

PC II

Robert Adam

Stand: 22. März 2019

Dieses Skript wurde nach bestem Wissen und Gewissen von mir geschrieben, wobei ich versucht habe, alles korrekt darzustellen. Nichtsdestotrotz kann ich nicht für die Fehlerfreiheit des Skript-Inhalts garantieren.

Sollten dir Fehler egal welcher Natur (inhaltlich, Rechtschreibung, etc.) auffallen, dann sende bitte eine E-Mail an robert@robert-adam.de damit ich den Fehler verbessern kann.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Spektroskopie	1
1.1 Elektromagnetische Strahlung	2
1.1.1 Ebene Welle	3
1.1.2 Polarisierung	4
1.1.3 Doppelbrechung	7
1.2 Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie	9
1.2.1 Beiträge zur Polarisierung	11
1.2.2 Materie im elektrischen Wechselfeld	14
1.3 Wechselwirkung von Materie und Strahlung	15
1.3.1 Lambert-Beersches Gesetz	16
1.3.2 Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge	17
1.3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten	19
1.4 Spektren	21
1.4.1 Linienbreiten	21
1.5 Symmetrie	23
1.5.1 Charaktertafeln	24
1.5.2 Verschwindende Integrale	26
1.6 Spektrometer-Aufbau	27
1.6.1 Strahlungsquellen	30
1.6.2 Monochromatoren	31
1.7 Fouriertransformationsspektroskopie	33
1.7.1 Aussehen der Spektren	35
2 Anregung atomarer Bewegungen	37
2.1 Rotationsspektroskopie	37
2.1.1 Starrer Rotator	38
2.1.2 Auswahlregeln	42
2.1.3 Entartung der Rotationsniveaus	44
2.1.4 Aussehen der Spektren	44
2.1.5 Rotations-Raman-Spektroskopie	46
2.1.6 Kernstatistik	48
2.1.7 Zentrifugaldehnung	49

2.1.8	Experimentelle Aspekte	49
2.2	Schwingungsspektroskopie	51
2.2.1	Einfachstes Modell	51
2.2.2	Schwingungs-Raman-Spektroskopie	55
2.2.3	Anharmonizität	55
2.2.4	Schwingungen mehratomiger Moleküle	59
2.3	Rotationsschwingungsspektroskopie	62
2.3.1	Aussehen der Spektren	63
2.3.2	Anharmonizität	64
2.3.3	Rotationsschwingungs-Raman-Spektroskopie	65
3	Elektronische Anregungen	67
3.1	Atomspektroskopie	67
3.1.1	Wasserstoffähnliche Atome	67
3.1.2	Mehrelektronenatome	71
3.2	Molekülspektroskopie	77
3.2.1	Auswahlregeln	78
3.2.2	Zweiatomige Moleküle	78
3.2.3	Franck-Condon-Faktor	80
3.2.4	Mehratomige Moleküle	82
3.2.5	Prozesse im angeregten Zustand	85
3.3	Laserspektroskopie	92
3.3.1	Aufbau	92
3.3.2	Eigenschaften von Laserlicht	96
3.3.3	Laser-Beispiele	99
3.4	Röntgenspektroskopie	101
3.4.1	Röntgenabsorption	102
3.4.2	Röntgenfluoreszenz	105
3.4.3	Augerspektroskopie	107
3.4.4	Photoelektronenspektroskopie	108
3.4.5	Experimentelle Aspekte	111
4	Magnetische Resonanzspektroskopie	115
4.1	NMR	115
4.1.1	Grundlagen	115
4.1.2	Spin-Spin-Kopplung	122
4.1.3	Äquivalenz	126
4.1.4	Experimentelle Aspekte	127
4.1.5	Magnetisierung und Anregung	127
4.1.6	Pulsmethoden	130

4.2	Elektronenspinresonanz (ESR)	132
4.2.1	Auswahlregel	134
4.2.2	Experimentelle Aspekte	134
4.2.3	g-Faktor-Anisotropie	139
4.2.4	Hyperfeinkopplung	140

1 Grundlagen der Spektroskopie

Spektroskopie ist die Untersuchung der Energieabhängigkeit der Wechselwirkungen von Strahlung (Elektromagnetische Strahlung, Teilchenwellen [Elektronen, Neutronen, ...]) mit Materie. Durch diese Wechselwirkung kann es in Atomen oder Molekülen zu einer **Anregung** kommen, wodurch sich das jeweilige Atom/Molekül in einem angeregten Zustand befindet. Aus diesem kann es wieder in seinen Grundzustand zurück fallen, was **Abregung** genannt wird, und dabei wieder Strahlung freisetzen.

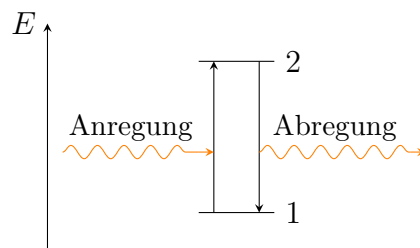


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von An- und Abregung.

Die Ziele der Spektroskopie sind im Allgemeinen eine Materialcharakterisierung oder -identifizierung, sowie die Untersuchung allgemeiner Eigenschaften eines Materials. Darüber hinaus erlauben spektroskopische Daten die Verifizierung von Resultaten aus beispielsweise der theoretischen Chemie, sowie Aussagen über die thermodynamischen Eigenschaften eines Stoffes (über die statistische Thermodynamik).

1 Grundlagen der Spektroskopie

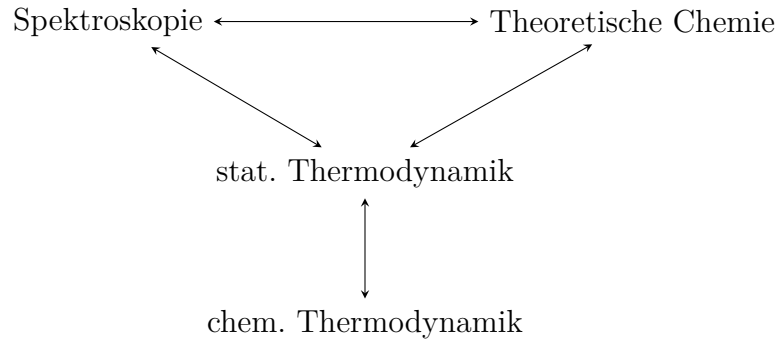


Abbildung 1.2: Zusammenhang der Spektroskopie mit anderen Feldern der Chemie.

1.1 Elektromagnetische Strahlung

Elektromagnetische Strahlung (EM-Strahlung) besteht aus räumlich und zeitlich periodischen, elektrischen und magnetischen Wechselfeldern (siehe Abb. 1.3).

