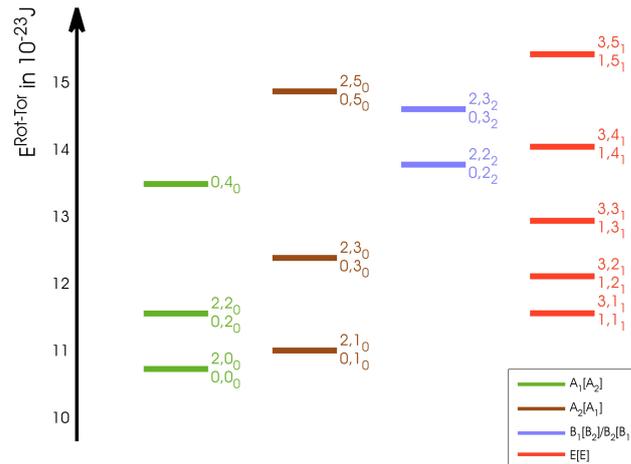


Abbildung 8.11

Rotations-Torsions-Spektrum der Kernspinisomere des Dibortetrafluorids in der Näherung Gleichung (8.73). Die Energieniveaus sind mit \tilde{K}_ρ, J_{K_a} mit $K_a = |k_a|$ bezeichnet.

§2: Über die Spektren der Kernspinisomere bei uneingeschränkter Rotation Richtet man Dibortetrafluorid nicht eindimensional aus, so existiert es in fünf unterscheidbaren Kernspinisomeren, vergleiche dazu Kapitel 4, Abschnitt 3, Paragraph 3, insbesondere Tabelle 4.10. Die Rotations-Torsions-Energien dieser Isomere sind die Eigenwerte des Operators Gleichung (4.66). Ihre exakte Bestimmung ist nur numerisch möglich und gestaltet sich zudem sehr schwierig, da die Elemente des inversen Trägheitstensors μ vom Torsionswinkel abhängen, siehe dazu Abbildung 8.10 erste und zweite Zeile, Tabelle 4.8 (rechts) sowie Details 8.4 für die Beziehungen zwischen den Elementen des inversen Trägheitstensors μ und den Rotationskonstanten $\mathfrak{B}_{b^2 \pm c^2}$. Als Methode für die Berechnung der Eigenfunktionen ist ein Ritz'sches Variationsverfahren mit dem Ansatz

$$\Phi^{\text{Rot-Tor}} = \sum_{J, k_a, m_J, k_\rho} c_{J, k_a, m_J, k_\rho} \Phi_{J, k_a, m_J} \cdot \Phi_{k_\rho} \quad (8.72)$$

sinnvoll, wobei Φ_{J, k_a, m_J} die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels bei Wahl der Typ- I^r -Konvention bezeichnen, siehe Gleichung (2.66), sowie Tabelle 2.2, und Φ_{k_ρ} die Eigenfunktionen des ebenen freien Rotors sind, siehe Gleichung (2.51a). Wie in Details (8.4) gezeigt wird, ergeben sich in akzeptabler Näherung die Eigenwerte zu

$$E_{J, k_a, m_J, k_\rho} = \overline{\mathfrak{B}_{b^2 - c^2}} J(J + 1) + (\mathfrak{A} - \overline{\mathfrak{B}_{b^2 - c^2}}) k_a^2 + 4F a_{\tilde{K}_\rho}^{[4]} + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} \quad (8.73)$$

mit

$$\overline{\mathfrak{B}_{b^2 - c^2}} = 1,380 \cdot 10^{-24} \text{ J} \quad (8.74a)$$

$$\mathfrak{A} = 6,929 \cdot 10^{-24} \text{ J} \quad (8.74b)$$

und

$$F = 3,465 \cdot 10^{-24} \text{ J} \quad (8.74c)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\Phi^{\text{Rot-Tor}} = \Phi_{J, k_a, m_J} \Phi_{\tilde{K}_\rho} \quad (8.75)$$

Φ_{J, k_a, m_J} bezeichnen die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels, siehe Gleichung (2.66), $\Phi_{\tilde{K}_\rho}$ sind die Mathieu-Funktionen aus Gleichung (2.56).

Details 8.4

Zur Herleitung der Eigenwerte Gleichung (8.73) des Hamilton-Operators $\hat{H}^{\text{Rot-Tor}}$.

Der Hamilton-Operator Gleichung (4.66) lässt sich bei Verwendung der Typ- I^r -Konvention, vergleiche Tabelle 2.2, auch schreiben als

$$\hat{H}^{\text{Rot-Tor}} = \frac{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}(\rho)}{\hbar^2} (j_b^2 + j_c^2) + \frac{\mathfrak{B}_{b^2-c^2}(\rho)}{\hbar^2} (j_b^2 - j_c^2) + \frac{\mathfrak{A}}{\hbar^2} j_a^2 + \frac{F}{\hbar^2} j_\rho^2 + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 - \cos(4\rho)) \quad (8.76a)$$

mit

$$\mathfrak{B}_{b^2+c^2}(\rho) = \frac{\hbar^2}{4} (\mu_{bb} + \mu_{cc}) \quad \mathfrak{B}_{b^2-c^2}(\rho) = \frac{\hbar^2}{4} (\mu_{bb} - \mu_{cc}) \quad (8.76b)$$

$$\mathfrak{A} = \frac{\hbar^2}{2} \mu_{aa} \quad F = \frac{\hbar^2}{2} \mu_{\rho\rho}, \quad (8.76c)$$

siehe auch Tabelle 4.8; die Rotationskonstanten $\mathfrak{B}_{b^2\pm c^2}(\rho)$ sind als Funktion des Torsionswinkels in Abbildung 8.10 erste und zweite Zeile dargestellt. Die Eigenfunktionen dieses Operators ergeben sich im Rahmen des Ritz'schen Variationsverfahrens mit dem Ansatz Gleichung (8.72) aus der Diagonalisierung seiner Matrixdarstellung $\mathbf{H}^{\text{Rot-Tor}}$, vergleiche dazu insbesondere Kapitel 2, Abschnitt 2, Paragraph 2. Die Elemente der Matrix $\mathbf{H}^{\text{Rot-Tor}}$ schreiben sich als

$$\begin{aligned} H_{\{J',k'_a,m'_j,k'_\rho\},\{J,k_a,m_J,k_\rho\}}^{\text{Rot-Tor}} = \\ \frac{1}{\hbar^2} \left(\left(\mathfrak{B}_{b^2+c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho} (j_b^2 + j_c^2) + \left(\mathfrak{B}_{b^2-c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho} (j_b^2 - j_c^2) + \mathfrak{A} j_a^2 \delta_{k'_\rho,k_\rho} \right)_{\{J',k'_a,m'_j\},\{J,k_a,m_J\}} \\ + \left(\frac{F}{\hbar^2} j_\rho^2 + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 - \cos(4\rho)) \right)_{k'_\rho,k_\rho} \delta_{J',J} \delta_{k'_a,k_a} \delta_{m'_j,m_J}. \end{aligned} \quad (8.77)$$

Wie sich numerisch zeigen lässt, gilt in guter Näherung

$$\left(\mathfrak{B}_{b^2+c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho} \approx \overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}} = 1,380 \cdot 10^{-24} \text{ J } \delta_{k'_\rho,k_\rho} \quad (8.78a)$$

$$\left(\mathfrak{B}_{b^2-c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho} \ll \left(\mathfrak{B}_{b^2+c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho}, \quad (8.78b)$$

sodass

$$\left(\mathfrak{B}_{b^2-c^2}(\rho) \right)_{k'_\rho,k_\rho} \approx 0. \quad (8.78c)$$

Gleichung (8.77) lässt sich mit Hilfe dieser Ergebnisse schreiben als

$$\begin{aligned} H_{\{J',k'_a,m'_j,k'_\rho\},\{J,k_a,m_J,k_\rho\}}^{\text{Rot-Tor}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}} (j_b^2 + j_c^2) + \mathfrak{A} j_a^2 \right)_{\{J',k'_a,m'_j\},\{J,k_a,m_J\}} \delta_{k'_\rho,k_\rho} \\ + \left(\frac{F}{\hbar^2} j_\rho^2 + \frac{V_0^{\text{Tor}}}{2} (1 - \cos(4\rho)) \right)_{k'_\rho,k_\rho} \delta_{J',J} \delta_{k'_a,k_a} \delta_{m'_j,m_J}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Die Matrixdarstellung $\mathbf{H}^{\text{Rot-Tor}}$ zerfällt also in zwei Blöcke gemäß

$$\mathbf{H}^{\text{Rot-Tor}} = \mathbf{H}^{\text{Rot}} \oplus \mathbf{H}^{\text{Tor}}, \quad (8.80)$$

die sich getrennt diagonalisieren lassen. Das Ergebnis der Diagonalisierung von \mathbf{H}^{Tor} sind die Eigenwerte Gleichung (8.71) und die Mathieu-Funktionen $\Phi_{\tilde{k}_\rho}$, siehe Gleichung (2.56). Die Elemente der Matrix \mathbf{H}^{Rot} lassen sich mit Hilfe der Beziehung

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_a^2 + \hat{j}_b^2 + \hat{j}_c^2 \quad (8.81)$$

auch formulieren als

$$H_{\{J',k'_a,m'_j\},\{J,k_a,m_J\}}^{\text{Rot}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}} \hat{j}^2 + (\mathfrak{A} - \overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}}) \hat{j}_a^2 \right)_{\{J',k'_a,m'_j\},\{J,k_a,m_J\}}. \quad (8.82)$$

Dies sind die Matrixelemente eines symmetrischen Kreisels, das heißt

$$H_{\{J',k'_a,m'_j\},\{J,k_a,m_J\}}^{\text{Rot}} = \left(\overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}} J(J+1) + (\mathfrak{A} - \overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}}) k_a^2 \right) \delta_{J',J} \delta_{k'_a,k_a} \delta_{m'_j,m_J}. \quad (8.83)$$

und

$$E^{\text{Rot}} = \left(\overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}} J(J+1) + (\mathfrak{A} - \overline{\mathfrak{B}_{b^2+c^2}}) k_a^2 \right). \quad (8.84)$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse lässt sich die Form der Eigenwerte Gleichung (8.73) bestätigen.

Das Spektrum für die fünf Kernspinisomere des Dibortetrafluorid ist in der Näherung Gleichung (8.73) in Abbildung 8.11 gezeigt; die Energieniveaus sind mit \tilde{K}_ρ, J_{K_a} bezeichnet. Zunächst ist auffällig, dass die Einteilung der Kernspinisomere in Gruppen ähnlicher Energien, wie es für die Kernspinisomere der starren Gegenstücke zum Dibortetrafluorid, Ethen C_2H_4 , vierfach deuteriertes Ethen C_2D_4 und Tetrafluorethen C_2F_4 , möglich war, hier schwierig ist. Direkt erkennen lässt sich lediglich, dass die Energien der Isomere $B_1[B_2]$ und $B_2[B_1]$ (violett in Abbildung 8.11) stets paarweise zusammenfallen. Diese Entartung ist jedoch nicht systematisch, sondern Ergebnis der in Gleichung (8.73) eingegangenen Näherungen. Würde man exakt berücksichtigen, dass Dibortetrafluorid für $\rho \neq 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ kein symmetrischer Kreisel ist, entfielen diese Entartung und die beiden Isomere ließen sich – wenn auch nur geringfügig – energetisch unterscheiden. Ein zweiter Aspekt, der bei näherer Betrachtung des Spektrums deutlich wird, sind die auftretenden Kombinationen der Rotations- und Torsionsquantenzahlen k_a und \tilde{K}_ρ : sie sind entweder beide gerade oder beide ungerade, vergleiche dazu auch die Diskussion in Details 4.2. Alle Energieniveaus zu ungeraden Quantenzahlen k_a und \tilde{K}_ρ entfallen dabei auf ein Kernspinisomer, das Isomer E[E] (rot in Abbildung 8.11). Die verbleibenden Energieniveaus gehören dann zu den verbleibenden vier Kernspinisomeren. Da sich das Spektrum Abbildung 8.11 insgesamt hinsichtlich seiner Struktur deutlich von dem Spektrum für das ausgerichtete Dibortetrafluorid Abbildung 8.2 unterscheidet, ist zu erwarten, dass die Kernspinisomere des nicht vorab ausgerichteten Dibortetrafluorids auch eine grundsätzlich andere Quantendynamik nach der Wechselwirkung mit einem linear-polarisierten Laserpuls zeigen.

Neben den energetischen Unterschieden zwischen den Kernspinisomeren eines vorab ausgerichteten Dibortetrafluorids und eines nicht vorab ausgerichteten Dibortetrafluorids lassen sich anhand der Struktur des Spektrums Abbildung 8.11 auch einige Schlussfolgerungen betreffs der Annahmen aus Abschnitt 2, 3, und 4 dieses Kapitels ziehen. Dort wurde angenommen, dass sich die Ausrichtung des Dibortetrafluorids in zwei Teilschritte zerlegen lässt, der Ausrichtung des Moleküls entlang der Hauptachse und der Ausrichtung der beiden BF_2 -Gruppen in der Ebene senkrecht zur Hauptachse. Zur Simulation des zweiten Schrittes wurde angenommen, dass die Verteilung der Anfangszustände $\Phi_{k_a} \cdot \Phi_{\tilde{K}_\rho}$ einer thermischen Verteilung entspricht. Wie jedoch aus Abbildung 8.11 ersichtlich, liegen die Zustände zu unterschiedlichem k_a und \tilde{K}_ρ energetisch dicht beieinander, sodass durch Anregung von Zuständen zu höherem J auch Zustände zu höherem k_a und \tilde{K}_ρ angeregt werden. Welche Konsequenzen dies auf die Ergebnisse aus den Abschnitten 3 und 4 dieses Kapitels haben wird, lässt sich jedoch nur schwer vorhersagen und müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

§3: Zur Konstruktion einer symmetriegerichten Wechselwirkung In Kapitel 5, Abschnitt 4 wurde eingangs zu Paragraph 3 erwähnt, dass der Operator für die Wechselwirkung mit einem nicht-resonanten Laserpuls, Gleichung (5.39), im Falle eines nicht-starren Moleküls modifiziert werden muss: Die dynamische Polarisierbarkeit α eines solchen Moleküls ist im Allgemeinen eine Funktion der Kontorsionsvariablen. Dieser Umstand erfordert eine Abwandlung des Verfahrens der Quantifizierung des Einflusses des Laserpulses auf die Moleküle; die Ergebnisse aus Kapitel 5 können nicht einfach übernommen werden.

Um die Voraussetzung für die Untersuchungen aus Abschnitt 2, 3 und 4 dieses Kapitels zu schaffen, muss Dibortetrafluorid zunächst entlang seiner Hauptachse ausgerichtet werden. Dies ist zum Beispiel mit einem in e_z -Richtung linear polarisierten Laserpuls möglich. Der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung mit einem solchen Laserpuls ist gegeben als

$$\hat{H}^{WW} = -|\epsilon(t)|^2 \left(\alpha^{[0,0]}(\rho) + \alpha^{[2,0]}(\rho) \mathcal{D}_{0,0}^2 + \alpha^{[2,2]}(\rho) \left(\mathcal{D}_{0,2}^2 + \mathcal{D}_{0,-2}^2 \right) \right) \quad (8.85a)$$

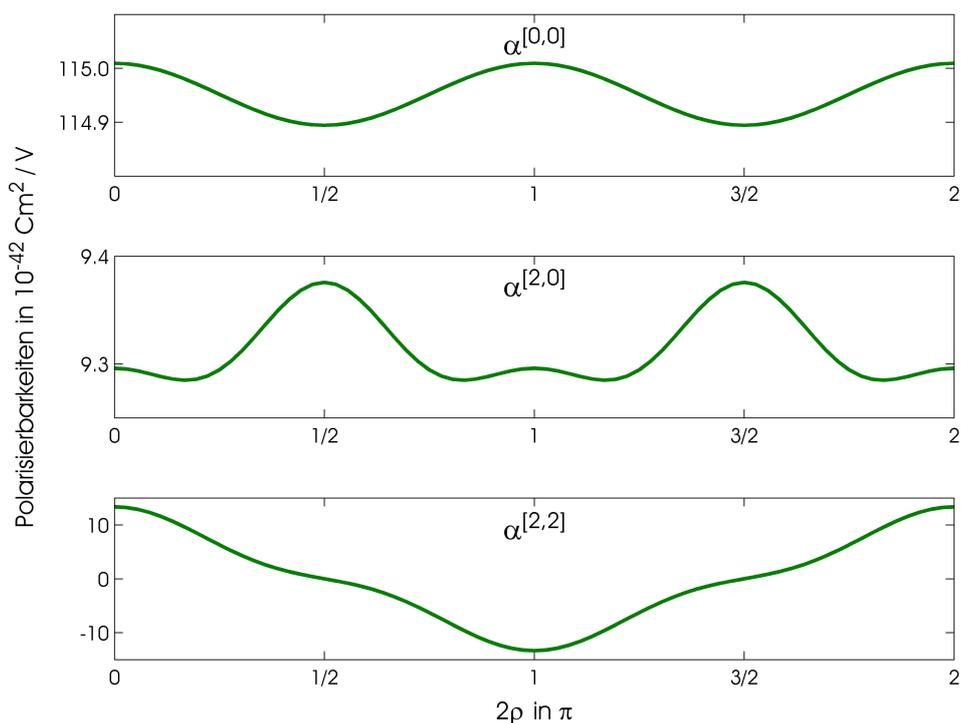


Abbildung 8.12

Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die irreduziblen Komponenten der Polarisierbarkeit $\alpha^{[0,0]}$, $\alpha^{[2,0]}$ und $\alpha^{[2,2]}$ als Funktion des Torsionswinkels ρ .

mit

$$\alpha^{[0,0]}(\rho) = \frac{1}{12} (\alpha_{aa}(\rho) + \alpha_{bb}(\rho) + \alpha_{cc}(\rho)) \quad (8.85b)$$

$$\alpha^{[2,0]}(\rho) = \frac{1}{12} (2\alpha_{aa}(\rho) - \alpha_{bb}(\rho) - \alpha_{cc}(\rho)) \quad (8.85c)$$

$$\alpha^{[2,2]}(\rho) = \frac{1}{4\sqrt{6}} (\alpha_{bb}(\rho) - \alpha_{cc}(\rho)) , \quad (8.85d)$$

siehe Details 8.5 für eine Herleitung. Wie angezeigt, sind alle drei irreduziblen Komponenten der Polarisierbarkeit Funktionen des Torsionswinkels ρ . Sie lassen sich ebenso wie für ein starres Molekül mit Hilfe quantenchemischer Methoden berechnen; im vorliegenden Fall geschah dies mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen auf *CCSD(T)*-Niveau mit *aug-cc-pVTZ*-Basis²⁴). Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.12 zu sehen. Dort ist zu erkennen, dass sich im Vergleich zur Komponente $\alpha^{[2,2]}$ die Komponenten $\alpha^{[0,0]}$ und $\alpha^{[2,0]}$ nur wenig unter der Torsion ändern und in guter Näherung

$$\alpha^{[0,0]}(\rho) \approx \alpha^{[0,0]}(0) = 1,1497 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2/\text{V} \quad (8.94a)$$

$$\alpha^{[2,0]}(\rho) \approx \alpha^{[2,0]}(0) = 9,2959 \cdot 10^{-42} \text{ Cm}^2/\text{V} \quad (8.94b)$$

23) Für die hier verwendeten Relationen zwischen den Euler'schen Winkeln θ, ϕ, χ und den Wigner'schen Rotationsmatrizen D_{m_j, k_j}^J siehe Zare (1988: S. 89).