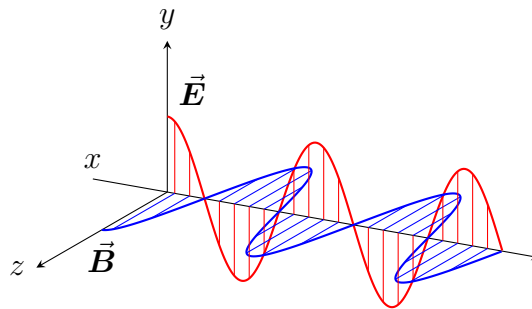


Abbildung 1.3: Einfache Darstellung elektromagnetischer Strahlung.

Der **Pointing-Vektor** \vec{S} gibt die Ausbreitungsrichtung einer elektromagnetischen Welle an und sein Betrag entspricht der Leistungsdichte der Strahlung.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \quad (1.1)$$

Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Frequenz ν einer (elektromagnetischen) Welle: Ihr Produkt entspricht der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle, was im Falle elektromagnetischer Strahlung die

Lichtgeschwindigkeit c ist.

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (1.2)$$

Die **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ ist hingegen als reziproke Wellenlänge definiert.

$$\tilde{\nu} = \lambda^{-1} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1.3)$$

1.1.1 Ebene Welle

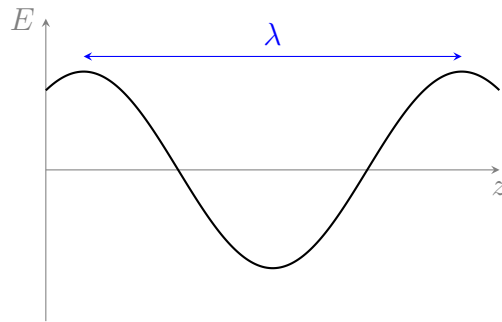


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des räumlichen Verlaufes einer ebenen Welle.

Für den räumlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke als ebene Welle (in Ausbreitungsrichtung z) gilt

$$E(z) = E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} z\right) = E_0 \cos(kz) \quad (1.4)$$

Dabei ist E_0 die maximale, elektrische Feldstärke und k ist der Betrag des **Wellenvektors**, der die Ausbreitungsrichtung der Welle beschreibt.

$$\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.5)$$

1 Grundlagen der Spektroskopie

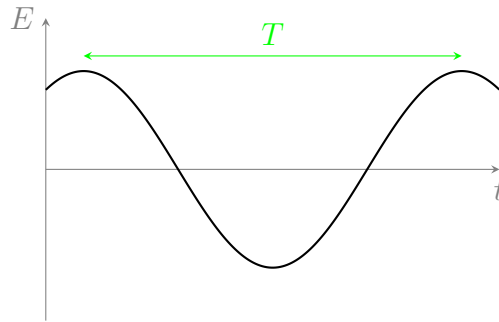


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes einer ebenen Welle.

Für den zeitlichen Verlauf gilt analog

$$E(t) = E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right) = E_0 \cos(\omega t) \quad (1.6)$$

Dabei ist T die **Periodendauer** und ω die Kreisfrequenz.

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (1.7)$$

Um die elektrische Feldstärke nun räumlich *und* zeitlich zu beschreiben, müssen Gleichung (1.4) und (1.6) zusammengefasst werden:

$$E(z,t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \quad (1.8)$$

Da die Handhabung der Kosinusfunktion umständlich sein kann, wird auch oft die komplexe Form von Gleichung (1.8) verwendet, wobei nur der reelle Teil eine physikalische Bedeutung besitzt:

$$E(z,t) = \operatorname{Re}\left\{E_0 \cdot e^{i(kz - \omega t)}\right\} \quad (1.9)$$

1.1.2 Polarisation

Dass elektromagnetische Strahlung aus der Schwingung eines elektrischen und magnetischen Feldes besteht, wurde bereits erwähnt. Nicht erwähnt wurde aber, dass die Richtung, in die das elektrische oder magnetische Feld schwingt, durchaus relevant sein kann. Da die beiden Felder aber stets senkrecht zueinander schwingen,

1.1 Elektromagnetische Strahlung

genügt es die Schwingungsrichtung einer der beiden Komponenten zu betrachten und da die meiste Interaktion elektromagnetischer Strahlung mit Materie über das elektrische Feld läuft, wird in aller Regel auch stets die Schwingungsrichtung des Selben betrachtet.

Die meisten Strahlungsquellen (thermische Strahlungsquellen) erzeugen unpolarisierte Strahlung, dh. dass die Schwingungsrichtung der Strahlen nicht vorhersehbar, sondern viel mehr statistisch verteilt sind. Das prominenteste Beispiel für so eine Strahlungsquelle ist wohl eine Glühbirne.

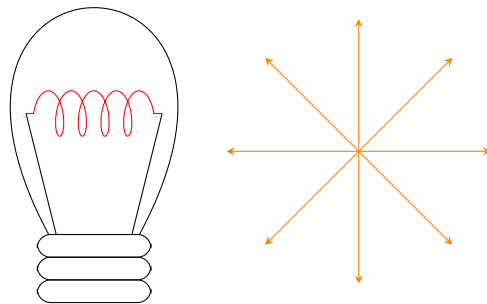


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung einer Glühbirne und der von ihr erzeugten Strahlung (orange).

Darüber hinaus existieren jedoch Strahlungsquellen (z.B. Laser), die elektromagnetische Strahlung produzieren, bei der genau vorhergesagt werden kann, wo im Raum oder in der Zeit die Strahlung welche Schwingungsrichtung hat. In diesem Fall wird von **polarisierter** Strahlung gesprochen. Es wird dabei zwischen linear und zirkular polarisierter Strahlung unterschieden, wobei Letzteres nochmals in links- und rechtszirkular unterteilt wird.

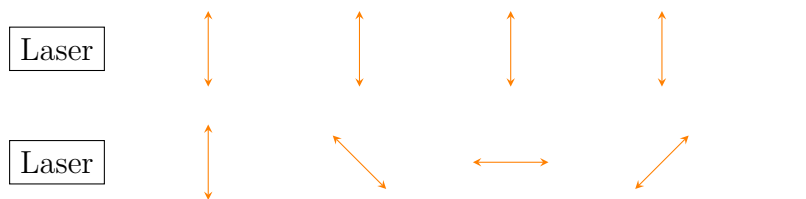


Abbildung 1.7: Ein Laser der linear (oben), bzw. zirkular (unten) polarisierte Strahlung erzeugt.

Die Differenzierung zwischen rechts- und linkszirkular polarisierter Strahlung ist so

1 Grundlagen der Spektroskopie

festgelegt, dass entlang der Ausbreitungsrichtung auf die Quelle geschaut werden muss. Rotiert die Schwingungsrichtung der Strahlung nun nach links, bzw. rechts, handelt es sich jeweils um links-, bzw. rechtszirkular polarisierte Strahlung.

Prinzipiell lässt sich linear polarisierte Strahlung stets als eine Überlagerung von einer rechts- und linkszirkular polarisierten Strahlung gesehen werden kann. Die beiden zirkularen Strahlungen müssen dabei aber genau in Phase zueinander sein.

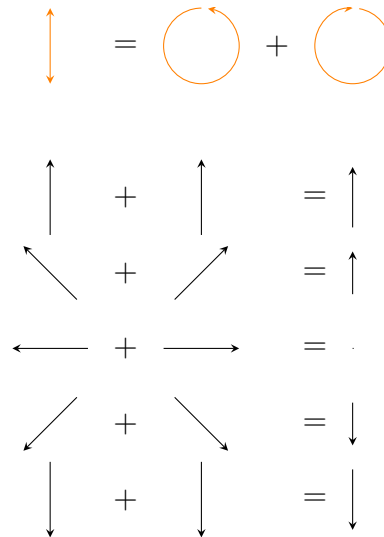


Abbildung 1.8: Darstellung von linear polarisierter Strahlung als Überlagerung von zwei zirkular polarisierten Strahlungen.

Mathematisch lassen sich die beiden Polarisationsarten sehr einfach durch trigonometrische Funktionen beschreiben:

$$\text{linear: } \vec{E} = E_0 \cdot \hat{x} \cos(kz - \omega t) \quad (1.10)$$

$$\text{zirkular: } \vec{E} = E_0 [\hat{x} \cos(kz - \omega t) \mp \hat{y} \sin(kz - \omega t)] \quad (1.11)$$

In Gl. (1.11) steht das Minus für linkszirkular und das Plus für rechtszirkular.

Eine geschicktere Handhabung erlaubt auch hier wieder die Verwendung einer komplexen Exponentialfunktion:

$$\text{linear: } \vec{E} = \text{Re}\{E_0 \cdot \hat{x} e^{i(kz - \omega t)}\} \quad (1.12)$$

$$\text{zirkular: } \vec{E} = \text{Re}\{E_0(\hat{x} \mp i\hat{y})e^{i(kz - \omega t)}\} \quad (1.13)$$

1.1.3 Doppelbrechung

Ganz allgemein wird die Lichtgeschwindigkeit c bei Durchqueren eines Mediums langsamer im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 .

$$c_0 = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} \quad (1.14)$$

$$c = \frac{c_0}{n} \quad (1.15)$$

ε_0 ist dabei die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, μ_0 magnetische Feldkonstante im Vakuum und n ist der **Brechungsindex**. Letzterer ist also eine Beschreibung der Änderung der Lichtgeschwindigkeit, wenn sich das Licht durch ein Medium ausbreiten muss. Je höher n desto stärker wird elektromagnetische Strahlung in diesem Medium abgebremst.

Bei n handelt es sich um eine Stoffkonstante, die für einen bestimmten Stoff auch noch abhängig von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung ist. Es gilt

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (1.16)$$

ε_r und μ_r sind die jeweiligen *relativen* Counterparts zu ε_0 und μ_0 und beschreiben somit die Änderung der Dielektrizitätskonstante, bzw. der magnetischen Feldkonstante in Materie im Vergleich zum Vakuum.

Bei bestimmten Materialien ist der Brechungsindex nicht nur von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und dem verwendeten Material abhängig, sondern zusätzlich noch von der räumlichen Ausrichtung des Materials. Das bedeutet, dass der Brechungsindex in x-Richtung durch das Material anders ist, als derjenige in y-Richtung. Eine solche Anisotropie des Brechungsindex führt dann zu der sogenannten **Doppelbrechung**.

Dieser Effekt kann unter Anderem dafür verwendet werden aus linear polarisierter Strahlung eine zirkular polarisierte Strahlung zu erzeugen. Dabei wird das linear polarisierte Licht in seine Anteile parallel zu den Achsen des entsprechenden Körpers zerlegt, die diesen dann aufgrund der Anisotropie des Brechungsindex unterschiedlich schnell durchqueren. Beim Austritt aus dem Körper überlagern diese Anteile wieder miteinander, aber aufgrund der stärkeren Verzögerung des einen Anteils, kommt es zu Interferenzeffekten. Führt diese Verzögerung zu einer Phasendifferenz von genau $\frac{\pi}{2}$, so entsteht hierdurch zirkular polarisiertes Licht.

1 Grundlagen der Spektroskopie

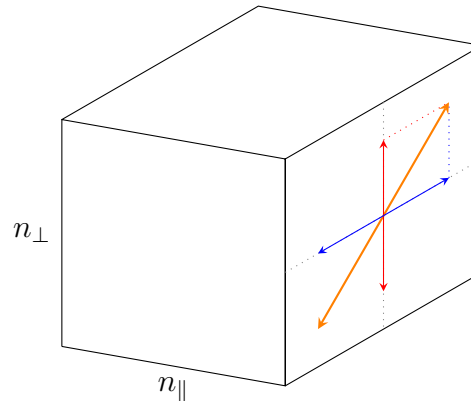


Abbildung 1.9: Umwandlung von linear polarisierter Strahlung zu zirkular polarisierter. Die einfallende, linear polarisierte Strahlung (orange) wird dabei in horizontale (blau) und vertikale (rot) relativ zum Körper aufgeteilt.

Da in Abb. 1.9 $n_{\parallel} \neq n_{\perp}$ gilt, breiten sich die Anteile der einfallenden Strahlung senkrecht zur Körperachse mit einer anderen Geschwindigkeit aus, als der Anteil parallel zur Körperachse. Dies führt dazu, dass die einfallende Strahlung in zwei Komponenten aufgeteilt wird, die nun eine Phasendifferenz φ zueinander aufweisen.

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y = \begin{pmatrix} E_{x,0} \cos(\omega t) \\ E_{y,0} \cos(\omega t + \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Für den Spezialfall $\varphi = \frac{\pi}{2}$ wird der Kosinus in einen Sinus überführt, sodass Folgendes gilt:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y = \begin{pmatrix} E_{x,0} \cos(\omega t) \\ E_{y,0} \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (1.11) ist klar, dass die resultierende Strahlung nun zirkular polarisiert sein muss.

Bauteile die diesen Vorgang erfüllen, werden auch $\lambda/4$ -Plättchen genannt (Eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ entspricht einer räumlichen Verschiebung der Wellen um $\lambda/4$ zueinander) und dienen dazu linear polarisierte Strahlung ganz bestimmter Wellenlänge in zirkular polarisierte Strahlung umzuwandeln.

1.2 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Wie bereits erwähnt wurde, findet die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie in aller Regel über das elektrische Feld statt. Bevor nun aber die eigentliche Wechselwirkung nachvollzogen werden kann, sollte zunächst definiert werden, was das elektrische Feld überhaupt ist. Dies lässt sich am einfachsten am Beispiel eines Plattenkondensators erläutern.