24) Für eine Erklärung der hier verwendeten Methode vergleiche Jensen (2007: Kapitel 4, Abschnitt 9); zur Beschreibung des verwendeten Basissatzes siehe Jensen (2007: Kapitel 5, Abschnitt 4, Paragraph 6).

Details 8.5

Zur Konstruktion einer symmetriegerechten Wechselwirkung eines nicht-starren Moleküls mit einem linear in e_z -Richtung polarisierten Laserpuls. ²³⁾

Verwendet man einen linear polarisierten Laserpuls zur Ausrichtung eines Moleküls, so schreibt sich der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung in raumfesten Koordinaten als

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -\frac{1}{4}|\epsilon(t)|^2 \alpha_{ZZ}(\rho), \quad (8.86)$$

siehe dazu auch Gleichung (5.44) in Details 5.1. Im Unterschied zu einem starren Molekül ist α_{ZZ} im vorliegenden Fall auch abhängig vom Torsionswinkel ρ . Rechnet man \hat{H}^{WW} in molekülfeste Koordinaten um und verwendet die Typ- I' Konvention, vergleiche Tabelle 2.2, so ergibt sich

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -\frac{1}{4}|\epsilon(t)|^2 \left((\alpha_{cc}(\rho) - \alpha_{bb}(\rho)) \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \chi + (\alpha_{aa}(\rho) - \alpha_{bb}(\rho)) \cos^2 \theta + \alpha_{bb}(\rho) \right), \quad (8.87)$$

was sich unter Verwendung der Relationen

$$\cos^2 \theta = 1/3 (2D_{0,0}^2 + 1) \quad \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \chi = 1/2 - 1/6(2D_{0,0}^2 + 1) - 1/\sqrt{6} (D_{0,2}^2 + D_{0,-2}^2) \quad (8.88)$$

und der Einführung der irreduziblen Komponenten der Polarisierbarkeit Gleichung (8.85b), Gleichung (8.85c) und Gleichung (8.85d) umformen lässt zu

$$\hat{H}^{\text{WW}} = -|\epsilon(t)|^2 \left(\alpha^{[0,0]}(\rho) + \alpha^{[2,0]}(\rho) D_{0,0}^2 + \alpha^{[2,2]}(\rho) (D_{0,2}^2 + D_{0,-2}^2) \right). \quad (8.89)$$

Die im Falle eines starren Moleküls konstante und daher irrelevante irreduzible Komponente $\alpha^{[0,0]}(\rho)$ entfällt aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Torsionswinkel ρ hier (zunächst) nicht. Diese Abhängigkeit vom Torsionswinkel bringt noch eine weitere Besonderheit mit sich, die die Modellierung der Polarisierbarkeiten auf Grundlage quantenchemischer Daten betrifft. Wie in Details 5.2 begründet wurde, sind die raumfesten Komponenten der Polarisierbarkeit invariant unter den Operationen der MS -Gruppe, das heißt, die Produkte aus Wigner'schen Rotationsmatrizen und molekülfesten Komponenten der Polarisierbarkeit aus Gleichung 8.89 müssen ebenfalls invariant unter den Operationen der MS -Gruppe sein. Wie sich mit Hilfe der Methoden aus Kapitel 4, Abschnitt 2, Paragraph 2 und insbesondere Gleichung (4.10) zeigen lässt, transformieren die Wigner'schen Rotationsmatrizen in der Gruppe G_{16} nach

$$D_{0,0}^2 \sim A_1^+ \quad (8.90a)$$

$$D_{0,2}^2 + D_{0,-2}^2 \sim B_1^+, \quad (8.90b)$$

sodass die für die irreduziblen molekülfesten Komponenten der Polarisierbarkeit gelten muss

$$\alpha^{[0,0]}(\rho) \sim A_1^+ \quad (8.91a)$$

$$\alpha^{[2,0]}(\rho) \sim A_1^+ \quad (8.91b)$$

$$\alpha^{[2,2]}(\rho) \sim B_1^+. \quad (8.91c)$$

Um diesen Symmetrieanforderungen gerecht zu werden, können die aus quantenchemischen Berechnungen erhaltenen Ergebnisse nicht beliebig modelliert werden, sondern können nur als Linearkombinationen aus Funktionen geschrieben werden, die die Bedingungen Gleichung (8.91) erfüllen. So zum Beispiel in der Form

$$\alpha^{[0,0]}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n^{[0,0]} \cos(4n\rho) \quad (8.92a)$$

$$\alpha^{[2,0]}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n^{[2,0]} \cos(4n\rho) \quad (8.92b)$$

$$\alpha^{[2,2]}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n^{[2,2]} \cos((4n+2)\rho), \quad (8.92c)$$

da sich zeigen lässt, dass

$$\cos(4n\rho) \sim A_1^+ \quad (8.93a)$$

und

$$\cos((4n+2)\rho) \sim B_1^+, \quad (8.93b)$$

im Einklang mit Abbildung 8.12 und Gleichung (8.94).

gilt. Da unter diesen Voraussetzungen $\alpha^{[0,0]}$ in Gleichung (8.85a) eine additive Konstante ist, spielt sie für die Ausrichtung keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Wie ebenfalls in Details 8.5 begründet wird, lässt sich die verbleibende Komponente $\alpha^{[2,2]}(\rho)$ in sehr guter Näherung als

$$\alpha^{[2,2]}(\rho) \approx \frac{\alpha^{[2,2]}(0)}{6} (5 \cos(2\rho) + \cos(6\rho)) \quad \text{mit } \alpha^{[2,2]}(0) = 1,3344 \cdot 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V} \quad (8.94c)$$

schreiben.

Auch aus diesen Resultaten lassen sich einige Schlussfolgerungen über die Gültigkeit der Voraussetzungen aus den Abschnitten 3 und 4 dieses Kapitels ziehen. Wie sich anhand der expliziten Werte für die irreduziblen Komponenten der Polarisierbarkeit Gleichung (8.94) zeigt, sind die Polarisierbarkeiten $\alpha^{[2,0]}$ und $\alpha^{[2,2]}$ von gleicher Größenordnung und zudem $\alpha^{[2,0]}$ abhängig von ρ . Damit jedoch die Annahme, die Ausrichtung von B_2F_4 mit Hilfe zweier Laserpulse könne als schrittweise durchführbarer Prozess verstanden werden, sich als korrekt erweist, muss eigentlich $\alpha^{[2,0]} \gg \alpha^{[2,2]}$ und $\alpha^{[2,0]} \neq \alpha^{[2,0]}(\rho)$ sein. Da dies für Dibortetrafluorid nicht der Fall ist, führt bereits die Ausrichtung entlang der Hauptachse des Moleküls zu einer Anregung von Zuständen zu unterschiedlichem k_a und unterschiedlichem \tilde{K}_ρ und die in den Abschnitten 3 und 4 verwendete Annahme, dass die Besetzungszahlen der Zustände zu verschiedenem k_a und \tilde{K}_ρ einer thermischen Verteilung entsprechen, ist möglicherweise hinfällig. Ob und welche Konsequenzen die hier diskutierten Erkenntnisse in Bezug auf die Ergebnisse aus Abschnitt 3 und 4 haben, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

8.6 Zusammenfassung In diesem Kapitel wurde am Beispiel des Dibortetrafluorids B_2F_4 die Quantendynamik von Kernspinisomeren nicht-starrer Moleküle nach Wechselwirkung mit nicht-resonanten Laserpulsen untersucht. Ausgangspunkt der Untersuchungen war ein einfaches Modell, demzufolge es möglich ist, die Ausrichtung des Moleküls in zwei voneinander unabhängige Prozesse zu zerlegen, der Ausrichtung des Moleküls entlang seiner Hauptachse und der anschließenden Ausrichtung der beiden BF_2 -Gruppen in der Ebene. In den Abschnitten 2, 3 und 4 wurde der zweite Teil dieses Prozesses für den Fall einer verschwindenden Torsionsbarriere im Detail untersucht. Wesentliche Ergebnisse des ersten Teils der Untersuchungen sind:

Nach der Ausrichtung Dibortetrafluorids entlang seiner Hauptachse lassen sich drei Kernspinisomere des Dibortetrafluorids energetisch unterscheiden, das $A_1[A_2]$ -, das $A_2[A_1]$ - und die beiden $B_1[B_2]$ und $B_2[B_1]$ -Isomere. Nach Wechselwirkung mit einem zweiten in e_X -Richtung polarisierten Laserpuls lassen diese drei Gruppen von Kernspinisomeren ein unterschiedliches Ausrichtungsverhalten in der Ebene senkrecht zur Hauptachse erkennen. So zeigen die einzelnen BF_2 -Gruppen je nach Kernspinisomer in Bezug auf die e_X -Achse zu den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ mit n ungerade ein zueinander komplementäres Ausrichtungsverhalten. Entsprechendes war auch im Ausrichtungsverhalten bzgl. der Torsion des Dibortetrafluorids zu beobachten: Zu den Zeitpunkten $t \approx n\pi t'$ mit n ungerade liegen die Spezies $A_1[A_2]$ und $A_2[A_1]$ vorrangig mit einer verdeckten Konformation vor und die Spezies $B_1[B_2]$ und $B_2[B_1]$ eine vorrangig mit einer gestaffelten Konformation. Ein weiteres Ergebnis ist, dass für die beiden A-Spezies zu keiner Zeit die Wahrscheinlichkeit erhöht ist, sie in einer gestaffelten Konformation zu beobachten, während für die beiden B-Spezies sowohl der Fall eintreten kann, dass sich die beiden BF_2 -Gruppen in einer vorrangig gestaffelte Konformation befinden, als auch der Fall, dass Dibortetrafluorid in einer vorrangig planaren Struktur vorliegt.

Im Anschluss an die Untersuchung des Ausrichtungsverhaltens der Kernspinisomere eines

ausgerichteten Dibortetrafluorids wurde die Möglichkeit untersucht, mit Hilfe eines dritten Laserpulses zeitversetzt und mit unterschiedlicher Polarisation χ_{rel} relativ zum zweiten Laserpuls gerichtete Rotationen anzuregen. Wesentliche Ergebnisse sind hier:

Mit einem um den Winkel $\chi_{\text{rel}} = \pi/4$ relativ zum zweiten gedrehten dritten Laserpuls ist es bei geeigneter Wahl der Verzögerungszeit t_{rel} möglich, kernspinselektiv unidirektionale Rotationen anzuregen. Wählt man $t_{\text{rel}} = 0,88\pi t'$ zeigen die beiden A-Isomere nach dem dritten Laserpuls unidirektionale Rotationen und die beiden B-Isomere unidirektionale Torsionen. Interessant ist auch, dass sich für die A-Isomere unabhängig von der Verzögerungszeit und dem Polarisationswinkel keine gerichteten Torsionen anregen lassen; lediglich für die beiden B-Isomere ist dies möglich. Somit zeigen unterschiedliche Kernspinisomere nicht nur ein komplementäres Ausrichtungsverhalten, sondern sie lassen sich auch in unterschiedlicher Weise zu unidirektionalen Rotationen anregen – ein Ergebnis, dass sich bereits in Kapitel 6 für die Kernspinisomere des Nitromethans ergab. Wie sich in einer detaillierten Diskussion herausstellte, ist die Anregung gerichteter Bewegungen für Dibortetrafluorid nicht direkt messbar. Eine Größe, die sich direkt messen lässt, ist die mittlere Energie des Systems. Für sie wurde gezeigt, dass sie unterschiedlich von den verschiedenen Kernspinisomeren in Form von Torsions- oder Rotationsenergie absorbiert wird.

Im letzten Abschnitt wurden die Ergebnisse des Modells mit den bislang erhaltenen Ergebnissen für die Behandlung der Ausrichtung in vier Dimensionen verglichen. Wichtige Erkenntnisse sind:

Die Gültigkeit der Annahmen des in den Abschnitten 2, 3 und 4 verwendeten Modells wird durch mehrere Faktoren begrenzt. Sowohl der Einfluss der Torsionsbarriere als auch die Form der Wechselwirkung von nicht-ausgerichtetem Dibortetrafluorid mit einem linear polarisierten Laserpuls legen den Schluss nahe, dass für das reale Dibortetrafluorid bereits die Ausrichtung entlang der Hauptachse zu einer Anregung von Zuständen zu höherem k_a und \tilde{K}_ρ führt. Das hat zur Folge, dass die Anfangsverteilungen in den Winkeln χ und ρ bereits vor der Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls nicht mehr isotrop sind. Die Vorstellung, dass sich der Prozess der Ausrichtung des Dibortetrafluorids exakt in mehrere Teilprozesse zerlegen lässt, ist somit zumindest streitbar. Welchen quantitativen Effekt die beiden genannten Faktoren auf die Ergebnisse der Abschnitte 3 und 4 zur Quantendynamik des Dibortetrafluorids haben, müssen Folgeuntersuchungen zu dieser Arbeit klären.

Dies war das letzte Kapitel dieser Arbeit mit neuen Erkenntnissen. Es ist nun an der Zeit, um die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammenzufassen, die hier angewendeten Methoden hinsichtlich ihrer Grenzen zu diskutieren und einige Ideen für zukünftige Untersuchungen aufzuzeigen.

»Wissenschaft kann die letzten Rätsel der Natur nicht lösen. Sie kann es deswegen nicht, weil wir selbst ein Teil der Natur und damit auch ein Teil des Rätsels sind, das wir lösen wollen.«

Max Planck

9

Zusammenfassung, Grenzen der verwendeten Methoden und Ideen für die Zukunft

9.1 **Zentrale Ergebnisse dieser Arbeit** In dieser Arbeit wird die Wellenpaketdynamik der Kernspinisomere von Molekülen untersucht. Dazu wurden in Form ausführlicher Einleitungen zunächst alle dafür notwendigen Konzepte erläutert und zum Teil illustriert, begonnen bei der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bis hin zur MS-Gruppe eines Moleküls. Die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit lassen sich zu zwei Komplexen unterschiedlichen Gewichts zusammenfassen: die Ergänzung und Erweiterung der Methodik zur Identifikation von Kernspinisomeren mit Hilfe von MS-Gruppen einerseits und die ausgiebige Untersuchung der Kernspinselektivität der Wellenpaketdynamik von Molekülen, die in Form von mehr als zwei unterscheidbaren Kernspinisomeren existieren, nach der Wechselwirkung mit statischen und zeitabhängigen Magnetfeldern beziehungsweise mit nicht-resonanten Laserpulsen moderater Feldstärke andererseits. Die wesentlichen Ergebnisse des ersten Komplexes sind:

□ **Ergänzung der Methodik zur Bestimmung von Kernspinisomeren**

Zunächst wurden in dieser Arbeit die Methoden zur Identifikation von Kernspinisomeren um einige Aspekte ergänzt und um den Fall der Identifikation von Kernspinisomeren in Laserfeldern erweitert. Dass sich unterscheidbare Kernspinisomere eines Moleküls grundsätzlich mit Hilfe dessen MS-Gruppe auf Grundlage des Symmetrisierungspostulats bestimmen lassen, ist zwar längst bekannt – sie sind definiert als unterschiedliche Kombinationen aus Orts- und Kernspinfunktionen. Hier wurde jedoch gezeigt, dass es je nach Struktur der MS-Gruppe zu Schwierigkeiten bei der Identifikation dieser Kombinationen kommen kann; möglicherweise lassen sich keine *eindeutigen* Kombinationen finden. Es wurde herausgearbeitet, dass dieser Fall nur dann eintreten kann, wenn sich die MS-Gruppe des Moleküls nicht als direktes Produkt ihrer Permutationsuntergruppe und der Inversionsgruppe schreibt. Eine eindeutige Definition ist jedoch stets möglich, wenn man statt der

MS-Gruppe selbst ihre Permutationsuntergruppe verwendet. Diese neuen Erkenntnisse wurden mit der herkömmlichen Art der Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats verglichen und es wurde klar abgegrenzt, worin die Unterschiede zwischen beiden Vorgehensweisen liegen. Mit Hilfe der modifizierten Methodik wurden die Kernspinisomere des Propadiens, des Ethens, des vierfach deuterierten Ethens, des Tetrafluorethens, des Nitromethans, des Dibortetrafluorids und des Methanols identifiziert; bis auf die Moleküle Ethen und Methanol geschah dies hier zum ersten Mal. Des Weiteren wurde die Unterscheidbarkeit von Kernspinisomeren in Laserfeldern diskutiert. Dazu wurde das bisherige Konzept der »Version« eines Moleküls um die »feldeingekleidete Version« erweitert. Es wurde gezeigt, dass sich durch das Laserfeld die Anzahl der ausführbaren Operationen der MS-Gruppe verringert. Angewandt und diskutiert wurde dieses neue Konzept anhand des Beispiels der adiabatischen Ausrichtung des Dibortetrafluorids entlang seiner Hauptachse.