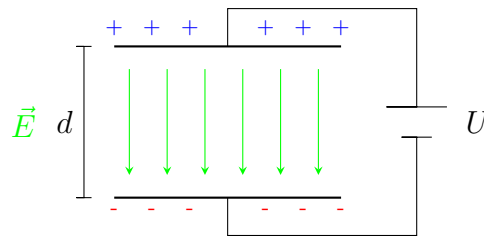


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung eines Plattenkondensators.

Das elektrische Feld ist nun definiert als

$$\|\vec{E}\| = E = \frac{U}{d} \quad (1.17)$$

mit der anliegenden Spannung U und dem Abstand d der Kondensatorplatten.

Durch das Anlegen einer Spannung an einen Kondensator werden die beiden Platten elektrisch geladen. Die Menge der dabei auf die Platten transportierte Ladung hängt von der Fläche der Platte ab. Um eine von der Fläche unabhängige Beschreibung zu gewährleisten, wird deswegen die **Flächenladungsdichte** σ definiert.

$$\sigma_V = \frac{Q}{A} = \varepsilon_0 E \quad (1.18)$$

σ_V ist dabei die Flächenladungsdichte für den Fall, dass zwischen den Kondensatorplatten ein Vakuum herrscht und somit ε_0 eine korrekte Beschreibung des Systems darstellt (und nicht auch ε_r benötigt wird).

Wird nun zwischen die Kondensatorplatten ein Dielektrikum (elektrisch isolierendes Material) eingeführt, so wird dieses polarisiert, was ultimativ zu einer höheren Flächenladungsdichte im Kondensator führt.

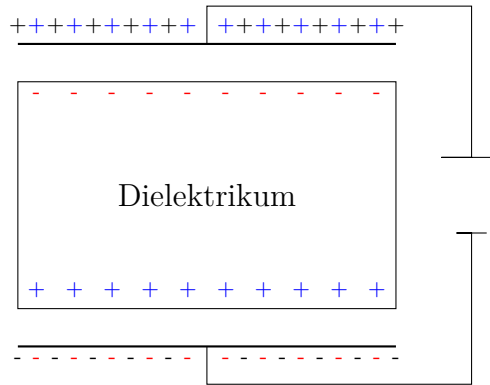


Abbildung 1.11: Kondensator mit einem eingeschobenem Dielektrikum.

Die Erhöhung der Flächenladungsdichte ist in Abb. 1.11 zu erkennen. Der Faktor der Erhöhung ist die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , sodass für die Flächenladungsdichte mit eingeschobenem Dielektrikum σ_D schlussendlich gilt

$$\sigma_D = \epsilon_r \sigma_V \quad (1.19)$$

Die Erhöhung der Flächenladungsdichte im Kondensator ist wie bereits erwähnt dadurch bedingt, dass das Dielektrikum polarisiert wird. Somit ist also der Betrag der Änderung gleich der Flächenladungsdichte im Dielektrikum, die auch elektrische Polarisation σ_P oder einfach \vec{P} genannt wird.

$$\|\vec{P}\| = \sigma_P = \sigma_D - \sigma_V = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\|\vec{E}\| \quad (1.20)$$

Die gesamte Flächenladungsdichte mit eingeschobenem Dielektrikum σ_D wird auch als elektrische **Verschiebungsdichte** \vec{D} bezeichnet.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \underbrace{\epsilon_0 \epsilon_r}_{\epsilon} \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (1.21)$$

ϵ wird auch einfach nur als Dielektrizitätskonstante (ohne Namenszusatz wie „im Vakuum“) bezeichnet.

Wird die Polarisation \vec{P} eines Stoffes durch die im Stoff enthaltenen Moleküle N geteilt, so ergibt sich daraus das mittlere, molekulare Dipolmoment $\langle \vec{\mu} \rangle$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\vec{P}}{N} \quad (1.22)$$

denn allgemein ist die elektrische Polarisation nichts Anderes, als die Änderung des Dipolmoments μ mit dem Volumen V (sozusagen also das "Dipolmoment pro Volumeneinheit):

$$\|\vec{P}\| = \frac{d\mu}{dV} \quad (1.23)$$

1.2.1 Beiträge zur Polarisation

Elektrische Polarisation kann im Wesentlichen auf zwei molekulare Phänomene zurückgeführt werden:

- **Orientierungspolarisation:** Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment richten sich im elektrischen Feld aus und sorgen so für eine Polarisierung des gesamten Materials.
- **Verschiebungspolarisation**
 - Atompolarisation: Geladene Teilchen (Ionen) wandern im elektrischen Feld ein kleines Stück, was zu einer Ladungstrennung und somit zu einer Polarisation führt.
 - Elektronenpolarisation: Elektronen bewegen sich relativ zu ihrem Kern im elektrischen Feld, was zu einer Deformierung der Elektronenhülle und somit einem induzierten Dipol führt.

Verschiebungspolarisation

Das hierbei induzierte Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ hängt von der **Polarisierbarkeit** α des entsprechenden Materials ab.

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad (1.24)$$

1 Grundlagen der Spektroskopie

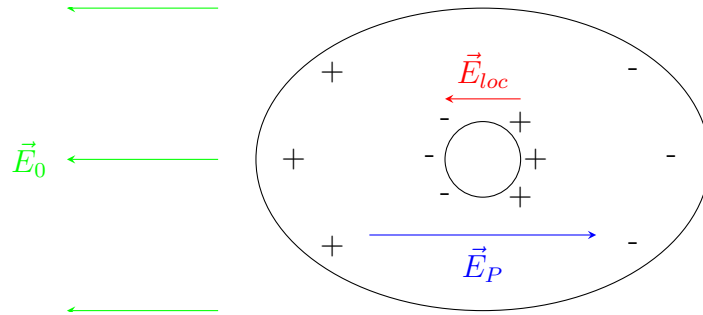


Abbildung 1.12: Schematische Abbildung eines Körpers in einem elektrischen Feld \vec{E}_0 , der dadurch polarisiert wird (wodurch \vec{E}_P entsteht). In der Körpermitte befindet sich ein Loch, in dem das lokale, elektrische Feld \vec{E}_{loc} herrscht.

Für das elektrische Feld für das in Abb. 1.12 eingezeichnete „Loch“ gilt

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \frac{1}{3} \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (1.25)$$

Wird dies in Gleichung (1.22) eingesetzt, ergibt sich

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\vec{P}}{N} = \frac{\vec{P}M}{N_A \rho} = \alpha \vec{E}_{loc} = \alpha \left(\vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right)$$

Dabei ist M die molare Masse, ρ die Dichte und N_A die Avogadrokonstante.

Unter Ausnutzung von Gleichung (1.20) ergibt sich daraus die sogenannte **Clausius-Mossotti-Gleichung**, deren wohl wichtigste Bedeutung die Verknüpfung der messbaren Größe ϵ_r mit der schlecht bis nicht messbaren Größe α ist.

$$P_{mol} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \cdot \alpha \quad (1.26)$$

Die in Gleichung (1.26) beschriebene Größe wird auch **molare Polarisation** P_{mol} genannt.

Orientierungspolarisation

Ein permanenter Dipol erfährt im elektrischen Feld eine Kraft, die von seiner Ausrichtung relativ zum Feld abhängt. Somit lässt sich eine potentielle Energie V formulieren

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\|\vec{\mu}\| \cdot \|\vec{E}\| \cos(\Theta) \quad (1.27)$$

Dabei ist Θ der Winkel zwischen den Vektoren $\vec{\mu}$ und \vec{E} .

Diese Kraft auf den Dipol bewirkt, dass sich dieser im äußeren Feld ausrichtet (entweder parallel oder antiparallel zu den elektrischen Feldlinien). Dem entgegen wirkt die thermische Bewegung der Teilchen auf molekularer Ebene, sodass die Ausrichtung eines Dipols ein Wechselspiel zwischen der durch das elektrische Feld ausgeübten Kraft und der thermischen Bewegung des Moleküls ist.

Werden beide Komponenten berücksichtigt, so ergibt sich für die Polarisation eines Stoffes mit permanenten Dipolen

$$P_o = N\mu \left(\coth(y) - \frac{2}{y} \right) \quad (1.28)$$

Dabei ist N die Gesamtzahl an Teilchen und es gilt

$$y = \frac{\mu E_{loc}}{k_B T} \quad (1.29)$$

Geht y gegen 0 ($\mu E_{loc} \ll k_B T$), so vereinfacht sich Gleichung (1.28) zu

$$P_o \approx N \cdot \frac{\mu^2 E_{loc}}{3k_B T} \quad (1.30)$$

Dieser Ausdruck kann nun in die Clausius-Mossotti-Gleichung (siehe Gl. (1.26)) eingesetzt werden, um eine allgemeinere Form zu liefern. Diese Form wird auch als **Debye-Gleichung** genannt.

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\varepsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\mu^2}{k_B T} \right) \quad (1.31)$$

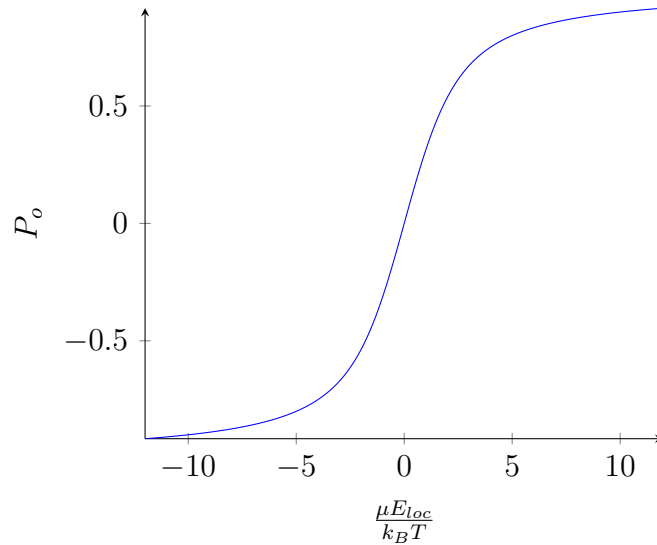


Abbildung 1.13: Qualitativer Verlauf von P_o .

1.2.2 Materie im elektrischen Wechselfeld

Ein elektrisches Wechselfeld kann durch Gl. (1.6) beschrieben werden. Bei der Berechnung der Verschiebungsdichte D , kann aber nicht mehr einfach nur Gl. (1.21) verwendet werden, da es zu einer Phasenverschiebung φ zwischen elektrischem Feld und der dazugehörigen Verschiebungsdichte kommt. Somit gilt

$$D = D_0 \varepsilon \cos(\omega t - \varphi) \quad (1.32)$$

Die Verschiebungsdichte „hängt dem elektrischen Feld also hinterher“. Durch die trigonometrischen Additionstheoreme lässt sich Gl. (1.32) noch etwas umschreiben:

$$D = \varepsilon E_0 (\cos(\varphi) \cos(\omega t) + \sin(\varphi) \sin(\omega t)) = E_0 (\varepsilon' \cos(\omega t) + \varepsilon'' \sin(\omega t)) \quad (1.33)$$

Diese Darstellung erinnert stark an die Darstellung einer komplexen Zahl, sodass es nahe liegt ε als solche zu deklarieren. Somit gilt $\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$. Somit lässt sich die Phasenverschiebung der Verschiebungsdichte in der komplexen Zahlenebene darstellen (siehe Abb. 1.14).

1.3 Wechselwirkung von Materie und Strahlung

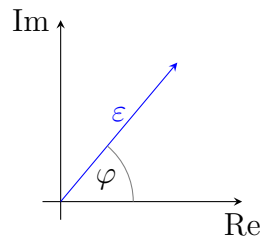


Abbildung 1.14: Darstellung der Phasenverschiebung φ der elektrischen Verschiebungsdichte in der komplexen Zahlenebene.

Dermaßen aufgeteilt können die verschiedenen Anteile von ε auch unterschiedliches Verhalten aufweisen (siehe Abb. 1.15).

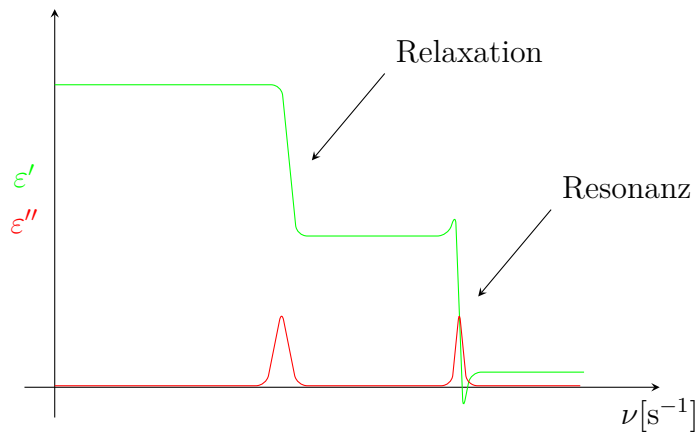


Abbildung 1.15: Verhalten von ε' und ε'' .

1.3 Wechselwirkung von Materie und Strahlung

Bei der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung können Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus angeregt werden, sodass es zu **Absorption** oder **Emission** kommen kann (siehe Abb. 1.16).