Die Wellenpaketdynamik der hier behandelten Moleküle wurde für verschiedene Prozesse untersucht. Zum einen wurde das Ausrichtungsverhalten von Kernspinisomeren mehratomiger, nicht-linearer, starrer und nicht-starrer Moleküle simuliert; andererseits wurde die Nutzbarkeit der Kernspinselektivität der Quantendynamik in Form von gerichteten Rotationen, von Energie und zur Unterscheidung von Isotopomeren diskutiert. Wichtige Ergebnisse sind dabei:

□ **Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten mehratomiger, nicht-linearer, starrer Moleküle mit mehr als zwei Kernspinisomeren**

Das Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere starrer Moleküle nach der Wechselwirkung mit einem (im Vergleich zu einer typischen Rotationsperiode) kurzen Laserpuls wurde für den symmetrischen Kreisel Propadien und die asymmetrischen Kreisel Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen simuliert. Die drei genannten asymmetrischen Kreisel existieren in Form von vier beobachtbaren Kernspinisomeren, die sich alle hinsichtlich ihrer Ausrichtungsdynamik unterscheiden. Es wurde demonstriert, dass sich dabei das Verhalten jener Kernspinisomere als besonders interessant erweist, die sich energetisch nur wenig voneinander unterscheiden. Sie zeigen zum Zeitpunkt einer »Viertelrekurrenz« ein komplementäres Ausrichtungsverhalten: Ist für das eine Isomer Ausrichtung zu beobachten, zeigt das dazu komplementäre Isomer Anti-Ausrichtung und umgekehrt. Für Propadien ließen sich hingegen nur drei Kernspinisomere hinsichtlich ihrer Quantendynamik unterscheiden; zwei davon zeigten ein Verhalten, das dem Ausrichtungsverhalten der Kernspinisomere eines linearen Moleküls ähnlich ist. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die Kernspinisomere aller untersuchten Kreisel bei moderaten Feldintensitäten unterschiedlich effizient ausrichten lassen; zwei Kernspinisomere zeigten eine nicht monotone Abhängigkeit des maximalen Ausrichtungsgrads von der Feldintensität des eingesetzten Laserpulses. Zudem konnte beobachtet werden, dass sich alle Kernspinisomere um so besser ausrichten und bezüglich ihres Ausrichtungsverhaltens unterscheiden lassen, je ähnlicher das untersuchte Molekül einem symmetrischen Kreisel ist.

□ **Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten nicht-starrer Moleküle**

Im Rahmen eines Modells konnte für Dibortetrafluorid gezeigt werden, dass sich auch die Kernspinisomere nicht-starrer Moleküle in ihrem Ausrichtungsverhalten unterscheiden. Hier ließ sich als neuer Aspekt nachweisen, dass die Quantendynamik der Konformationsänderung von Molekülen von der Art der Kernspinisomere abhängt: An bestimmten Zeitpunkten ist die Struktur eines Isomeres (vorrangig) planar, während gleichzeitig die Struktur eines anderen Kernspinisomers (vorrangig) gewinkelt vorliegt. Diese Ergebnisse

implizieren, dass auch chemische Reaktionen kernspinselektiv sein können.¹⁾

□ **Anwendungen kernspinselektiver Quantendynamik: Trennung von Isotopomeren, gerichtete Bewegung von Molekülen und Energieabsorption**

Es wurde anhand des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens und des $(Z)\text{-}[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens diskutiert, dass sich die Kernspinselektivität im Ausrichtungsverhalten auch dazu nutzen lassen kann, zueinander isotopologe Verbindungen voneinander zu unterscheiden. Ferner wurde in verschiedenen Zusammenhängen gezeigt, dass sich durch den Einsatz magnetischer oder Laserfelder unterschiedliche Kernspinisomere einer Verbindung zu gerichteten Rotationen mit entgegengesetztem Drehsinn anregen lassen. Am Beispiel der Torsion des Nitromethans wurde demonstriert, dass sich nach Einsatz von statischen und zeitabhängigen Magnetfeldern die Methylgruppe des Ortho- und Paranitromethans in entgegengesetzte Richtungen drehen. Ein analoger Effekt konnte für die Kernspinisomere des Dibortetrafluorids beobachtet werden: Verwendet man zwei nicht-resonante Laserpulse mit unterschiedlicher Polarisierung relativ zueinander, so lassen sich je nach Wahl der Verzögerungszeit des zweiten Laserpulses die Kernspinisomere zu unidirektionalen Torsionen beziehungsweise Rotationen anregen. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Methoden sind die Größe und Zeitskala des beobachteten Effekts: Beim Einsatz von Magnetfeldern ist der erzeugte Drehimpuls klein, das heißt deutlich kleiner als \hbar und die Zeitskala, auf der sich der Effekt beobachten lässt, deutlich größer als eine Torsionsperiode. Verwendet man hingegen zwei Laserpulse, so ist dies nicht der Fall: Hier ist der erzeugte Drehimpuls von gleicher Größenordnung wie \hbar und die Zeitskala, auf der sich der Effekt beobachten lässt, ist deutlich kleiner als die Dauer einer Torsionsperiode. Schließlich wurde gezeigt, dass sich durch die Wahl verschiedener Verzögerungszeiten des zweiten Laserpulses die Größe des Energieerwartungswertes für jedes Kernspinisomer unterschiedlich steuern lässt.

Im Folgenden wird nun noch darauf eingegangen, welche Grenzen die zum Erhalt der Ergebnisse dieser Arbeit verwendeten Modelle haben, bevor zum Abschluss ein Ausblick auf mögliche zukünftige Fragestellungen gegeben wird.

9.2 Zu den Grenzen der hier verwendeten Methoden Jedes der hier erhaltenen Ergebnisse beruht auf Annahmen und Modellen. Modelle haben Grenzen, das ist bekannt, so auch die hier verwendeten. Der Bogen ließe sich dabei sehr weit spannen: Die hier zugrunde gelegte nicht-relativistische Quantentheorie zur Beschreibung der untersuchten Moleküle ist genau genommen nur eine Näherung; es wurde die Dipolnäherung zur Beschreibung der Wechselwirkung der Moleküle mit einem *klassischen* Feld verwendet; zur Beschreibung eines molekularen Gases wurde angenommen, die Moleküle des Gases würden nicht miteinander wechselwirken; das Symmetrisierungspostulat ist die Grundlage für die Identifikation der Kernspinisomere von Molekülen... Alle möglichen Probleme zu erörtern, die mit den hier verwendeten Methoden verbunden sein könn(t)en, ginge sicher zu weit. Es sollen hier nur einzelne Aspekte diskutiert werden, die mir besonders relevant erscheinen.

□ **Moleküle sind keine starren Kreisel**

Die Idee, dass sich die Rotationen eines Moleküls als die Rotationen eines starren Kreisels beschreiben lassen, ist nur eingeschränkt sinnvoll. Das ist bereits nach klassischer Vorstellung einsichtig: Während das Molekül rotiert, schwingt es auch; die Rotationskonstanten des Moleküls sind keine konstanten Größen. Dies hat eine Reihe von »Kopplungen« zur

¹⁾ Und es auch sind, wie bereits Quack (1977) für die reaktive Streuung kleiner Moleküle, wie zum Beispiel von Methylhaliden an Fluor, fand.

Folge; eine davon ist die Zentrifugalverzerrung. Es ist bekannt, dass diese Verzerrung auch für die Ausrichtung von Molekülen relevant ist: Sie führt zu einem Verlust der Rekurrenzstruktur der Ausrichtungssignale, wie man aus Experimenten zur Ausrichtung von linearen und symmetrischen Kreiseln weiß.²⁾ Man weiß aber auch, dass sich derartige Effekte in der Regel erst auf einer Zeitskala von 10^{-9} s, also auf einer Zeitskala von Nanosekunden bemerkbar machen. Zudem hängt der Einfluss dieses Effektes von der Ausgangstemperatur des Gases und der Intensität der zur Ausrichtung eingesetzten Laserpulse ab. Für die Ergebnisse aus Kapitel 7 und 8 dieser Arbeit dürfte der Einfluss der Zentrifugalverzerrung dennoch als gering einzuschätzen sein, da die Unterschiede der einzelnen Kernspinisomere bereits auf Zeitskalen unter einer Rekurrenzzeit hervortreten, das heißt innerhalb weniger Picosekunden. Für die Ergebnisse aus Kapitel 6, für die die Ausrichtung als eine Möglichkeit diskutiert wurde, um die dort zur Voraussetzungen gemachten Bedingungen herzustellen, ist dies anders: Die dort beschriebenen Effekte sind auf einer Zeitskala von Millisekunden zu beobachten. Somit könnte für die Untersuchungen aus Kapitel 6 die Berücksichtigung von Zentrifugalverzerrungen durchaus zu modifizierten Ergebnissen führen.

□ Moleküle wechselwirken miteinander und ihrer Umgebung

Die Ausrichtung von Molekülen, die hier in verschiedenen Zusammenhängen diskutiert wurde, basiert auf dem quantenmechanischen Phänomen der Kohärenz – durch den Einsatz von Laserpulsen werden räumlich stark lokalisierte Wellenpakete, das heißt *kohärente* Superpositionen von Rotations- beziehungsweise Rotations-Torsions-Eigenzuständen von Molekülen erzeugt. Es ist bekannt, dass dieses Phänomen durch die Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer Umgebung mit fortschreitender Zeit verloren geht, mit der Konsequenz, dass die klaren Rekurrenzstrukturen des Ausrichtungssignals verschwinden und der maximale Grad der Ausrichtung reduziert wird.³⁾ Die Größe dieses Effekts ist von vielen Parametern abhängig, wie der Art des Mediums, das zum Kühlen des Gases verwendet wird, dem Druck und der Temperatur des Gases oder der Intensität des zur Ausrichtung eingesetzten Laserpulses. Ein zweiter in diesem Zusammenhang relevanter Prozess ist der der Populations-Relaxation, das heißt die Abnahme des Besetzungsgrades angeregter Rotationszustände. Die Ursachen für diese Abnahme sind komplex; eine Möglichkeit zur Rückkehr eines Systems in das thermische Gleichgewicht ist über Stoßprozesse mit der Umgebung. Auch dieser Mechanismus führt zu einer Reduzierung des Ausrichtungssignals.⁴⁾ Welchen Einfluss die beiden genannten Prozesse auf die hier untersuchte Kernspinselektivität haben, kann nicht allgemein beantwortet werden. Grundsätzlich gilt hier jedoch das Gleiche wie bei den im vorherigen Absatz besprochenen Zentrifugalverzerrungen: Da die hier untersuchten Effekte bereits innerhalb einer Rekurrenzzeit hervortreten, dürften zumindest für die Ergebnisse aus Kapitel 7 und 8 die Prozesse der Dekohärenz und der Populations-Relaxation eine untergeordnete Rolle spielen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich durch geeignet gewählte Laserparameter diese Effekte gut kontrollieren lassen.⁵⁾

□ Die Torsionen von Molekülen sind nicht barrierefrei

Eine wesentliche Näherung, die bei den durchgeführten Simulationen zur Quantendynamik der Kernspinisomere hier als legitim vorausgesetzt wurde, ist die verschwindende

2) Für lineare Moleküle existieren Untersuchungen an molekularem Stickstoff, vergleiche Owschimikow/Königsmann/Maurer/Giese/Ott/Schmidt/Schwentner (2010); für die Klasse der symmetrischen Kreiseln existieren zum Untersuchungen für Methylfluorid CH_3F , siehe dazu Hamilton/Seideman/Ejdrup/Poulsen/Bisgaard/Viftrup/Stapelfeldt (2005).

3) Siehe dazu Ramakrishna/Seideman (2005).

4) Vergleiche Ramakrishna/Seideman (2005) oder Pelzer/Ramakrishna/Seideman (2008).

5) Siehe dazu zum Beispiel Pelzer/Ramakrishna/Seideman (2008).

Torsionsbarriere. Ihre Berücksichtigung bewirkt nicht nur, dass sich die (Differenzen der) Torsionsenergien des Moleküls verschieben, sondern sie hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Quantendynamik des Moleküls. Wie diese Konsequenzen im Detail aussehen könnten, wurde bereits in Kapitel 6, Abschnitt 4 und Kapitel 8, Abschnitt 5 diskutiert und soll hier nicht reproduziert werden. Nur ist es wichtig zur Einordnung der dort erhaltenen Ergebnisse, den idealisierenden Charakter der Vernachlässigung der Torsionsbarriere zu erinnern. In zukünftige Untersuchungen sollten die Torsionsbarrieren in die Behandlung eingeschlossen werden.

□ **Die vollständige Ausrichtung eines nicht-starren Moleküls entlang seiner Hauptachse ist ein stark idealisiertes Modell**

Für die Ergebnisse aus Kapitel 6 und die meisten Ergebnisse aus Kapitel 8 wurde vorausgesetzt, dass die untersuchten Moleküle entlang ihrer Hauptachse perfekt ausgerichtet sind und diese Ausrichtung keinerlei Einfluss auf die Zustände der untersuchten Freiheitsgrade hat. Wie sich in Kapitel 8, Abschnitt 5, Paragraph 3 zeigte, ist diese Annahme nur bedingt sinnvoll: Die Ausrichtung entlang der Hauptachse des Moleküls hat auch Einfluss auf dessen Torsionszustände. Zudem stellt sich die Frage, ob die Ausrichtung entlang der Hauptachse überhaupt soweit möglich ist, dass die Tunnelzeit zwischen den feldeingekleideten Versionen des Moleküls, vergleiche Kapitel 5, Abschnitt 5, Paragraph 3, deutlich länger ist als die Dauer der Torsionsdynamik. Insbesondere für die Ergebnisse aus Kapitel 6 ist diese Frage von besonderer Relevanz: Der dort beobachtete Effekt läuft auf einer Zeitskala von Millisekunden ab. Um das dort untersuchte Nitromethan so auszurichten, dass die Tunneldauer durch die durch das Laserfeld erzeugte Potentialbarriere deutlich länger ist, müssten sehr wahrscheinlich Laserpulse mit sehr hoher Intensität verwendet werden. Dies ist jedoch insofern problematisch, als bei hohen Laserintensitäten Tunnelionisationen auftreten können, die wiederum zur Zerstörung des Moleküls führen könnten.⁶⁾ Eine Antwort auf diese Frage lässt sich jedoch nur durch entsprechende Simulationen oder Experimente beantworten.

Dies sind gewiss nur einige der Einschränkungen der hier erhaltenen Ergebnisse; sicher lassen sich noch weitere auflisten. Zum Abschluss soll nun noch umrissen werden, welche Folgeuntersuchungen auf den Resultaten dieser Arbeit aufbauen könnten.

9.3 Einige Ideen für Folgeuntersuchungen Die hier durchgeführten Untersuchungen sind grundlegender Natur. Im Fokus dieser Arbeit steht der Versuch die Wellenpaketdynamik nach der Wechselwirkung mit Laserpulsen für starre und nicht-starre Moleküle, die in Form von mehr als zwei Kernspinisomeren existieren, zu beschreiben und zu systematisieren. Für die Anwendungen können die erhaltenen Ergebnisse jedoch nur als Orientierung dienen; hier steht man noch am Anfang von vielen Möglichkeiten. Einige wenige von ihnen sollen im Folgenden etwas genauer diskutiert werden.

□ **Ausrichtung von nicht-starren Molekülen für vier Freiheitsgrade**

Aufbauend auf den Ergebnissen des fünften Abschnitts von Kapitel 8 sind eine Reihe von Folgeuntersuchungen denkbar. Zunächst liegt es nahe, die dort diskutierten Ergebnisse zu verwenden, um die Ausrichtung des Dibortetrafluorids bei Berücksichtigung aller Rotations-Kontorsions-Freiheitsgrade zu simulieren und zu analysieren. Es wäre dabei nicht nur interessant zu untersuchen, wie sich die einzelnen Kernspinisomere hinsichtlich ihres Ausrichtungsverhalten unterscheiden, sondern auch, inwieweit sich die Ausrichtung von

6) Siehe dazu zum Beispiel Bandrauk/Manz/Vrakking (2009).

Molekülen tatsächlich in schrittweise Mechanismen zerlegen lässt: Welche Grenzen hat diese Sichtweise? Unter welchen Bedingungen? Und mit Hilfe welcher Strategien lassen sich die hier formulierten Annahmen realisieren?