1 Grundlagen der Spektroskopie

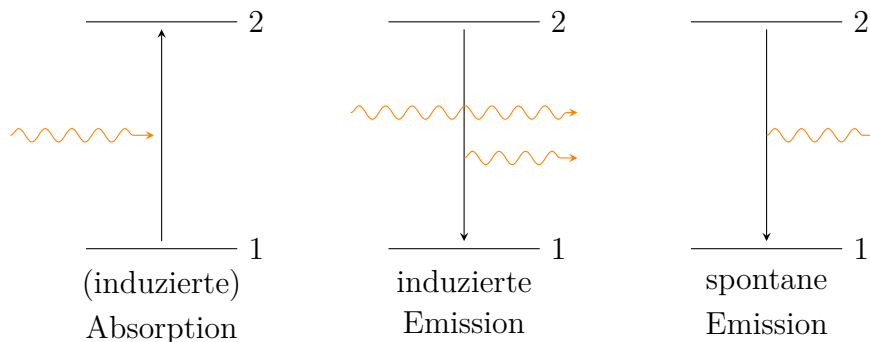


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der verschiedenen Absorptions- und Emissionsarten.

Darüber hinaus gibt es noch das Phänomen der **Streuung**, das sich durch das Absorbieren eines Photons beschreiben lässt, bei dem die Materie auf ein virtuelles (nicht existierendes) Energieniveau angehoben wird und instantan wieder daraus heraus fällt und ein neues Photon erzeugt, dessen Bewegungsrichtung von dem Ursprünglichen verschieden ist. Somit erzeugt dies den Eindruck, als würde das Photon an der Materie gestreut werden (siehe Abb. 1.17).

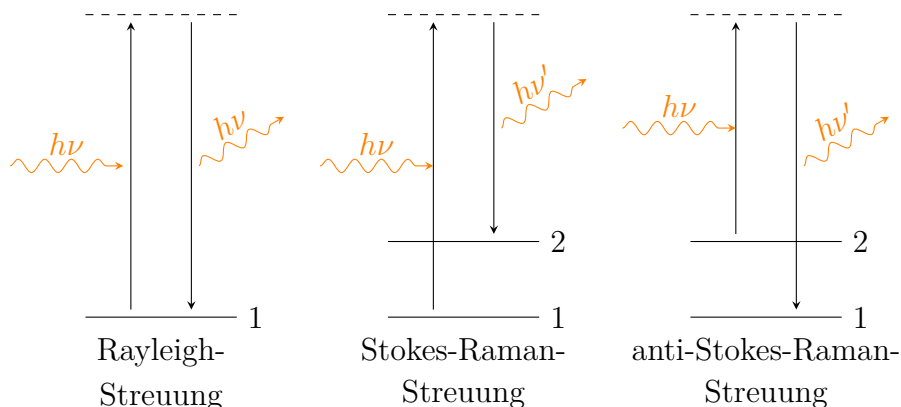


Abbildung 1.17: Verschiedene Arten der Streuung. Die gestrichelten Linien stellen dabei virtuelle Energieniveaus dar.

1.3.1 Lambert-Beersches Gesetz

Das Lambert-Beersche Gesetz wird verwendet, um die Abschwächung der Lichtintensität I beim Durchgang durch eine Probe zu beschreiben.

1.3 Wechselwirkung von Materie und Strahlung

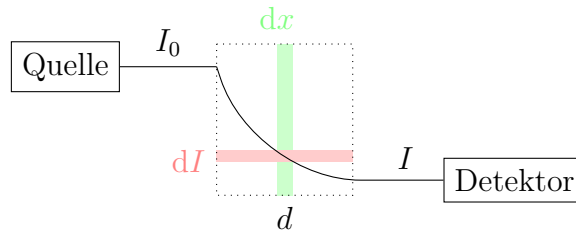


Abbildung 1.18: Schematischer Aufbau zur Herleitung des Lambert-Beerschen Gesetzes.

In einem infinitesimalen Bereich dx wird also eine bestimmte Intensität dI verloren. Die Menge an verlorener Intensität pro infinitesimalem Bereich ist abhängig von einem Abschwächungskoeffizienten κ und der aktuell vorliegenden Intensität I . Es gilt also

$$dI = -I\kappa dx$$

Integriert ergibt sich daraus

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\kappa d \quad (1.34)$$

wobei d die Dicke des zu durchtretenden Materials ist. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich bei κ um eine Materialkonstante handelt, die aber stets nur für eine ganz bestimmte Wellenlänge gilt.

In der UV/VIS-Spektroskopie ist eine leichte Variation von Gleichung (1.34) gebräuchlich, die eine Konzentrationsabhängigkeit zum Ausdruck bringt:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cd \quad (1.35)$$

wobei c die Konzentration und ε der molare Absorptionskoeffizient ist.

1.3.2 Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge

Allgemeine Auswahlregeln

Damit es überhaupt zu einer Anregung der Materie durch Strahlung kommen kann, müssen einige grundlegende Forderungen erfüllt sein:

1 Grundlagen der Spektroskopie

- Die Strahlung muss eine resonante Anregung der Materie treffen, da diese nur für ganz bestimmte Frequenzen „empfindlich“ ist (vgl. das Anschucken einer Schaukel)
- Für Übergänge, die durch ein elektrisches Feld angeregt werden, muss überhaupt erst eine Möglichkeit zur Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Materie bestehen. Somit muss also ein effektiver, oszillierender Dipol in der Materie vorhanden sein (die Oszillation ist notwendig, damit die unterschiedlichen Zustände auch unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Feld erzeugen - was wäre sonst der „Anreiz“ für einen Übergang?)
- Analog muss für die Anregung einer Rotation ein permanentes Dipolmoment vorhanden sein, welches durch Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld zur Rotation gebracht werden kann. Für die Anregung von Schwingungen, muss sich das Dipolmoment des Moleküls während des Schwingens ändern (was wäre sonst die Triebkraft für eine Schwingung?)

Spezielle Auswahlregeln

Sind obige Bedingungen erfüllt, so ist es rein physikalisch möglich, dass ein Übergang stattfinden könnte. Durch die speziellen Auswahlregeln wird nun bestimmt, *welche* Übergänge möglich sind.

- **Energieerhaltung** - Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand (Startzustand) muss gleich der Energie des absorbierten Photons sein: $\Delta E = h\nu$
Dies wird auch als **Bohr'sche Frequenzbedingung** bezeichnet.
- **Impulserhaltung** - Ein Photon hat als Boson einen Impuls von $p = \pm\hbar$. Wird ein Photon absorbiert, so kann sein Impuls nicht verloren gehen, sondern muss sich nun im entsprechenden System wiederfinden. Analoges gilt für das Emittieren eines Photons. Um dies zu gewährleisten muss sich die Drehimpulsquantenzahl (z.B. l oder J) des Systems um ± 1 ändern (den entsprechenden Impuls aufnehmen, bzw. abgeben).

1.3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten

Einstein-Koeffizienten

Die Übergangsrates für einen induzierten Übergang von einem Zustand 1 zu 2 ist proportional zur Strahlungsintensität ρ und der Anzahl an Teilchen, die sich in Zustand 1 befinden N_1 . Die zugehörige Proportionalitätskonstante B_{12} wird als **Einstein-Koeffizient** des Übergangs bezeichnet und ist eine Stoffeigenschaft. Somit gilt

$$\frac{dN_1}{dt} = -\rho B_{12} N_1 \quad (1.36)$$

Für den umgekehrten Übergang von 2 nach 1 gilt Analoges mit dem Einstein-Koeffizient B_{21} (Im Konkreten werden die Koeffizienten als „Einstein Koeffizient der Absorption“, bzw. „der induzierten Emission“ genannt).

Für eine spontane Emission spielt die Strahlungsintensität logischerweise keine Rolle, sodass Folgendes gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{21} N_1 \quad (1.37)$$

Dabei ist A_{21} der Einsteinkoeffizient für die spontane Emission.

Dies impliziert also, dass die Intensität einer spektralen Bande direkt mit der Besetzungsdifferenz $\Delta N = N_1 - N_2$ der beiden beteiligten Zustände zusammenhängt. Wird von einem Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption ausgegangen, so können die Übergangsrates für beide Vorgänge gleichgesetzt werden:

Absorption = Emission

$$\rho B_{12} N_1 = (\rho B_{21} + A_{21}) N_2$$

$$\rho = \frac{A_{21} N_2}{B_{12} N_1 - B_{21} N_2} = \frac{\frac{A_{21}}{B_{12}}}{\frac{N_1}{N_2} - \frac{B_{21}}{B_{12}}}$$

Für den Fall, dass keine externe nicht-thermische Strahlungsquelle vorhanden ist, ist das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ durch den Boltzmann-Faktor aus der statistischen Thermodynamik gegeben:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (1.38)$$

1 Grundlagen der Spektroskopie

Für diesen Fall ist außerdem (ebenfalls aus der statistischen Thermodynamik) die Strahlungsintensität bekannt:

$$\rho = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.39)$$

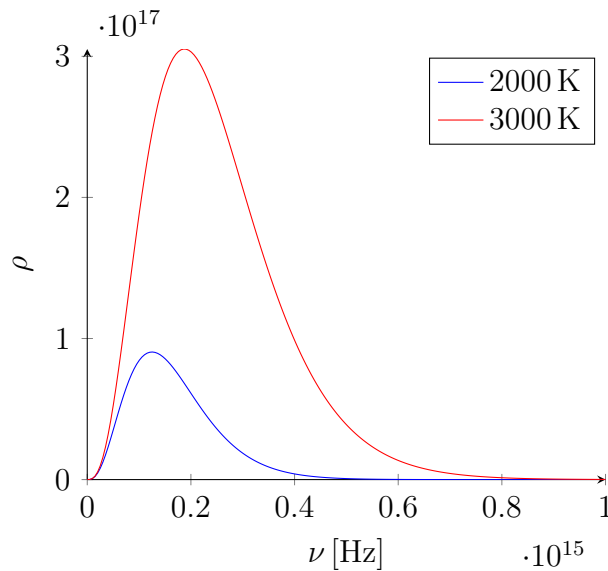


Abbildung 1.19: Strahlungsintensitäten bei verschiedenen Temperaturen.

Durch Einsetzen ergibt sich somit

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} = \frac{\frac{A_{21}}{B_{12}}}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - \frac{B_{21}}{B_{12}}}$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich somit $B_{12} = B_{21}$ und $\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$.

Daraus folgt also, dass die spontane Emission bei steigender Übergangsfrequenz immer wahrscheinlicher wird und dementsprechend insbesondere bei Emissionen von einem sehr hoch gelegenen Energieniveau auftritt.

Aus der theoretischen Chemie ergibt sich, dass die Übergangsrate von dem sogenannten **Übergangsdipolmoment** μ_{mn} abhängig ist.

$$\mu_{mn} = \langle \Psi_n | \hat{\mu} | \Psi_m \rangle \quad (1.40)$$

Durch Symmetrieüberlegungen, kann nun festgestellt werden, ob das Integral einen von Null verschiedenen Wert haben kann (und somit ein Übergang möglich ist). Somit ergibt sich aus der Symmetrie ebenfalls eine Zahl von speziellen Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge. Für die Übergangsrate W_{mn} gilt nämlich

$$W_{mn} = \frac{1}{4\hbar^2} \vec{E}^2 \cdot \mu_{mn}^2 \quad (1.41)$$

Diese Gleichung wird auch als **Fermis goldene Regel** bezeichnet. Durch einen Vergleich mit Gleichung (1.36) ergibt sich, dass für eine Absorption $B_{12} \propto \mu_{12}^2$ gelten muss.

Da der Dipoloperator keine Ableitungen, o.Ä. enthält, gilt $\mu_{mn} = \mu_{nm}$. Aus der Proportionalität zwischen μ_{12}^2 und B_{12} , folgt $B_{12} = B_{21}$.

1.4 Spektren

Ein **Spektrum** ist eine Antwort des Systems als Funktion der Energie der Strahlung.

Eine *Antwort* ist dabei eine beliebige Reaktion auf Strahlung (z.B. Absorption, Transmission, Streuung, etc.) und die Energie kann bei Spektren in Form der Wellenlänge, der Wellenzahl, der Frequenz oder beliebig anderer mit der Energie von Strahlung zusammenhängender Größen repräsentiert werden.

1.4.1 Linienbreiten

In der Theorie würden unendlich scharfe Peaks in einem Spektrum erwartet werden, da ja jeder Übergang mit genau einer, scharf definierten Energie(differenz) verbunden ist. Bei dieser Annahme wird jedoch vernachlässigt, dass es eine Energie-Zeit-Unschärfe zu beachten gibt.

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \hbar \quad (1.42)$$

Da ein angeregter Zustand eine endliche Lebensdauer τ besitzt, kann seine Energie nicht unendlich präzise bestimmt werden, sodass auch die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen nicht exakt definiert sein kann. Diese Unschärfe spiegelt sich dann in einer endlichen Peakbreite im Spektrum wieder.