□ **Quantendynamik nach der Wechselwirkung mit mehreren Laserpulsen**

Wie insbesondere in Abschnitt 4 von Kapitel 8 gezeigt wurde, ist es mit Hilfe mehrerer Laserpulse möglich, gerichtete Bewegungen anzuregen. Es wäre nun spannend zu untersuchen, ob dies zum Beispiel auch für die in Kapitel 7 untersuchten asymmetrischen Kreisel realisiert werden kann. Insbesondere ist interessant, ob sich auch hier komplementäre Eigenschaften zeigen, das heißt, ob unterschiedliche Kernspinisomere nach der Wechselwirkung mit dem gleichen Laserpuls in entgegengesetzte Richtungen rotieren. Im Zusammenhang mit der Beantwortung dieser Frage wäre es auch erstrebenswert zu untersuchen, inwieweit die Polarisation des Laserpulses eine Rolle spielt. Wie frühere Untersuchungen zeigten⁷⁾, kann der Einsatz von zirkular-polarisierten Laserpulsen bei der Anregung von unidirektionalen Bewegungen durchaus sehr erfolgreich sein. Darüber hinaus wäre es lohnend, die Möglichkeit zu untersuchen, durch den Einsatz mehrerer Laserpulse die (Anti-)Ausrichtung einzelner Kernspinisomere zu verbessern beziehungsweise zu unterdrücken, ähnlich dem Fall des Ortho- und Parawassers aus Kapitel 1, Abschnitt 3, Paragraph 2. Strategien für die Verbesserung der nicht-adiabatischen Ausrichtung von Molekülen wurden bereits formuliert⁸⁾ und auch für asymmetrische Kreisel getestet⁹⁾. Durch ihre Anwendung könnten die notwendigen Voraussetzungen geschaffen werden, um die einzelnen Kernspinisomere voneinander zu trennen.

□ **Wie lassen sich die unidirektionalen Rotationen von Molekülen nach der Wechselwirkung mit Magnetfeldern erklären?**

Eine weitere spannende Alternative für Folgearbeiten ist eine detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung von Molekülen mit Magnetfeldern zur Anregung von unidirektionalen Rotationen. Die hier gewonnenen Ergebnisse für Nitromethan zeigten zwar, dass eine derartige Erzeugung gerichteter Bewegungen mit Hilfe von Magnetfeldern prinzipiell möglich ist. Jedoch konnten die experimentellen Ergebnisse von Clough und Mitarbeitern¹⁰⁾ nicht reproduziert werden; der hier beobachtete Effekt ist dafür zu klein. Um die Ursache dieses Effektes aufzuklären, könnten zum Beispiel andere Kernspinwechselwirkungen oder die Torsionsbarriere bei späteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

□ **Trennung von Kernspinisomeren**

Eine andere interessante Weiterentwicklung der hier angestellten Untersuchungen ist die Ausnutzung der kernspinselektiven Ausrichtung zur Trennung der unterschiedlichen Kernspinisomere einer Verbindung. So wäre es zum Beispiel denkbar, eine solche räumliche Trennung durch den Einsatz inhomogener statischer und/oder Laserfelder zu erreichen. Inhomogene Felder können die Translationsfreiheitsgrade eines Moleküls manipulieren, das heißt, sie können die Moleküle von ihrer Flugbahn ablenken. Es ist bekannt, dass das Ausmaß dieser Ablenkung vom Grad der Ausrichtung der molekularen Probe vor Eintritt in die inhomogenen Felder bestimmt ist.¹¹⁾ Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit wird deutlich, dass dies dazu dienen kann, unterschiedliche Kernspinisomere voneinander zu trennen: Richtet man die molekulare Probe vor Eintritt in die inhomogenen

7) Siehe dazu zum Beispiel Barth (2009).

8) Siehe dazu zum Beispiel Leibscher/Averbukh/Rabitz (2004).

9) Vergleiche Pabst/Santra (2010).

10) Siehe Clough/Horsewill/Johnson/Sutcliffe/Tomsah (1995).

11) Dies kann nachgelesen werden in Gershnel/Averbukh (2010a).

Felder mit Hilfe eines oder mehrerer Laserpulse aus und wählt den Zeitpunkt des Eintritts in das inhomogene Feld so, dass er mit dem Zeitpunkt des größtmöglichen Unterschieds im Ausrichtungssignal der verschiedenen Kernspinisomere zusammenfällt, werden die einzelnen Kernspinisomere der Moleküle unterschiedlich stark im inhomogenen Feld abgelenkt und somit räumlich voneinander getrennt. Diese Vorgehensweise könnte sich als interessante Alternative zu den bisherigen Trennverfahren von Kernspinisomeren, wie der *light-induced drift*-Methode, etablieren.¹²⁾

Dies sind nur einige Vorschläge, wie die hier durchgeführten Untersuchungen erweitert werden könnten. Man darf gespannt sein, welche Erkenntnisse und mögliche Anwendungen sich aus ihnen ergeben.

¹²⁾ Ein Überblick zu diesen Trennverfahren gibt zum Beispiel Chapovsky/Hermans (1999).

Literaturverzeichnis

ABRAMOWITZ, M./I. A. STEGUN (1972): »Handbook of mathematical functions«. 9. Auflage. New York: Dover.

AL-JABOUR, S. (2011): »Molecular symmetry, quantum chemistry and dynamics: Simulation of laser driven molecular torsion in the presence of a conical intersection«. Dissertation. Berlin: Freie Universität.

ALFALAH, S./D. KINZEL/J. GONZÁLEZ-VÁSQUEZ/L. GONZÁLEZ (2010): »Non-adiabatic photoisomerization versus photodissociation dynamics of the chiral fluoroethylene derivative (4-methylcyclohexylidene) fluoromethane«. In: Chemical Physics 369, S. 138 ff.

APAYDIN, F./S. CLOUGH (1968): »Nuclear magnetic resonance line shapes of methyl groups undergoing tunnelling rotation«. In: Journal of Physics C: Solid State Physics 2, S. 932 ff.

ARTAMONOV, M./T. SEIDEMAN (2008): »Theory of three-dimensional alignment by intense laser pulses«. In: Journal of Chemical Physics 128, S. 154313–1 ff.

ARTAMONOV, M./T. SEIDEMAN (2010): »Optimal-control approach to field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules«. In: Physical Review A 82, S. 023413–1 ff.

ASSMANN, M./M. SANZ SANZ/G. PÉREZ-HERNÁNDEZ/G. A. WORTH/L. GONZÁLEZ (2010): »Excited state dynamics of a model asymmetric rotor«. In: Chemical Physics 377, S. 86 ff.

ATKINS, P./R. FRIEDMAN (2005): »Molecular quantum mechanics«. 4. Auflage. New York: Oxford University Press.

BACHMAN, D. (2007): »Advanced calculus demystified«. New York: McGraw Hill.

BALZANI, N./A. CREDI/M. VENTURI, Hrsg. (2004): »Molecular devices and machines«. 1. Neudruck. Weinheim: Wiley - VCH.

BANDRAUK, A. D./J. MANZ/M. J. J. VRAKING, Hrsg. (2009): »Special issue: attosecond molecular dynamics«. In: Chemical Physics 366.

- BARTH, I. (2009): »Quantum control of electron and nuclear circulations, ring currents, and induced magnetic fields in atoms, ions, and molecules by circularly polarized laser pulses«. Dissertation. Berlin: Freie Universität.
- BARTH, I./C. LASSER (2009): »Trigonometric pulse envelopes for laser-induced quantum dynamics«. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 42, S. 235101–1 ff.
- BAUDER, A./R. MEYER/H. H. GÜNTARD (1974): »The isometric group of non-rigid molecules«. In: *Molecular Physics* 28, S. 1305 ff.
- BELZ, S. (2011): »Laser control of torsional nuclear wave packet dynamics via conical intersections«. Dissertation. Berlin: Freie Universität.
- BELZ, S./T. GROHMANN/M. LEIBSCHER (2009): »Quantum dynamical simulations for nuclear spin selective laser control of ortho- and para-fulvene«. In: *Journal of Chemical Physics* 131, S. 034305–1 ff.
- BISHOP, D. M. (1993): »Group theory and chemistry«. New York: Dover.
- BLUM, K. (1981): »Density matrix theory and applications«. New York: Plenum Press.
- BONE, R. G. A./T. W. ROWLANDS/N. C. HANDY/A. J. STONE (1991): »Transition states from molecular symmetry groups«. In: *Molecular Physics* 72, S. 33 ff.
- BONHOEFFER, K. F./P. HARTECK (1929): »Über Para- und Orthowasserstoff«. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie B* 4, S. 113 ff.
- BONIN, K. D./V. V. KRESNIN (1997): »Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters«. Singapore: World Scientific.
- BOWATER, I. C./J. M. BROWN/A. CARRINGTON (1973): »Microwave spectroscopy of nonlinear free radicals«. In: *Proceedings of the Royal Society A* 333, S. 265 ff.
- BREDTMANN, T. (2009): »Quantendynamische Simulationen zur Laserkontrolle von Kernschwingungen: Schwingungsdämpfung in Systemen mit konischer Durchschneidung«. Masterarbeit. Berlin: Freie Universität.
- BROWN, J./A. CARRINGTON (2003): »Rotational spectroscopy of diatomic spectroscopy«. Cambridge: Cambridge University Press.
- BRÜCKNER, R. (2003): »Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden«. Heidelberg/Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
- BUNKER, P. R. (1973): »The effects of electric and magnetic fields on molecular symmetry«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 48, S. 181 ff.
- BUNKER, P. R./B. J. HOWARD (1983): »Moving and fixed reference frames for symmetry operations«. In: *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. Bd. 23. *Symmetry and Properties of Non-rigid Molecules: a Comprehensive Survey*. Elsevier, S. 29 ff.
- BUNKER, P. R./P. JENSEN (1998): »Molecular symmetry and spectroscopy«. 2. Auflage. Ottawa: National Research Council of Canada.
- BUNKER, P. R./P. JENSEN (2005): »Fundamentals of molecular symmetry«. Bristol/Philadelphia: Institute of Physics Publishing.

- BUNKER, P. R./P. JENSEN (2009): »Spectroscopy and broken symmetry«. In: *Frontiers of molecular spectroscopy*. Hrsg. von J. LAANE. Amsterdam: Elsevier, S. 321 ff.
- BYCHKOV, S. S./B. A. GRISHANIN/V. N. ZADKOV/H. TAKAHASHI (2002): »Laser coherent control of molecular chiral states via entanglement of the rotational and torsional degrees of freedom«. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 33, S. 962 ff.
- BYRON JR., F.W./R.W FULLER (1992): »Mathematics of classical and quantum physics«. New York: Dover.
- CAREY, F. A./R. J. SUNDBERG (1995): »Organische Chemie«. Weinheim: Wiley - VCH.
- CARLEY, R. E./E. HEESSEL/H. H. FIELDING (2005): »Femtosecond lasers in gas phase chemistry«. In: *Chemical Society Reviews* 34, S. 949 ff.
- CHAPOVSKY, P. L. (1991): »CH₃F spin-modification conversion induced by nuclear magnetic dipole-dipole interactions«. In: *Physical Review A* 43, S. 3624 ff.
- CHAPOVSKY, P. L./L. J. F. HERMANS (1999): »Nuclear spin conversion in polyatomic molecules«. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 50, S. 315 ff.
- CLOUGH, S. (1971): »Quantum tunneling effects on nuclear magnetic resonance line width«. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4, S. 1075 ff.
- CLOUGH, S./A. J. HORSEWILL/M. R. JOHNSON/R. SUTCLIFFE/I. B. I. TOMSAH (1995): »A molecular motor«. In: *Europhysics Letters* 29, S. 169 ff.
- CLOUGH, S./A. J. HORSEWILL/P. J. McDONALD/F. O. ZELAYA (1985): »Molecular tunneling measured by dipole-dipole-driven magnetic resonance«. In: *Physical Review Letters* 55, S. 1794 ff.
- COHEN-TANNOUJJI, B./B. DIU/F. LALOË (1999): »Quantenmechanik«. 2. Auflage. Berlin/New York: Walter deGruyter.
- COTTON, F. A. (1971): »Chemical applications of group theory«. 2. Auflage. New York: Wiley.
- DEEB, O./M. LEIBSCHER/J. MANZ/W. VON MUELLERN/T. SEIDEMAN (2007): »Toward separation of nuclear spin isomers with coherent light«. In: *ChemPhysChem* 8, S. 322 ff.
- DEMTRÖDER, W. (2000): »Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper«. 2. Auflage. Berlin/Heidelberg/New York: Springer.
- DIEZEMANN, G./W. HÄUSLER (1993): »Symmetry-species conversion in CD₃ systems«. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 5, S. 6138 ff.
- DIEZEMANN, G./H. SILLESCU/D. VAN DER PUTTEN (1991): »Spin lattice relaxation rates of tunneling CD₃ groups«. In: *Zeitschrift für Physik B* 83, S. 245 ff.
- DIU, B./C. GUTHMANN/D. LEDERER/B. ROULET (1994): »Grundlagen der Statistischen Physik«. Berlin/New York: Walter deGruyter.
- DOMCKE, W./D. R. YARKONY/H. KÖPPEL, Hrsg. (2004): »Conical intersections«. Bd. 15. *Advanced series in physical chemistry*. Singapore: World Scientific.
- DOMCKE, W./D. R. YARKONY/H. KÖPPEL, Hrsg. (2011): »Conical intersections«. Bd. 17. *Advanced series in physical chemistry*. Singapore: World Scientific.

- DUCKETT, S. B./C. J. SLEIGH (1999): »Applications of the parahydrogen phenomenon: A chemical perspective«. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 34, S. 71 ff.
- DUCKETT, S. B./N. J. WOOD (2008): »Parahydrogen-based NMR methods as a mechanistic probe in inorganic chemistry«. In: *Coordination Chemistry Reviews* 252, S. 2278 ff.
- EDMONDS, A. R. (1960): »Drehimpulse in der Quantenmechanik«. 2. Auflage. Mannheim: Hochschultaschenbücher-Verlag.
- EMID, S./R. A. WIND (1974): »Limited spin diffusion and non-exponential spin-lattice relaxation of CH₃ groups in solids«. In: *Chemical Physics Letters* 27, S. 312 ff.
- ERNST, R. R./G. BODENHAUSEN/A. WOKAUN (1987): »Principles of magnetic resonance in one or two dimensions«. Oxford: Clarendon press.
- FELKER, P.M (1992): »Rotational coherence spectroscopy: studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods«. In: *Journal of Physical Chemistry* 96, S. 7844 ff.
- FERINGA, B. L., Hrsg. (2001): »Molecular switches«. Weinheim: Wiley - VCH.
- FERINGA, B. L. (2007): »The art of building small«. In: *Journal of Organic Chemistry* 72, S. 6635 ff.
- FILSINGER, F./J. KÜPPER/G. MEIJER/L. HOLMEGAARD/J. H. NIELSEN/I. NEVO/J. L. HANSEN/H. STAPELFELDT (2009): »Quantum-state selection, alignment, and orientation of large molecules using static electric and laser fields«. In: *Journal of Chemical Physics* 131, S. 064309–1 ff.
- FILSINGER, F./G. MEIJER/J. HANSEN/J. MAURER/J. NIELSEN/L. HOLMEGAARD/H. STAPELFELDT (2009): »Pure samples of individual conformers: the separation of stereoisomers of complex molecules using electric fields«. In: *Angewandte Chemie (International Edition)* 48, S. 6900 ff.
- FISCHER, H./H. KAUL (2004): »Mathematik für Physiker: Band 2 - Gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen, mathematische Grundlagen der Quantenmechanik«. 2. Auflage. Wiesbaden: Teubner.
- FLEISCHER, S./I. S. AVERBUKH/Y. PRIOR (2007): »Selective alignment of molecular spin isomers«. In: *Physical Review Letters* 99, S. 093002–1 ff.
- FLEISCHER, S./I. S. AVERBUKH/Y. PRIOR (2008): »Selective control of molecular rotation«. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 41, S. 074018–1 ff.
- FLEISCHER, S./Y. KHODORKOVSKY/Y. PRIOR/I. S. AVERBUKH (2009): »Controlling the sense of molecular rotation«. In: *New Journal of Physics* 11, S. 105039–1 ff.
- FLOSS, J. (2009): »Model simulations for the control of intramolecular torsion by strong laser pulses«. Masterarbeit. Berlin: Freie Universität.
- FLOSS, J./T. GROHMANN/M. LEIBSCHER/T. SEIDEMAN (2012): »Nuclear spin selective laser of rotational and torsional dynamics«. In: *Journal of Chemical Physics* 136, S. 084309–1 ff.
- FREED, J. H. (1965): »Quantum effects of methyl-group rotations in magnetic resonance«. In: *Journal of Chemical Physics* 43, S. 1710 ff.

- FRISCH, M. J./G. W. TRUCKS/H. B. SCHLEGEL/G. E. SCUSERIA/M. A. ROBB/J. R. CHEESEMAN/JR. J. A. MONTGOMERY/T. VREVEN/K. N. KUDIN/J. C. BURANT/J. M. MILLAM/S. S. IYENGAR/J. TOMASI/V. BARONE/B. MENNUCCI/M. COSSI/G. SCALMANI/N. REGA/G. A. PETERSSON/H. NAKATSUJI/M. HADA/M. EHARA/K. TOYOTA/R. FUKUDA/J. HASEGAWA/M. ISHIDA/T. NAKAJIMA/Y. HONDA/O. KITAO/H. NAKAI/M. KLENE/X. LI/J. E. KNOX/H. P. HRATCHIAN/J. B. CROSS/V. BAKKEN/C. ADAMO/J. JARAMILLO/R. GOMPERS/R. E. STRATMANN/O. YAZYEV/A. J. AUSTIN/R. CAMMI/C. POMELLI/J. W. OCHTERSKI/P. Y. AYALA/K. MOROKUMA/G. A. VOTH/P. SALVADOR/J. J. DANNENBERG/V. G. ZAKRZEWSKI/S. DAPPRICH/A. D. DANIELS/M. C. STRAIN/O. FARKAS/D. K. MALICK/A. D. RABUCK/K. RAGHAVACHARI/J. B. FORESMAN/J. V. ORTIZ/Q. CUI/A. G. BABOUL/S. CLIFFORD/J. CIOSLOWSKI/B. B. STEFANOV/G. LIU/A. LIASHENKO/P. PISKORZ/I. KOMAROMI/R. L. MARTIN/D. J. FOX/T. KEITH/M. A. AL-LAHAM/C. Y. PENG/A. NANAYAKKARA/M. CHALLACOMBE/P. M. W. GILL/B. JOHNSON/W. CHEN/M. W. WONG/C. GONZALEZ/J. A. POPLE (2004): »Gaussian 03, Revision D.01«. Gaussian/Inc. Wallingford CT.
- FUJIMURA, Y./L. GONZÁLEZ/D. KRÖNER/J. MANZ/I. MEHDAOUI/B. SCHMIDT (2004): »Quantum ignition of intramolecular rotation by means of IR + UV laser pulses«. In: *Chemical Physics Letters* 386, S. 248 ff.
- GERSHNABEL, E./I. S. AVERBUKH (2008): »Laser-induced selective alignment of water spin isomers«. In: *Physical Review A* 78, S. 063416–1 ff.
- GERSHNABEL, E./I. S. AVERBUKH (2010a): »Controlling molecular scattering by laser-induced field-free alignment«. In: *Physical Review A* 82, S. 033401–1 ff.
- GERSHNABEL, E./I. S. AVERBUKH (2010b): »Deflection of field-free aligned molecules«. In: *Physical Review Letters* 104, S. 153001–1 ff.
- GOLMAN, K./O. AXELSSON/H. JÓHANNESON/S. MANSSON/C. OLOFSSON/J. S. PETERSSON (2001): »Parahydrogen-induced polarization in imaging: subsecond ^{13}C «. In: *Magnetic Resonance in Medicine* 46, S. 1 ff.
- GÖPEL, W./H. D. WIEMHÖFER (2000): »Statistische Thermodynamik«. Heidelberg/Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
- GROHMANN, T./O. DEEB/M. LEIBSCHER (2007): »Quantum separation of para- and ortho-fulvene with coherent light: the influence of the conical intersection«. In: *Chemical Physics* 338, S. 252 ff.
- GROHMANN, T./M. LEIBSCHER (2010): »Quantum-dynamical consequences of the permutation symmetry of methyl groups«. In: *Journal of Chemical Physics* 132, S. 234301–1 ff.
- GROHMANN, T./M. LEIBSCHER (2011): »Nuclear spin selective alignment of ethylene and analogues«. In: *Journal of Chemical Physics* 134, S. 204316–1 ff.
- GUERIN, S./A. ROUZÉE/E. HERTZ (2008): »Ultimate field-free molecular alignment by combined adiabatic-impulsive field design«. In: *Physical Review A* 77, S. 041404–1 ff.
- GUO, X./P. LIU/Z. ZENG/P. YU/R. LI/N. XU (2009): »Ionization effects on field-free molecular alignment observed with high-order harmonic generation«. In: *Optics Communications* 282, S. 2539 ff.
- HAASE, D. (22.11.2007): »Konstruktion molekularer Wellenfunktionen für Rotation und Kernspin am Beispiel von Methylhaliden und Ammoniak«. Unveröffentlichtes Manuskript. Freie Universität Berlin.

- HAASE, D. (26.06.2007): »Wellenfunktionen für Rotation und Kernspin der Moleküle CH_3X und NH_3 «. Unveröffentlichtes Manuskript. Freie Universität Berlin.
- HAKEN, H./H.C WOLF (2003): »Molekülphysik und Quantenchemie«. 4. Auflage. Berlin/Heidelberg/New York: Springer.
- HAKEN, H./H.C WOLF (2004): »Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen«. 8. Auflage. Berlin/Heidelberg/New York: Springer.
- HAMERMESH, M. (1989): »Group theory and its applications to physical problems«. New York: Dover.
- HAMILTON, E./T. SEIDEMAN/T. EJDROP/M. D. POULSEN/C. Z. BISGAARD/S. S. VIFTRUP/H. STAPELFELDT (2005): »Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses«. In: *Physical Review A* 72, S. 043402–1 ff.
- HARRIS, D. C./M. D. BERTOLUCCI (1989): »Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy«. New York: Dover.
- HAUPT, J. (1971): »Zum Einfluss von Quanteneffekten der Methylgruppenrotation auf die Kernrelaxation in Festkörpern«. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 26a, S. 1578 ff.
- HAUPT, J. (1972): »A new effect of dynamic polarization in a solid obtained by rapid change of temperature«. In: *Physics Letters* 38A, S. 389 f.
- HÄUSLER, W. (1990): »Theory of spinconversion in XH_3 systems«. In: *Zeitschrift für Physik B* 81, S. 265 ff.
- HEINE, V. (1993): »Group theory in quantum mechanics«. New York: Dover.
- HEISENBERG, W. (1927): »Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik II«. In: *Zeitschrift für Physik* 41, S. 239 ff.
- HELGAKER, T./P. JØRGENSEN/J. OLSEN (2000): »Molecular electronic structure theory«. Weinheim: Wiley - VCH.
- HERTEL, I. V./W. RADLOFF (2006): »Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters«. In: *Reports on Progress in Physics* 69, S. 1897 ff.
- HERTZ, E./A. ROUZÉE/S. GUÉRIN/B. LAVOREL/O. FAUCHER (2007): »Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses«. In: *Physical Review A* 75, S. 031403–1 ff.
- HILL, T. L. (1986): »An introduction to statistical thermodynamics«. New York: Dover.
- HILL, T. L. (1987): »Statistical mechanics: principles and selected applications«. New York: Dover.
- HO, P. J./M. R. MILLER/R. SANTRA (2009): »Field-free molecular alignment for studies using x-ray pulses from a synchrotron radiation source«. In: *Journal of Chemical Physics* 130, S. 154310–1 ff.
- HOKI, K./D. KRÖNER/J. MANZ (2001): »Selective preparation of enantiomers from a racemate by laser pulses«. In: *Chemical Physics* 267, S. 59 ff.
- HOLMEGAARD, L./J. L. HANSEN/L. KALHOJ/S. L. KRAGH/H. STAPELFELDT/F. FILSINGER/J. KÜPPER/G. MEIJER/D. DIMITROVSKI/M. ABU-SAMHA/C. P. J. MARTINY/L. B. MADSEN (2010):

- »Photoelectron angular distributions from strong-field ionization of oriented molecules«. In: *Nature Physics* 6, S. 428 ff.
- HOLMEGAARD, L./S. S. VIFTRUP/V. KUMARAPPAN/C. Z. BISGAARD/H. STAPELFELDT/E. HAMILTON/T. SEIDEMAN (2007): »Control of rotational wave-packet dynamics in asymmetric top molecules«. In: *Physical Review A* 75, S. 051403–1 ff.
- HOUGEN, J. T. (1962): »Classification of rotational energy levels for symmetric top molecules«. In: *Journal of Chemical Physics* 37, S. 1433 ff.
- HOUGEN, J. T. (1963): »Classification of rotational energy levels II«. In: *Journal of Chemical Physics* 39, S. 358 ff.
- HOUGEN, J. T. (2009): »Strategies for advanced applications of permutation-inversion groups to the microwave spectra of molecules with large amplitude motions«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 256, S. 170 ff.
- HOUGEN, J. T./B. M. DEKOVEN (1983): »The application of extended molecular permutation-inversion groups to internal rotation of a symmetric rotor top in a symmetric or asymmetric rotor«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 98, S. 375 ff.
- HOUGEN, J. T./J. KLEINER/M. GODEFROID (1994): »Selection rules and intensity calculations for a C_s asymmetric top molecule containing a methyl group internal rotor«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 163, S. 559 ff.
- HOUGEN, J. T./T. OKA (2005): »Nuclear spin conversion in molecules«. In: *Science* 310, S. 1913 ff.
- HUGO, E./O. ASVANY/S. SCHLEMMER (2009): » $H_3^+ + H_2$ isotopic system at low temperatures: microcanonical model and experimental study«. In: *Journal of Chemical Physics* 130, S. 164302–1 ff.
- HUND, F. (1927): »Zur Deutung der Molekelspektren II«. In: *Zeitschrift für Physik* 42, S. 93 ff.
- JAFFÉ, H. H./M. ORCHIN (2002): »Symmetry in chemistry«. New York: Dover.
- JENSEN, F. (2007): »Introduction to computational chemistry«. Second edition. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.
- KAJUMBA, N./R. TORRES/J. G. UNDERWOOD/J. S. ROBINSON/S. BAKER/J. W. G. TISCH/R. DE NALDA/W. A. BRYAN/R. VELOTTA/C. ALTUCCI/I. PROCINO/I. C. E. TURCU/J. P. MARRANGOS (2008): »Measurement of electronic structure from high harmonic generation in non-adiabatically aligned polyatomic molecules«. In: *New Journal of Physics* 10, S. 025008–1 ff.
- KALLENRODE, M. B. (2003): »Rechenmethoden der Physik«. Berlin/Heidelberg/New York: Springer.
- KAMPFRATH, T./A. SELL/G. KLATT/A. PASHKIN/S. MÄHRLEIN/T. DEKORSY/M. WOLF/M. FIEBIG/A. LEITENSTORFER/R. HUBER (2011): »Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves«. In: *Nature Photonics* 5, S. 31 ff.
- KAY, E. R./D. A. LEIGH/F. ZERBETTO (2007): »Synthetische molekulare Motoren und mechanische Maschinen«. In: *Angewandte Chemie* 119, S. 72 ff.
- KIEFER, C. (2004): »Quantentheorie«. 3. Auflage. Frankfurt am Main: Fischer.

- KIRTMAN, B. (1962): »Interactions between ordinary vibrations and hindered internal rotation«. In: *Journal of Chemical Physics* 37, S. 2516 ff.
- KITANO, K./H. HASEGAWA/Y. OHSHIMA (2009): »Ultrafast angular momentum orientation by linearly polarized laser fields«. In: *Physical Review Letters* 103, S. 223002–1 ff.
- KITTEL, C. (2006): »Einführung in die Festkörperphysik«. 14. Auflage. München: Oldenbourg.
- KOCHIKOV, I. V./Y. I. TARASOV (2003): »Equilibrium structure and internal barrier in B_2F_4 from electron diffraction and spectroscopic data and quantum chemical calculations«. In: *Structural Chemistry* 14, S. 227 ff.
- KOVTUNOV, K. V./V. V. ZHIVONITKO/A. CORMA/I. V. KOPTYUG (2010): »Parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenations catalyzed by an immobilized Au(III) complex«. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, S. 1705 ff.
- KRANTZ, S. G. (2005): »Differential equations demystified«. New York: McGraw Hill.
- KRAUSZ, F./M. IVANOV (2009): »Attosecond physics«. In: *Reviews of Modern Physics* 81, S. 163 ff.
- KROTO, H. W. (2003): »Molecular rotation spectra«. New York: Dover.
- KUTZELNIGG, W. (2002): »Einführung in die Theoretische Chemie«. Weinheim: Wiley - VCH.
- LAANE, J., Hrsg. (2009): »Frontiers of molecular spectroscopy«. Amsterdam: Elsevier.
- LAPERT, M./E. HERTZ/S. GUÉRIN/D. SUGNY (2009): »Field-free permanent molecular planar alignment«. In: *Physical Review A* 80, S. 051403–1 ff.
- LASORNE, B./M. A. ROBB/H.-D MEYER/F. GATTI (2010): »The electronic excited states of ethylene with large-amplitude deformations«. In: *Chemical Physics* 377, S. 30 ff.
- LEIBSCHER, M./I. S. AVERBUKH/H. RABITZ (2004): »Enhanced molecular alignment by short laser pulses«. In: *Physical Review A* 69, S. 013402–1 ff.
- LEIBSCHER, M./B. SCHMIDT (2009): »Quantum dynamics of a plane pendulum«. In: *Physical Review A* 80, S. 012510–1 ff.
- LEVINE, I. N. (2000): »Quantum chemistry«. 5. Auflage. New Jersey: Prantice Hall.
- LEVITT, M. H. (2008): »Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance«. Second edition. Weinheim: Wiley - VCH.
- LEY, D./D. GERBIG/P. R. SCHREINER (2011): »Durch die Wand«. In: *Nachrichten aus der Chemie* 59, S. 1139 ff.
- LIDE, D.R (2006): »Handbook of chemistry and physics«. 87. Auflage. CRC Press.
- LIN, C. C./J. D. SWALEN (1959): »Internal rotation and microwave spectroscopy«. In: *Reviews of Modern Physics* 31, S. 841 ff.
- LONGUET-HIGGINS, H. C. (1963): »The symmetry groups of non-rigid molecules«. In: *Molecular Physics* 6, S. 445 ff.
- LORIOT, V./E. HERTZ/A. ROUZÉE/B. SINARDET/B. LAVOREL/O. FAUCHER (2006): »Strong-field molecular ionization: determination of ionization probabilities calibrated with field-free alignment«. In: *Optics Letters* 31, S. 2897 ff.

- LOWRY, T. H./K. S. RICHARDSON (1980): »Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie«. Weinheim: Verlag Chemie.
- MADSEN, C. B./L. B. MADSEN/S. S. VIFTRUP/M. P. JOHANSSON/T. B. POULSEN/L. HOLMEGAARD/V. KUMARAPPAN/K. A. JØRGENSEN/H. STAPELFELDT (2009a): »A combined experimental and theoretical study on realizing and using laser controlled torsion of molecules«. In: *Journal of Chemical Physics* 130, S. 234310–1 ff.
- MADSEN, C. B./L. B. MADSEN/S. S. VIFTRUP/M. P. JOHANSSON/T. B. POULSEN/L. HOLMEGAARD/V. KUMARAPPAN/K. A. JØRGENSEN/H. STAPELFELDT (2009b): »Manipulating the torsion of molecules by strong laser pulses«. In: *Physical Review Letters* 102, S. 073007–1 ff.
- MANZ, J./L. WÖSTE, Hrsg. (1995): »Femtosecond chemistry«. Weinheim: VCH.
- MARYNICK, D. S. (1980): »The inversion barriers of NF_3 , NCl_3 , PF_3 , PCl_3 : A theoretical study«. In: *Journal of Chemical Physics* 73, S. 3939 ff.
- MATHWORKS, INC (2011): »Matlab«. MathWorks/Inc.
- McMAHON, D. (2005): »Quantum mechanics demystified«. New York: McGraw Hill.
- McMAHON, D. (2006): »Linear algebra demystified«. New York: McGraw Hill.
- McMAHON, D. (2008a): »Complex variables demystified«. New York: McGraw Hill.
- McMAHON, D. (2008b): »Quantum field theory demystified«. New York: McGraw Hill.
- McWEENY, R. (2002): »Symmetry: an introduction to group theory and its applications«. New York: Dover.
- MERER, A. J./J. K. G. WATSON (1973): »Symmetry considerations for internal rotation in ethylene-like molecules«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 47, S. 449 ff.
- MESSIAH, A. (1990): »Quantenmechanik: Band 2«. 3. Auflage. New York: Walter deGruyter.
- MESSIAH, A. (1991): »Quantenmechanik: Band 1«. 2. Auflage. New York: Walter deGruyter.
- MICHL, J./E. C. H. SYKES (2009): »Molecular rotors and motors«. In: *ACS Nano* 3, S. 1042 ff.
- MIRMAN, R. (2007): »Group theory: an intuitive approach«. Neuausgabe. Singapore: World Scientific.
- MOISEYEV, N./T. SEIDEMAN (2006): »Alignment of molecules by lasers: derivation of the Hamiltonian within the (t, t') formalism«. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 39, S. L211 ff.
- MUMMA, M. J./H. A. WEAVER/H. P. LARSON (1987): »The ortho-para ratio of water vapor in comet P/Halley«. In: *Astronomy and Astrophysics* 187, S. 419 ff.
- NAGELS, B./P. BAKKER/L. J. F. HERMANS (1998): »Nuclear spin conversion in CH_3F at elevated temperatures«. In: *Physical Review A* 57, S. 4322 ff.
- NAGELS, B./ROOZEMOND D. A. CALAS/L. J. F. HERMANS/P. L. CHAPOVSKY (1996): »Level-crossing resonances in nuclear spin conversion of molecules«. In: *Physical Review Letters* 76, S. 4732 ff.
- NAGELS, B./M. SCHUURMA/P. L. CHAPOVSKY/L. J. F. HERMANS (1996): »Nuclear spin conversion in molecules«. In: *Physical Review A* 54, S. 2050 ff.

- NAKAGAWA, T./S. IMMEL/F. W. LICHTENTHALER/H. J. LINDNER (2000): »Topography of the 1:1 alpha-Cyclodextrin-nitromethane inclusion complex«. In: Carbohydrate Research 324, S. 141 ff.
- NATTERER, J./J. BARGON (1997): »Parahydrogen induced polarization«. In: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 31, S. 293 ff.
- NEVO, I./L. HOLMEGAARD/J. H. NIELSEN/J. L. HANSEN/H. STAPELFELDT/F. FILSINGER/G. MEIJER/J. KÜPPER (2009): »Laser-induced 3D alignment and orientation of quantum state-selected molecules«. In: Physical Chemistry Chemical Physics 11, S. 9912 ff.
- OWSCHIMIKOW, N./F. KÖNIGSMANN/J. MAURER/P. GIESE/A. OTT/B. SCHMIDT/N. SCHWENTNER (2010): »Cross sections for rotational decoherence of perturbed nitrogen measured via decay of laser-induced alignment«. In: Journal of Chemical Physics 133, S. 044311–1 ff.
- PABST, S./P. J. HO/R. SANTRA (2010): »Computational studies of x-ray scattering from three-dimensionally-aligned asymmetric-top molecules«. In: Physical Review A 81, S. 043425–1 ff.
- PABST, S./R. SANTRA (2010): »Alignment of asymmetric-top molecules using multiple-pulse trains«. In: Physical Review A 81, S. 065401–1 ff.
- PAPOUŠEK, D./M. R. ALIEV (1982): »Molecular vibrational-rotational spectra: theory and applications of high resolution infrared microwave and Raman spectroscopy of polyatomic molecules«. Bd. 17. Studies in physical and theoretical chemistry. New York: Elsevier.
- PARKER, S. M./M. A. RATNER/T. SEIDEMAN (2011): »Coherent control of molecular torsion«. In: Journal of Chemical Physics 135, S. 224301–1 ff.
- PAUNCZ, R. (1979): »Spin eigenfunctions: construction and use«. New York: Plenum Press.
- PELZER, A./S. RAMAKRISHNA/T. SEIDEMAN (2008): »Optimal control of rotational motions in dissipative media«. In: Journal of Chemical Physics 129, S. 134301–1 ff.
- PERONNE, E./M. D. POULSEN/C. Z. BISGAARD/H. STAPELFELDT/T. SEIDEMAN (2003): »Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: field-free alignment of iodobenzene«. In: Physical Review Letters 91, S. 043003–1 ff.
- PIELA, L. (2007): »Ideas of quantum chemistry«. Amsterdam: Elsevier.
- PILAR, F. L. (2001): »Elementary quantum chemistry«. New York: Dover.
- POULSEN, M. D./E. PERONNE/H. STAPELFELDT/C. Z. BISGAARD/S. S. VIFTRUP/E. HAMILTON/T. SEIDEMAN (2004): »Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: rotational revivals«. In: Journal of Chemical Physics 121, S. 783 ff.
- QIN, C./L. YUZHU/S. ZHANG/Z. WANG/Y. TANG/B. ZHANG (2011): »Direct observation of field-free alignment of asymmetric molecules in excited states«. In: Physical Review A 83, S. 033423–1 ff.
- QUACK, M. (1977): »Detailed symmetry selection rules for reactive collisions«. In: Molecular Physics 34, S. 477 ff.
- RAMAKRISHNA, S./T. SEIDEMAN (2005): »Intense laser alignment in dissipative media as a route to solvent dynamics«. In: Physical Review Letters 95, S. 113001–1 ff.

- RAMAKRISHNA, S./T. SEIDEMAN (2007): »Torsional control by intense pulses«. In: *Physical Review Letters* 99, S. 103001–1 ff.
- REBHAN, E. (1999): »Theoretische Physik: Band 1 - Mechanik, Elektrodynamik, Relativitätstheorie, Kosmologie«. Heidelberg/Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
- REBHAN, E. (2005): »Theoretische Physik: Band 2 - Quantenmechanik, Relativistische Quantenmechanik, Quantenfeldtheorie, Elementarteilchentheorie, Thermodynamik und Statistik«. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- REIHER, M./A. WOLF (2009): »Relativistic quantum chemistry«. Weinheim: Wiley - VCH.
- ROUZÉE, A./V. BOUDON/B. LAVOREL/O. FAUCHER (2006): »Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule«. In: *Physical Review A* 73, S. 033418–1 ff.
- ROUZÉE, A./S. GUÉRIN/O. FAUCHER/B. LAVOREL (2008): »Field-free molecular alignment of asymmetric top molecules using elliptically polarized laser pulses«. In: *Physical Review A* 77, S. 043412–1 ff.
- ROUZÉE, A./E. HERTZ/B. LAVOREL/O. FAUCHER (2008): »Towards the adaptive optimization of field-free molecular alignment«. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 41, S. 074002–1 ff.
- RUSSELL, A. J./M. A. SPACKMAN (2000): »An ab initio study of vibrational corrections to the electrical properties of ethylene«. In: *Molecular Physics* 98, S. 855 ff.
- SCHATZ, G. C./M. A. RATNER (2002): »Quantum mechanics in chemistry«. New York: Dover.
- SCHLEICH, W. P. (2001): »Quantum optics in phase space«. Berlin: Wiley - VCH.
- SCHNELL, M./G. MEIJER (2009): »Kalte Moleküle: Herstellung, Anwendungen und Herausforderungen«. In: *Angewandte Chemie* 121, S. 6124 ff.
- SCHWÖRER, H. (2006): »Surfen auf dem Laserstrahl«. In: *Physik Journal* 5.10, S. 25 ff.
- SEIDEMAN, T. (1999): »Revival structure of aligned rotational wave packets«. In: *Physical Review Letters* 83, S. 4971 ff.
- SEIDEMAN, T./E. HAMILTON (2005): »Nonadiabatic alignment by intense pulses«. In: *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* 52, S. 282 ff.
- SHADOWITZ, A. (1975): »The electromagnetic field«. New York: Dover.
- SOLDÁN, P. (1996a): »Extended molecular symmetry groups«. In: *Journal of Mathematical Chemistry* 20, S. 331 ff.
- SOLDÁN, P. (1996b): »Symmetry analysis of molecules consisting of two coaxial rotors using the extended permutation-inversion groups«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 180, S. 249 ff.
- STAPELFELDT, H./T. SEIDEMAN (2003): »Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses«. In: *Reviews of Modern Physics* 75, S. 543 ff.
- STEINBORN, D. (1993): »Symmetrie und Struktur in der Chemie«. Weinheim: Wiley - VCH.
- STEINFELD, J. I. (1993): »Molecules and radiation: an introduction to modern molecular spectroscopy«. 2. Auflage. Cambridge/London: The MIT Press.

- SUN, Z. D./K. TAKAGI/F. MATSUSHIMA (2005): »Separation and conversion dynamics of four nuclear spin isomers of ethylene«. In: *Science* 310, S. 1938 ff.
- SZABO, A./N. S. OSTLUND (1996): »Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory«. New York: Dover.
- TAMMER, R./W. HÜTTNER (1994): »Kerr-effect and polarizability tensor of gaseous ethene«. In: *Molecular Physics* 83, S. 579 ff.
- TANAKA, K./O. HAYASHI/M. OHTSUKI/K. HARADA/T. TANAKA (2010): »Milimeter-wave spectroscopy of deuterated vinyl radicals, observation of the ortho-para mixing interaction and prediction of fast ortho-para conversion rates«. In: *Molecular Physics* 108, S. 2289 ff.
- TANNOR, D. J. (2007): »Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective«. Sausalito: University Science Book.
- TINKHAM, M. (2003): »Group theory and quantum mechanics«. New York: Dover.
- TOLMAN, R. C. (1980): »The principles of statistical mechanics«. New York: Dover.
- TOMONAGA, S. (1997): »The story of spin«. Chicago/London: The University of Chicago Press.
- VIFTRUP, S. S./V. KUMARAPPAN/L. HOLMEGAARD/C. Z. BISGAARD/H. STAPELFELDT/M. ARTAMONOV/E. HAMILTON/T. SEIDEMAN (2009): »Controlling the rotation of asymmetric top molecules by the combination of a long and a short laser pulse«. In: *Physical Review A* 79, S. 023404–1 ff.
- VIFTRUP, S. S./V. KUMARAPPAN/S. TRIPPEL/H. STAPELFELDT (2007): »Holding and spinning molecules in space«. In: *Physical Review Letters* 99, S. 143602–1 ff.
- VOLLHARDT, K. P. C./N. E. SCHÖRE (2000): »Organische Chemie«. 3. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH.
- WALLACE, R. (1989): »The torsional levels of ethylene: A re-evaluation«. In: *Chemical Physics Letters*, S. 35 f.
- WATSON, J. K. G. (1974): »The symmetry condition for a first-order Stark effect«. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 50, S. 281 ff.
- WATSON, J. K. G. (1975): »Molecular rovibronic symmetries in electric and magnetic fields«. In: *Canadian Journal of Physics* 53, S. 2210 ff.
- WIGNER, E. P. (1959): »Group theory and its application to quantum theory«. New York: Academic Press.
- WILSON, E. B./J. C. DECIUS/P. C. CROSS (1980): »Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra«. New York: Dover.
- WOLFRAM, S. (2009): »Mathematica, Version 7.0.1.0«. Wolfram Research/Inc.
- WOLLEY, R. G. (1976): »Quantum theory and molecular structure«. In: *Advances in Physics* 25, S. 27 ff.
- WOODMAN, C. M. (1966): »Comments on the application of group theory to the analysis of high-resolution NMR spectra«. In: *Molecular Physics* 11, S. 109 ff.
- WOODMAN, C. M. (1970): »The symmetry groups of non-rigid molecules as semi-direct products«. In: *Molecular Physics* 19, S. 753 ff.

- WÜRGER, A. (1990): »Nuclear spin conversion of methyl groups«. In: Zeitschrift für Physik B 81, S. 273 ff.
- YANG, K.-H (1976): »Gauge transformations and quantum mechanics«. In: Annals of Physics 101, S. 62 ff.
- YORK, A. G. (2009): »Laser-driven clockwise molecular rotation for a transient spinning waveplate«. In: Optics Express 17, S. 13671 ff.
- ZARE, R. N. (1988): »Angular momentum: understanding spatial aspects in chemistry and physics«. New York: Wiley.
- ZEWAIL, A. H., Hrsg. (1994): »Femtochemistry«. Singapore: World Scientific.
- ZHDANOV, D. V./V. N. ZADKOV (2010): »Coherent control of chirality in ensemble of randomly oriented molecules using a sequence of short laser pulses«. In: Laser Physics 20, S. 107 ff.
- ZÜLICHE, L. (1978): »Quantenchemie - ein Lehrgang: Band 1 - Grundlagen und allgemeine Methoden«. Heidelberg: Hüthig Verlag.
- ZÜLICHE, L. (1985): »Quantenchemie - ein Lehrgang: Band 2 - Atombau, chemische Bindung und molekulare Wechselwirkungen«. Heidelberg: Hüthig Verlag.

Hinweise zur verwendeten Nomenklatur

In dieser Arbeit werden quantenmechanische Operatoren stets durch ein Dach und Vektoren und Tensoren höherer Stufe fett gekennzeichnet; alle physikalischen Konstanten beziehungsweise Eigenschaften von Molekülen sind in SI-Einheiten oder in skalierten Einheiten (siehe unten) angegeben; englische, nicht sinnvoll übersetzbare Fachbegriffe sind kursiv gesetzt. Nachfolgend ist eine Liste mit häufig verwendeten(Natur-)Konstanten, Symbolen und Abkürzungen angegeben.

□ (Natur-)Konstanten

π	Kreiszahl
i	imaginäre Einheit
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
k_B	Boltzmann-Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
μ_0	magnetische Feldkonstante
γ_p	gyromagnetisches Verhältnis des Protons

□ Häufig verwendete Formelzeichen und ihre Bedeutung

\hat{H}	Hamilton-Operator eines Systems oder einer Klasse von Freiheitsgraden eines Systems
Φ_n	Eigenfunktionen eines je nach Kontext verschiedenen Hamilton-Operators; n bezeichnet eine(n) (Satz von) Quantenzahl(en), deren Bedeutung und Wertebereich durch die jeweilige Problemstellung bestimmt ist

E_n	Eigenwerte eines je nach Kontext verschiedenen Hamilton-Operators; n bezeichnet eine(n) (Satz von) Quantenzahl(en), deren Bedeutung und Wertebereich durch die jeweilige Problemstellung bestimmt ist
$\Psi(t)$	Wellenfunktion als Funktion der Zeit t zur vollständigen Charakterisierung des Zustands eines Systems oder einer Klasse von Freiheitsgraden eines Systems
$[\hat{A}, \hat{B}]$	Kommutator der Operatoren \hat{A} und \hat{B}
A	Matrixdarstellung des Operators \hat{A} in einer Basis von Funktionen
A_{nm}	Matrizelement des Operators \hat{A} in der Basis der Funktionen ξ_n und ξ_m ; die Basisfunktionen können je nach Kontext verschieden sein
$\langle \hat{A} \rangle$	Erwartungswert des Operators \hat{A}
$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle$	Ensemblemittelwert des Operators \hat{A}
T	Temperatur eines Systems im thermischen Gleichgewicht
$\partial/\partial\varphi$	partielle Ableitung nach φ
Δ	Laplace-Operator
δ_{ij}	Kronecker-Delta
\hat{T}	Operator für die kinetische Energie
\hat{V}	Operator für die potentielle Energie
ω_{mn}	Übergangsfrequenz zwischen den Zuständen Φ_n und Φ_m
θ, ϕ, χ	die Euler'schen Winkel zur Charakterisierung der relativen Orientierung zweier kartesischer Koordinatensysteme mit identischem Ursprung
$E_0^{\text{El}}(q_1, q_2, \dots)$	Energie des elektronischen Grundzustands als Funktion der Kernkoordinaten q_1, q_2, \dots
V_0^{Kon}	Potentialbarriere einer Kontorsionsbewegung für den elektronischen Grundzustand
\mathfrak{Z}	(kanonische) Zustandssumme eines Systems oder einer Klasse von Freiheitsgraden eines Systems
$\hat{\mathbf{J}}$	Operator für einen beliebigen quantenmechanischen Drehimpuls
$\hat{\mathbf{j}}$	Operator für den Rotationsdrehimpuls
\hat{J}_ρ	Operator für den Kontorsionsdrehimpuls
$\hat{\mathbf{I}}$	Operator für den Kernspin
$\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$	Rotationskonstanten eines Moleküls für dessen Gleichgewichtsstruktur (hier ausschließlich im elektronischen Grundzustand)
I_a, I_b, I_c	Hauptträgheitsmomente eines Moleküls für dessen Gleichgewichtsstruktur (hier ausschließlich im elektronischen Grundzustand)

e_a, e_b, e_c	Hauptträgheitsachsen eines Moleküls für dessen Gleichgewichts- oder Referenzstruktur (hier ausschließlich im elektronischen Grundzustand); werden oft auch als molekülfeste Achsen bezeichnet
e_X, e_Y, e_Z	Koordinatenachsen eines raumfesten Koordinatensystems mit Ursprung im Schwerpunkt des Kerngerüsts; werden alternativ auch als laborfeste Koordinatenachsen bezeichnet
F	Torsionskonstante eines Moleküls für dessen Referenzstruktur
I_{red}	reduziertes Trägheitsmoment eines Moleküls für dessen Referenzstruktur
k_φ $K_\varphi = k_\varphi $	Quantenzahl zur Charakterisierung der Zustände eines freien ebenen Rotors; $\varphi = \rho$ im Falle einer Torsion
\tilde{K}_ρ	Quantenzahl zur Charakterisierung der Eigenzustände einer gehinderten Torsion
J, k_J, m_J	Quantenzahlen zur Charakterisierung der Eigenzustände eines symmetrischen Kreisels; die Bedeutung der Quantenzahl k_J ist je nach Wahl der Achsenkonvention verschieden
\mathcal{D}_{k_J, m_J}^J	Wigner'sche Rotationsmatrizen zu den Quantenzahlen J, k_J, m_J
κ	Asymmetriefaktor eines Moleküls
$\mathcal{I}_i, m_{\mathcal{I}_i}$	Quantenzahlen zur Charakterisierung des Zustands eines einzelnen Kernspins
$\mathcal{I}, m_{\mathcal{I}}$	Quantenzahlen zur Charakterisierung des Zustands eines Systems aus Kernspins
$A \oplus B$	direkte Summe der Matrizen A und B
$(Z_1 \dots Z_n)$	Permutation der Zahlen Z_1, \dots, Z_n bei passiver Interpretation
d_G	Ordnung der Gruppe G
d_K	Ordnung der Klasse K der Gruppe G
$G_1 \otimes G_2$	direktes Produkt der Gruppen G_1 und G_2
$G_1 \circledast G_2$	semi-direktes Produkt der Gruppen G_1 und G_2
$\mathbf{D}^\Gamma[g_i]$	Matrixdarstellung des Elements g_i der Gruppe G ; die Matrix ist Teil der Darstellung Γ der Gruppe G
d_Γ	Dimension der Darstellung Γ
$\zeta^\Gamma[g_i]$	Charakter der Matrix $\mathbf{D}^\Gamma[g_i]$
$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$	direkte Summe der (irreduziblen) Darstellungen Γ_1 und Γ_2
$\Gamma_{\alpha \otimes \alpha'}$	Produktdarstellung der Darstellungen Γ_α und $\Gamma_{\alpha'}$
Φ^{Γ_α}	symmetriegerechte Eigenfunktion des Hamilton-Operators zur irreduziblen Darstellung Γ_α

$(a\dots z)^*$	Permutation der Kerne a, \dots, z bei passiver Interpretation mit anschließender Inversion, das heißt der Umkehrung des Vorzeichens der Koordinaten <i>aller</i> Elektronen und Kerne des Moleküls im Schwerpunktsystem; wird in der Regel als Permutationsinversion bezeichnet
G^{MS}	Molekülsymmetriegruppe eines Moleküls
$G_{\text{MS}}^{\text{PU}}$	Permutationsuntergruppe der Molekülsymmetriegruppe eines Moleküls
\hat{P}	alternative Schreibweise für eine beliebige Permutation identischer Kerne
\hat{P}^*	alternative Schreibweise für eine beliebige Permutationsinversion identischer Kerne
\hat{O}	beliebige Operation der Molekülsymmetriegruppe eines Moleküls
\hat{O}_{Rot}	Anteil der Operation \hat{O} , der die Euler'schen Winkel transformiert; ihre Bedeutung hängt auch von der gewählten Achsenkonvention ab
\hat{O}_{KS}	Anteil der Operation \hat{O} , der die Kernspinvariablen umnummeriert
\mathcal{R}_z^β	(äquivalente) Rotation um den Winkel β um die molekülfeste e_z -Achse im mathematisch positiven Sinn
\mathcal{R}_α^π	(äquivalente) Rotation um 180° um eine Achse in der e_x, e_y -Ebene, die zur e_x -Achse den Winkel α einschließt (er wird in Bezug auf die e_z -Achse im mathematisch positiven Sinn gemessen)
Γ^{Sym}	symmetrieerlaubte Darstellung
$\Gamma^{\text{Rot}} \left[\Gamma^{\text{KS}} \right]$ $\Gamma^{\text{Rot-Kon}} \left[\Gamma^{\text{KS}} \right]$	symmetriegerechte Kombinationen der irreduziblen Darstellungen der Rotations- beziehungsweise Rotation-Kontorsionseigenfunktionen Γ^{Rot} beziehungsweise $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ und Kernspineigenfunktionen Γ^{KS} ; sie definieren die Kernspinisomere eines Moleküls
$\mathfrak{g}^{\text{St.G.}}$	statistisches Gewicht einer symmetrieerlaubten Kombination aus Rotations- beziehungsweise Rotation-Kontorsionseigenfunktionen und Kernspineigenfunktionen
μ	inverser (verallgemeinerter) Trägheitstensor
$\mathfrak{T}[G^{\text{MS}}]$	Torsions(unter)gruppe der Molekülsymmetriegruppe G^{MS} eines Moleküls mit (mindestens) einer beobachtbaren Torsion
$\mathfrak{F}[G^{\text{MS}}]$	Fragment(unter)gruppe der Molekülsymmetriegruppe G^{MS} eines Moleküls mit (mindestens) einer beobachtbaren Torsion
$\epsilon(t)$	Einhüllende eines Laserpulses als Funktion der Zeit
ω	Frequenz eines Magnetfeldes oder eines Laserfeldes
α	Tensor der dynamischen Polarisierbarkeit eines Moleküls
$\langle \cos^2 \theta \rangle$ $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$	Ausrichtungsfaktor beziehungsweise thermisch gemittelter Ausrichtungsfaktor

$\beta^{[2,0]}$	effektive Pulsstärke
$\beta^{[2,2]}$	
$G^{fe}[G^{MS}]$	feldeingekleidete Gruppe zur Molekülsymmetriegruppe G^{MS}
E'	Referenzeinheiten für Energie und Zeit; sie sind je nach betrachtetem System unterschiedlich
t'	

□ **Häufig verwendete Abkürzungen und ihre Bedeutung**

MS-Gruppe	Molekülsymmetriegruppe
EMS-Gruppe	erweiterte Molekülsymmetriegruppe
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster Singles Doubles (Triples)</i>
<i>aug-cc-pVTZ</i>	<i>augmented correlation-consistent polarized valence-only triple zeta (basis set)</i>
IAM	Interne-Achsen-Methode
HAM	Haupt-Achsen-Methode

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einige ausgewählte Eigenschaften und Anwendungen der Kernspinisomere von Molekülen	24
1.2	Das Rotationspektrum von molekularem Wasserstoff H_2 ohne und mit Berücksichtigung des Symmetrisierungspostulats.	27
1.3	Schema zur Photoanregung von Fulven $C_5H_4CH_2$	30
1.4	Graphische Darstellung der Population des elektronisch angeregten Zustands E_1^{E1} für Orthofulven und Parafulven nach der Störung durch zwei Laserpulse als Funktion der Zeit t	31
1.5	Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ des molekularen Stickstoffs als Funktion der Zeit für das Paraisomer, das Orthoisomer sowie ein Gemisch Para : Ortho von 1 : 3.	32
1.6	Ausrichtungsfaktor $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ als Funktion der Zeit t des Ortho- und des Paraisomers des Wassers nach Einwirkung von zwei Laserpulsen	32
1.7	Graphische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle	33
2.1	Über die Koordinatensysteme eines Moleküls einschließlich der Definition der Euler'schen Winkel	48
2.2	Definition der Inversionsvariablen ρ zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniaks NH_3 beziehungsweise des Trifluorammoniaks NF_3	52
2.3	Skizze des elektronischen Grundzustands des Ammoniaks NH_3 entlang der Inversionskoordinate ρ	54
2.4	Skizze des elektronischen Grundzustands des Trifluorammoniaks NF_3 entlang der Inversionskoordinate ρ	55
2.5	Zum Modell des ebenen, eindimensionalen, starren Rotators zur Beschreibung einer Torsion	62
2.6	Das Hauptachsensystem des prolaten symmetrischen Kreisels CH_3F in seiner Gleichgewichtsstruktur und das Hauptachsensystem eines oblaten symmetrischen Kreisels NF_3 in seiner Gleichgewichtsstruktur.	66
2.7	Das Spektrum eines prolaten symmetrischen Kreisels, eines asymmetrischen Kreisels J_{K_a, K_c} und eines oblaten symmetrischen Kreisels	68

3.1	Illustration des Konzepts der Version eines Moleküls am Beispiel des Ammoniaks NH_3 , des Bortrifluorids BF_3 und des Ethens C_2H_4	97
3.2	Zur Ausführbarkeit von Permutationen \hat{P} und Permutationsinversionen \hat{P}^* am Beispiel des Ammoniaks NH_3 und des Stickstofftrifluorids NF_3 und der Operationen (123) beziehungsweise (123)*.	98
3.3	Zwei Beispiele für die Bestimmung der äquivalenten Rotationen für das BF_3 -Molekül in seiner Gleichgewichtsstruktur.	103
3.4	Zur Definition der äquivalenten Rotationen \mathcal{R}_z^β und \mathcal{R}_α^π	103
3.5	Zwei Beispiele zur Bestimmung des Effektes einer Permutation auf die vibronischen Variablen des BF_3 in dessen Gleichgewichtsstruktur.	104
4.1	Die Gleichgewichtsstruktur von Ethen (i) und Propadien (ii) zusammen mit der Definition der Hauptachsensysteme und der gewählten Nummerierung identischer Kerne.	114
4.2	Die Rotationsspektren der vier Kernspinisomere des Propadiens und des Ethens für die Rotationszustände zu $J = 0, 1, 2$	122
4.3	Zur Definition der Referenzstruktur, der Bindungslängen und Bindungswinkel sowie des Torsionswinkels ρ für Nitromethan.	128
4.4	Definition der Referenzstruktur, der Bindungslängen und Bindungswinkel sowie des Torsionswinkels ρ in IAM-Koordinaten beziehungsweise in HAM-Koordinaten für Dibortetrafluorid	134
5.1	Schema zum Einfluss von Magnetfeldern auf ein isoliertes Spinsystem bestehend aus drei Spin-1/2-Teilchen	162
5.2	Zwei Beispiele für molekulare Prozesse, bei denen die Ausrichtung der Moleküle im Raum von Bedeutung ist: chemische Reaktionen vom Typ nukleophile Substitution zweiter Ordnung und photochemische Anregung von Molekülen durch Wechselwirkung des Dipolmomentes des Moleküls d^{elek} mit einem linear polarisierten Laserpuls E , hier gezeigt für Fulven.	169
5.3	Illustration des Unterschieds von Orientierung und Ausrichtung eines Moleküls mit Hilfe eines elektrischen beziehungsweise elektromagnetischen Feldes E am Beispiel des Wassers.	171
5.4	Comic zur Wirkung eines ultrakurzen, nicht-resonanten Laserpulses auf einen Gasverband von Molekülen am Beispiel von Ethen.	172
5.5	Illustration der adiabatischen Ausrichtung von Dibortetrafluorid unter der Annahme, dass $\alpha^{[2,0]} \gg \alpha^{[2,2]}$ und $\alpha^{[2,0]}$ unabhängig vom Torsionswinkel ρ , vergleiche Gleichung (5.43) und die Diskussion in Kapitel 8. Zu sehen ist hier für das Potential aus Gleichung (5.42a) ein Schnitt entlang $\chi = \text{konst.}$; θ bezeichnet hier den Winkel zwischen der raumfesten e_z -Achse und der molekülfesten e_a -Achse.	184
6.1	Das Spektrum E_{k_φ} der Kernspinisomere einer abstrakten Methylgruppe. Die Energie ist hier in skalierten Einheiten angegeben, siehe Gleichung (6.5).	191
6.2	Die Torsionsenergien E^{Tor} , siehe Gleichung (6.4b) für $E^{\text{El}}(\rho) = 0$ und Gleichung (6.20) und Gleichung (6.23) für $E^{\text{El}}(\rho) \neq 0$, der Kernspinisomere einer Methylgruppe für ein sechszähliges beziehungsweise dreizähliges Torsionspotential als Funktion der Barrierenhöhe für die Torsion V_0^{Tor} , beides in Einheiten von E' , siehe Gleichung (6.4).	195

6.3	Energieniveauschema für die Eigenenergien von \hat{H}_ρ ohne und mit Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung, siehe Gleichung (6.34), sowie unter dem zusätzlichen Einfluss eines in e_z -Richtung polarisierten statischen Magnetfeldes, und eines in e_x -Richtung polarisierten zeitabhängigen Magnetfeldes mit den Frequenzen $\omega^{(1)}$ beziehungsweise $\omega^{(2)}$	205
6.4	Graphische Darstellung des Erwartungswertes $\langle \hat{J}_\rho \rangle$, Gleichung (6.99), für $\Psi(t = 0) = \Phi_{\pm 3/2[0]}$ und $\Psi(t = 0) = \Phi_{\pm 5/2[\pm 2]}$, siehe auch Abbildung 6.3 (d).	210
7.1	Die Rotationsspektren der Kernspinisomere der Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen zu den Rotationszuständen zu $J = 0, 1, 2$	219
7.2	Definition des Winkels θ für Ethen und verwandte Verbindungen.	222
7.3	Statistisch gemittelter Ausrichtungsfaktor $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle$ für Ethen und die Ausrichtungsfaktoren $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle_{\Gamma^{\text{Rot}}}$ für jedes der vier Kernspinisomere des Ethens.	224
7.4	Thermisch gemittelte Ausrichtungsfaktoren aller Kernspinisomere der Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen (von oben nach unten). Zur Definition des Ausrichtungsfaktors vergleiche Abbildung 7.2.	226
7.5	Graphische Darstellung von $D_{aZ}(\Gamma_1^{\text{Rot}}, \Gamma_2^{\text{Rot}})$ mit $(\Gamma_1^{\text{Rot}} = A, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a)$ und $(\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b, \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c)$ für Ethen und Propadien. Die Laserintensität und die Temperatur sind in skalierten Einheiten $\beta^{2,0} = 6, 8$ und $T/T' = 3, 8$	230
7.6	Vergleich der maximalen Ausrichtung und der maximalen Differenz der Ausrichtungsfaktoren für $\Gamma_1^{\text{Rot}} = A[A], \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_a[B_a]$ und $\Gamma_1^{\text{Rot}} = B_b[B_b], \Gamma_2^{\text{Rot}} = B_c[B_c]$ jeweils als Funktion der maximalen Intensität des Laserpulses I_{max} ; gezeigt ist beides für Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen. Die effektive Temperatur ist für alle Moleküle $T/T' = 3, 8$	231
7.7	Statistisch gemittelte Ausrichtungsfaktoren des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens und des $(Z)[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens für $T = 5\text{ K}$	236
7.8	Ausrichtungsfaktoren der Kernspinisomere des $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens und des $(Z)[1,2\text{-}^2\text{H}_2]$ Ethens. Zur Definition des Ausrichtungsfaktors vergleiche Abbildung 7.2.	238
8.1	Illustration des verwendeten Modells zum Mechanismus der schrittweisen Ausrichtung des Dibortetrafluorids	242
8.2	Energiespektrum der Kernspinisomere eines eindimensional ausgerichteten Dibortetrafluorids	246
8.3	Klassisches Abbild der beiden Grenzfälle der verdeckten Konformation und der gestaffelten Konformation eines nicht-starren Dibortetrafluorids	252
8.4	Statistisch gemittelter Ausrichtungsfaktor der Rotation der einzelnen BF_2 -Gruppen eines nicht-starren Dibortetrafluorids für $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1\text{ K}$	253
8.5	Ausrichtungsfaktoren der einzelnen BF_2 -Gruppen $\langle \langle \cos^2 \chi_i \rangle \rangle, i = 1, 2$ für jedes der vier Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids für $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1\text{ K}$	254
8.6	Ausrichtungsfaktor der Torsion der beiden BF_2 -Gruppen $\langle \langle \cos^2 2\rho \rangle \rangle$ für jedes der vier unterscheidbaren Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids für $\beta^{[2,0]} = 10$ und $T = 1\text{ K}$	256
8.7	Polardarstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte Ψ_{χ_i} für jede BF_2 -Gruppe zur Zeit $t = 0, 88\pi t'$ für das $A_1[A_2]$ -Isomer und das $B_2[B_1]$ -Isomer eines ausgerichteten Dibortetrafluorids	257

8.8	Thermisch gemittelte Erwartungswerte des Rotationsdrehimpulses $\langle\langle\hat{j}_\chi\rangle\rangle$ und des Torsionsdrehimpulses $\langle\langle\hat{j}_\rho\rangle\rangle$ als Funktion der Verzögerungszeit des dritten Laserpulses t_{rel} für die vier Kernspinisomere eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids.	260
8.9	Thermisch gemittelte Erwartungswerte des Quadrates des Rotationsdrehimpulses $\langle\langle\hat{j}_\chi^2\rangle\rangle$ und des Quadrates des Torsionsdrehimpulses $\langle\langle\hat{j}_\rho^2\rangle\rangle$ als Funktion der Verzögerungszeit des dritten Laserpulses t_{rel} für die vier Kernspinisomere eines entlang seiner Hauptachse ausgerichteten Dibortetrafluorids	263
8.10	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die Rotationskonstanten $\mathfrak{B}_{b^2+c^2} - \mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_{b^2-c^2}$ und des Torsionspotentials als Funktion des Torsionswinkels ρ des Dibortetrafluorids	267
8.11	Rotations-Torsions-Spektrum der Kernspinisomere des Dibortetrafluorids	269
8.12	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die irreduziblen Komponenten der Polarisierbarkeit $\alpha^{[0,0]}$, $\alpha^{[2,0]}$ und $\alpha^{[2,2]}$ des Dibortetrafluorids als Funktion des Torsionswinkels ρ	272

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht zu den relativen Häufigkeiten der Kerne und deren Spinquantenzahlen für die in Abbildung 1.7 gezeigten Moleküle.	34
2.1	Übersicht zu den Freiheitsgraden eines Moleküls, ihren Energiebereichen und den charakteristischen Zeitskalen	46
2.2	Die drei möglichen Zuordnungen der molekülfesten Achsen e_x, e_y, e_z zu den Hauptträgheitsachsen e_a, e_b, e_c , bei Beschränkung auf rechtshändige Koordinatensysteme.	66
2.3	Die Matrixelemente des Operators \hat{H} aus Gleichung (2.70) in der Basis der Wang-Funktionen, Gleichung (2.72).	69
2.4	Die Werte der Konstanten aus Tabelle 2.3 in Abhängigkeit von der Zuordnung der Hauptträgheitsachsen zu den molekülfesten Achsen.	71
2.5	Eine Übersicht der Kernspinquantenzahlen \mathcal{I}_i der für diese Arbeit relevanten Kerne und die Anzahl $g_{\mathcal{I}_i}$ der Spinzustände.	71
2.6	Eine Übersicht der Gesamtspinquantenzahlen \mathcal{I} und der Zahl $g_{\mathcal{I}}$ der zugehörigen Spinzustände der hier untersuchten Systeme.	72
3.1	Übersicht zu den Symmetrien und den Symmetriegruppen des molekularen Hamilton-Operators in den hier besprochenen Näherungen.	76
3.2	Die allgemeine Form einer Gruppentafel.	79
3.3	Die Charaktertafel der Gruppe A_3	88
4.1	Rotationskonstanten $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$ und Asymmetriefaktoren κ für Propadien und Ethen.	113
4.2	Charaktertafel der Gruppe $D_2(M)$ aus Gleichung (4.7). Die äquivalenten Rotationen \hat{O}_{Rot} sind hier für die Typ I' -Konvention und Typ III' -Konvention angegeben (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition).	115
4.3	Charaktertafel der Gruppen $D_{2d}(M), D_{2h}(M)$ und die Korrelationen und inverse Korrelationen der Darstellungen beider Gruppen mit den Darstellungen der Gruppe $D_2(M)$	123

4.4	Die vier symmetrieerlaubten Kombinationen aus Rotation und Kernspin für Ethen und Propadien sowie deren statistisches Gewicht.	124
4.5	Werte der Bindungslängen und -winkel für Nitromethan, vergleiche Abbildung 4.3 und die Werte für die von null verschiedenen Elemente des μ -Tensors bezogen auf das Achsensystem aus Abbildung 4.3.	129
4.6	Die Charaktertafel der Torsionsuntergruppe des Nitromethans.	131
4.7	Symmetrieerlaubte Kombinationen aus Rotations-, Torsions- und Kernspinwellenfunktionen für Nitromethan.	133
4.8	Werte der Bindungslängen und -winkel für Dibortetrafluorid und die Werte für die von null verschiedenen Elemente des μ -Tensors bezogen auf das Achsensystem aus Abbildung 4.4.	135
4.9	Transformationsverhalten der Winkel θ , ϕ , χ_1 , χ_2 , χ und ρ unter den Generatoren der Gruppen $\tilde{D}_{2d}(M)$ und $\tilde{D}_{2d}(EM)$ bei Verwendung der Typ I' -Konvention (siehe Tabelle 2.2 für ihre Definition).	136
4.10	Ergebnis der Analyse der Darstellung $\Gamma^{\text{Rot-Tor}}$ in der Basis der Funktionen aus Gleichung (4.45). Es ist $K_J = k_J $ und $K_\rho = k_\rho $	137
4.11	Symmetrieerlaubte Kombinationen aus Rotations-, Torsions- und Kernspinwellenfunktionen für Dibortetrafluorid.	138
4.12	Die Charaktertafel der Gruppe G'_{16} zusammen mit den äquivalenten Rotationen bei Verwendung der Typ I' -Konvention (vergleiche Tabelle 2.2 für ihre Definition) und dem Transformationsverhalten der Winkel χ und ρ	140
5.1	Die Bedeutung der Werte des (gegebenenfalls thermisch gemittelten) Ausrichtungsfaktors $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ zur Quantifizierung der eindimensionalen Ausrichtung eines Moleküls.	173
6.1	Die Charaktertafel der Gruppe A_3	189
7.1	Symmetrieerlaubte Kombinationen der Rotationszustände mit Symmetrie Γ^{Rot} und der Kernspinzustände mit Symmetrie Γ^{KS} zusammen mit ihren statistischen Gewichten $g^{\text{St.G.}}$ für Propadien, Ethen, Tetrafluorethen und vierfach deuteriertes Ethen.	216
7.2	Die Rotationskonstanten \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} , der Asymmetriefaktor κ und die irreduziblen Komponenten der statischen Polarisierbarkeit $\alpha^{[2,0]}$, $\alpha^{[2,2]}$, vergleiche Gleichung (5.43), für Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen, Tetrafluorethen sowie die beiden Isotopologe des Ethens (Z)-[1,2 $^2\text{H}_2$]Ethen und [1,1 $^2\text{H}_2$]Ethen. . .	218
7.3	Angabe der Zeitskala t' , vergleiche Gleichung (7.6c), für die Moleküle Propadien, Ethen, vierfach deuteriertes Ethen und Tetrafluorethen.	223
7.4	Charaktertafel der Permutationsuntergruppe der MS-Gruppe, symmetrieerlaubte Kombinationen und Rotationsspektrum des [1,1 $^2\text{H}_2$]Ethens und des (Z)-[1,2 $^2\text{H}_2$]Ethens.	237
8.1	Charaktertafel der Gruppe $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$	244
8.2	Ergebnis der inversen Korrelation der Darstellungen der Gruppen $G_{\text{fe-1D}}^{\text{PU}}[G_{16}]$ und $G^{\text{fe-1D}}[G_{16}]$	247

Beispielverzeichnis

2.1	Kopplung zweier Drehimpulse am Beispiel zweier Spin- $1/2$ -Teilchen	72
3.1	Einige wichtige Definitionen und Eigenschaften von Permutationen.	80
3.2	Konzept der Präsentation von Gruppen illustriert anhand der symmetrischen Gruppe S_3	81
3.3	Beispiele für Untergruppen, Klassen, Normalteiler, Zentrum anhand der symmetrischen Gruppe S_3	82
3.4	Das Konzept des Iso- und Homomorphismus am Beispiel der Untergruppen der symmetrischen Gruppe S_3	83
3.5	Ein Beispiel für ein semi-direktes Produkt von Gruppen, die die symmetrische Gruppe S_3 erzeugen.	84
3.6	Zwei mögliche Darstellungen der Gruppe A_3	87
3.7	Die Konstruktion der Charaktertafel der Gruppe $D_{3h}(M)$ als Beispiel für die Bestimmung der Charaktertafel einer Gruppe, die sich als direktes Produkt ihrer Untergruppen schreiben lässt, sowie ein Beispiel für eine Produktdarstellung.	90
3.8	Zur Korrelation und inversen Korrelation der Darstellungen zweier Gruppen am Beispiel von $C_{3v}(M)$ und $D_{3h}(M)$	91
3.9	Zum Verfahren der Bestimmung von Charaktersystemen, der Ausreduktion und der Konstruktion symmetriegerechter Basisfunktionen am Beispiel einer Darstellung der Gruppe A_3	93
5.1	Zum Einfluss magnetischer Felder auf ein isoliertes Spinsystem am Beispiel von drei Spin- $1/2$ -Teilchen.	161

Verzeichnis der diskutierten Herleitungen

2.1	Zur in dieser Arbeit verwendeten Definition der Richtungskosinus S_{qQ}	50
2.2	Zur Berechnung der Eigenfunktionen des eindimensionalen, gehinderten, starren Rotators als Linearkombination der Eigenfunktionen seines freien Pendants.	65
4.1	Zur Berechnung der Elemente des inversen Trägheitstensors des Nitromethans	130
4.2	Zur Berechnung des Spektrums von $\hat{H}^{\text{RT-2D}}$ in den Koordinaten χ_1 und χ_2 , χ und $\bar{\rho}$ beziehungsweise χ und ρ	143
5.1	Zur Herleitung der Hamilton-Operatoren aus den Gleichungen (5.42a) und (5.42b).	175
5.2	Diskussion der Invarianz des Hamilton-Operators aus Gleichung (5.39).	183
6.1	Nachweis, dass ohne Berücksichtigung interner Kernspinwechselwirkungen durch ein Magnetfeld keine räumlichen Bewegungsformen wie Rotationen oder Schwingungen angeregt werden können.	192
6.2	Zur Herleitung der dipolaren Wechselwirkung zwischen den drei Protonen einer Methylgruppe, siehe Gleichung (6.34)	198
6.3	Nachweis, dass der Hamilton-Operator Gleichung (6.37) mit dem Operator \hat{F}_Z vertauscht.	200
6.4	Zur Zeitumkehrsymmetrie der Eigenzustände des Hamilton-Operators \hat{H}^{red}	204
7.1	Einige Aspekte zur quantitativen Erklärung des Ausrichtungsfaktors Propadiens, zu sehen links oben in Abbildung 7.4.	228
8.1	Zur Herleitung der Koeffizienten in Gleichung (8.25) und des Ausrichtungsfaktors in Gleichung (8.36).	251
8.2	Zur Herleitung des Erwartungswertes Gleichung (8.48)	259
8.3	Wesentliche Schritte der Herleitung des Erwartungswertes Gleichung (8.60)	262
8.4	Zur Herleitung von Gleichung (8.73)	270
8.5	Zur Konstruktion einer symmetriegerechten Wechselwirkung eines nicht-starren Moleküls mit einem linear in e_Z -Richtung polarisierten Laserpuls	273

Danke sehr!

Die vergangenen fünf Jahre waren sicher nicht einfach für mich. Und das lag nicht nur an dem schwierigen Thema dieser Dissertation. Doch ich hatte Glück: Ich wurde von Vielen unterstützt. Ihnen allen zu danken, soll hier versucht werden.

Zunächst danke ich meiner Betreuerin, Frau Dr. Monika Leibscher, für die Themenstellung meiner Arbeit, für die offene Arbeitsatmosphäre, für die exzellente Betreuung während meiner Promotion, für die vielen Diskussionen, aber vor allem auch für den nötigen Freiraum, mich so zu entwickeln, wie ich es gerne wollte. Das ist auch heute nicht selbstverständlich – ich werde das nie vergessen.

Herrn Prof. Dr. Jörn Manz, meinem Arbeitsgruppenleiter, danke ich für sein reges Interesse und für die vielen Diskussionen und Hinweise, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darüber hinaus danke ich auch ihm für die Möglichkeit, ein solch grundlegendes Thema wie das dieser Dissertation in seiner Gruppe bearbeiten zu können, trotz des gegenwärtigen Trends hin zu eher »anwendungsorientierten« und »unmittelbar verwertbaren« Fragestellungen. Zweifellos waren es auch die Vorarbeiten und das Umfeld seiner Arbeitsgruppe, die den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit ermöglichten. Nicht zuletzt danke ich Herrn Manz für die Fürsprache bei meiner finanziellen Unterstützung, insbesondere zur zweifachen Verlängerung meiner Stelle. Ebenso danke ich ihm für die Finanzierung meines Forschungsaufenthaltes in Israel – es war für mich ein prägendes Erlebnis. Und natürlich: Ich danke Herrn Manz ebenfalls für seine Bereitschaft, meine Staatsexamensarbeit zu betreuen und die zugehörige Staatsexamensprüfung zu übernehmen – sie hat letztendlich erst die Voraussetzung für meine Promotion geschaffen.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Haase danke ich für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und für seine vielseitige Unterstützung vor und während meiner Promotion. Ich danke ihm für die vielen Diskussionen und Hinweise, vor allem in Fragen der Symmetrien molekularer Systeme – für einige Ergebnisse dieser Arbeit gaben die Gespräche mit ihm entscheidende Impulse. Außerdem danke ich ihm für den häufigen Gedankenaustausch über die Lehre und alledem, was damit zusammenhängt – dies war in mehrfacher Hinsicht sehr wichtig für mich. Schließlich danke ich Herrn Haase für die interessante, umfassende, tiefgründige und herausfordernde Gestaltung der Lehrveranstaltung »Atombau und chemische Bindung« – sie hat meine Entscheidung zugunsten der Theoretischen Chemie (und zuwider der Theoretischen

Physik) maßgeblich beeinflusst.

I would like to thank Prof. Tamar Seideman and Johannes Floß for the great and fruitful cooperation on the alignment of non-rigid molecules. Our work is very special to me since it was one of very few possibilities to closely cooperate with someone else than Monika. Thank you both for that opportunity.

Für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe meine Forschungsergebnisse einem breiteren Publikum vorzustellen, danke ich Herrn Prof. Dr. Peter Saalfrank und Herrn Dr. Dominik Kröner von der Universität Potsdam.

Den übrigen (ehemaligen) Mitgliedern der Theoriedoppelgruppe Manz/Paulus danke ich für das spannende Arbeitsumfeld. Mein Dank gilt hier speziell Julija Djordjević: für ihre ausgiebige Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie, mehr noch aber für die vielen Gespräche zu Kaffee oder Eis; Holger Naundorf: für seine Geduld und seine vielfache Hilfe in Fragen der technischen Unterstützung; Timm Bredtmann: für sein Interesse und die vielen wissenschaftlichen wie nicht-wissenschaftlichen Diskussionen; Florian Korinth: für die vielen Sticheleien und die erheiternden Gespräche; Doreen Mollenhauer: für ihr Interesse und ihre Kollegialität; und David Ambrosek: für seine Unterstützung als ich neu zur Gruppe stieß. I would like to thank Rana Obaid especially for two things: for being the most interested student I have ever had and for giving me some insight into her culture – this means a lot to me. Einer darf natürlich in dieser Reihe nicht fehlen: Steffen Belz danke ich einfach für seine wahrlich unnachahmliche Art. Ein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Beate Paulus für die Anschlussfinanzierung meiner Promotion.

Auch meinen Studienkollegen Moritz Hintze und Enrico Brandenburg gilt mein ausdrücklicher Dank: Dafür, dass sie nach dem Studium meine Ausbildung durch ihre eigenen Promotionen weiter begleitet haben.

Schließlich danke ich meinen Eltern Eva und André und meiner Schwester Lisa: für ihre Geduld, die vielseitige Unterstützung und vor allem: ihr Verständnis. Ich danke meinen Freunden Michal, Jonas, Philipp und Robert dafür, dass sie stets zugehört haben oder für die nötige Zerstreuung sorgten. Insbesondere sei meinen Eltern, meiner Schwester, Jonas und Michal für ihr Durchhaltevermögen beim Korrekturlesen dieser Arbeit gedankt.

Über den Autor

Thomas Grohmann, geboren am 11. Februar 1982 in Sangerhausen

Bildungshergang

- Einschulung 1988, Abitur 2001 am Charles-Darwin-Gymnasium Berlin-Mitte
- Aufnahme des Studiums der Fächer Chemie und Physik mit dem Studienziel »L4-Lehramt« zum Wintersemester 2002 an der Freien Universität Berlin, Abschluss April 2007 mit dem Erwerb des Ersten Staatsexamens
- Beginn der Promotion im Fach Chemie im Juni 2007 in der Arbeitsgruppe Manz (Nachwuchsgruppe Leibscher)

Wissenschaftliche Publikationen

- **»Quantum separation of para- and ortho-fulvene with coherent light: The influence of the conical intersection«**

Mitautoren Omar Deeb, Monika Leibscher

erschienen in Chemical Physics 338 (2007), S. 252 ff.

eigener Anteil Durchführung der quantendynamischen Simulationen; betreute Diskussion der Forschungsergebnisse

Bezug zu dieser Dissertation Es wurden Teile der Ergebnisse dieser Publikation in Kapitel 1 diskutiert. Die Resultate wurden vor Beginn der Promotionszeit gesammelt und veröffentlicht.

- »Quantum dynamical simulations for nuclear spin selective laser control of ortho- and para-fulvene«

Mitautoren Steffen Belz, Monika Leibscher

erschienen in Journal of Chemical Physics 131 (2009), S. 034305-1 ff.

eigener Anteil knappe theoretische Diskussion zur Identifikation der Kernspinisomere Fulvens in Form eines Anhangs der Publikation. Alle weiteren Ergebnisse sind die Arbeiten allein von Herrn Belz und Frau Leibscher.

Bezug zu dieser Dissertation Der zur Identifikation der Kernspinisomere verwendete Formalismus wurde in Kapitel 4, Abschnitt 3 benutzt, um die Kernspinisomere von Nitromethan und Dibortetrafluorid zu bestimmen. Die Ergebnisse zur Quantendynamik von Herrn Belz und Frau Leibscher sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

- »Quantum-dynamical consequences of the permutation symmetry of methyl groups«

Mitautoren Monika Leibscher

erschienen in Journal of Chemical Physics 132 (2010), S. 234301-1 ff.

eigener Anteil selbständige Durchführung der Identifikation der Kernspinisomere des Nitromethans; Mitentwicklung des Modells zur Beschreibung der Quantendynamik; selbständige Durchführung der Berechnung des Eigensystems für das verwendete Modell; selbständige Durchführung der quantendynamischen Rechnungen und deren Auswertung; gemeinsame Diskussion und Interpretation der Ergebnisse; Verfassen eines Manuskripts als Grundlage der schlussendlich veröffentlichten Publikation

Bezug zu dieser Dissertation Die Identifikation der Kernspinisomere des Nitromethans ist Teil der Ergebnisse in Kapitel 4. Die übrigen Ergebnisse dieser Publikation sind Gegenstand von Kapitel 6.

- »Nuclear spin selective alignment of ethylene and analogues«

Mitautoren Monika Leibscher

erschienen in Journal of Chemical Physics 134 (2011), S. 204316-1 ff.

eigener Anteil Mitformulierung der theoretischen Grundlagen; selbständige Durchführung der Identifikation der Kernspinisomere des Ethens und seiner Isotopologe, des Propadiens und des Tetrafluorethens; selbständige quantenchemische Berechnung der molekularen Eigenschaften der genannten Moleküle; selbständige Programmierung und Durchführung der quantendynamischen Rechnungen zur Ausrichtung der genannten Moleküle; selbständige Auswertung der Simulationen; gemeinsame Diskussion und Interpretation der Ergebnisse; Verfassen eines Manuskripts als Grundlage der schlussendlich veröffentlichten Publikation

Bezug zu dieser Dissertation Die Identifikation der Kernspinisomere des Propadiens und des Ethens ist Teil der Ergebnisse in Kapitel 4; die Diskussion, um die korrekte Identifikation von Kernspinisomeren ist in ausführlicher Form in den Kapitel 4, Abschnitt 4 und Kapitel 5, Abschnitt 5 zu finden. Die übrigen Ergebnisse dieser Publikation sind Gegenstand von Kapitel 7.

▪ »Nuclear spin selective laser control of rotational and torsional dynamics«

Mitautoren Johannes Floß, Tamar Seideman, Monika Leibscher

erschienen in Journal of Chemical Physics 136 (2012), S. 084309-1 ff.

eigener Anteil Durchführung der Identifikation der Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids; Berechnung und Erstellung aller Bilder betreffend der kernspins-elektiven Quantendynamik; wesentliche Beiträge zur Diskussion und Interpretation der Kernspinelektivität. Die Untersuchungen zu den Ausrichtungsfaktoren bei einer endlichen Torsionsbarriere wurden von Herrn Floß durchgeführt. Das Manuskript wurde von Frau Leibscher verfasst.

Bezug zu dieser Dissertation Die Ergebnisse dieser Publikation betreffend der Kernspinisomere eines ausgerichteten Dibortetrafluorids werden in Kapitel 8 diskutiert.