1 Grundlagen der Spektroskopie

Die Zahl der Teilchen in einem angeregten Zustand in Abhängigkeit von der Zeit $N_2(t)$ kann als exponentieller Zerfall mit der Zerfallsrate Γ beschrieben werden:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-\Gamma t} \quad (1.43)$$

Durch eine Fourier-Transformation ergibt sich daraus die sogenannte **Lorentz-Kurve**

$$F(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{0.5\Gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + (0.5\Gamma)^2} \quad (1.44)$$

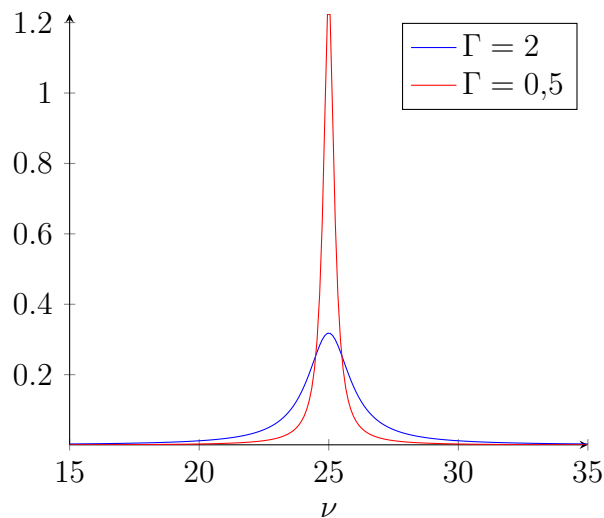


Abbildung 1.20: Grafische Auftragung von Gleichung (1.44) für $\nu_0 = 25$

Wie in Abb. 1.20 zu erkennen ist, werden die Absorptionspeaks mit zunehmender Zerfallsrate (abnehmender Lebensdauer) immer breiter. Genau genommen haben diese Peaks eine Halbwertsbreite von $0,5\Gamma$.

Ist die Lebenszeit der angeregten Zustände der breitenbestimmende Faktor, so wird von einer **homogenen Linienverbreiterung** gesprochen.

Zu einer Verkürzung der Lebenszeit kann z.B. Stoßdeaktivierung in Gasen führen, bei der ein angeregtes Teilchen mit einem Teilchen im Grundzustand zusammen stößt und dieses dabei anregt. Das ursprüngliche Teilchen fällt dabei selbst in den Grundzustand zurück. Treten solche Kollisionen auf, so verkürzt das die durchschnittliche Lebensdauer eines einzelnen, angeregten Teilchens und führt somit zu einer homogenen Linienverbreiterung.

Ohne externe Einwirkung ist der Zerfallsprozess von angeregten Teilchen durch den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission A_{21} bestimmt.

Neben der homogenen Linienverbreiterung gibt es auch noch die **inhomogene Linienverbreiterung**, bei der der bestimmende Faktor nicht die Lebensdauer der angeregten Zustände ist, sondern inhomogene Proben.

So besitzen beispielsweise in einer Lösung die einzelnen gelösten Moleküle jeweils eine leicht andere Umgebung, als die Anderen, sodass auch ihre Energieniveaus leicht unterschiedlich sind. Wird nun die gesamte Probe spektroskopiert, so werden Übergänge zwischen allen diesen Energieniveaus gleichzeitig gemessen, was natürlicherweise zu einer Linienverbreiterung führt. Diese inhomogene Verbreiterung ist in aller Regel um einige Größenordnungen größer, als die Homogene und deswegen oft der wichtigste Faktor für die Linienverbreiterung.

Ein weiteres Beispiel ist ein Gas, in dem die einzelnen Gasteilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in unterschiedliche Richtungen fliegen und somit die Frequenz aufgrund des Doppler-Effekts für jedes dieser Teilchen leicht unterschiedlich ist.

1.5 Symmetrie

Symmetrie kann in der Chemie zur Herleitung von Auswahlregeln in der Spektroskopie (wie bereits erwähnt), der Bewertung der IR-, bzw. Raman-Aktivität von Molekülen, zur Röntgenstrukturbestimmung, in der MO-Theorie, sowie zur Vereinfachung quantenchemischer Rechnungen verwendet werden. Dementsprechend handelt es sich um ein sehr wichtiges und vielseitiges Gebiet, das im Weiteren weiter erläutert werden soll.

Tabelle 1.1: Zusammenfassung der Symmetrieelemente und ihrer Symmetrieeoperationen.

Element	Operation
Rotationsachse	Drehung
Spiegelebene	Spiegelung
Inversionszentrum	Inversion
Drehspiegelebene	Drehspiegelung
Ganzes Objekt	Identität

1 Grundlagen der Spektroskopie

Das Zuordnen von Symmetrieelementen und -operationen zu einem endlich ausgedehnten Körper, führt zu seiner Kategorisierung in einer **Punktgruppe**.

1.5.1 Charaktertafeln

Für jede Punktgruppe kann eine sogenannte **Charaktertafel** erstellt werden, die den Einfluss der einzelnen Symmetrieeoperationen auf bestimmte andere Operationen beschreibt. So kann beispielsweise die Auswirkung einer Spiegelung auf eine Rotation untersucht werden.

Für das Erstellen einer solchen Charaktertafel werden die Symmetrieeoperationen in **Symmetrieklassen** zusammen gefasst und in die erste Zeile der Charaktertafel geschrieben. In die erste Spalte werden die sogenannten **Symmetrierassen** (oder auch irreduzible Darstellungen) geschrieben. Diese werden üblicherweise durch **Mulliken-Symbole** dargestellt.

Tabelle 1.2: Beispiel einer Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} .

C_{2v}	E	C₂	σ_v	σ'_v	lineare Fkt. + Rotationen	quadr. Fkt.
A₁	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A₂	1	1	-1	-1	R_z	xy
B₁	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B₂	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Die Einträge in der Charaktertafel werden auch als **Charaktere** bezeichnet. Diese Charaktere geben letztendlich Auskunft über die Auswirkung einer Symmetrieklasse auf eine Symmetrierasse.

Wie in Tab. 1.2 zu erkennen ist, können auch gebräuchliche Funktionen mit in eine Charaktertafel aufgenommen werden (nach den Symmetrieklassen). Ist dies nicht der Fall, so hat eine Charaktertafel stets gleich viele Zeilen, wie Spalten, da es immer gleich viele Symmetrieklassen, wie -rassen gibt.

In jeder Charaktertafel gibt es eine **totalsymmetrische** Symmetrierasse, was in Tab. 1.2 A_1 ist.

Mulliken-Symbole

Die Mulliken-Symbole sind stets aus einem Buchstaben mit bestimmten Indizes aufgebaut und beschreiben eine bestimmte, auszuführende Aktion, die bezüglich ihres Verhaltens auf die Symmetrieklassen untersucht werden soll. So kann beispielsweise untersucht werden, ob eine Rotation durch irgendeine der vorhandenen Symmetrieklassen eine Vorzeichenänderung (nach Anwenden der entsprechenden Symmetrieoperation) erfährt. Ist dies der Fall, so bekommt das Mulliken-Symbol ein B . Ist dies nicht der Fall bekommt es ein A .

Wird eine Operation betrachtet, die zweifach, bzw. dreifach entartet ist, so erhält das Symbol ein E , bzw. T .

Die Indizes werden nach ähnlichen Kriterien bestimmt und sind in Tab. 1.3 dargestellt.

Tabelle 1.3: Zusammenstellung der Index-regeln für Mulliken-Symbole (bis auf die Striche in der letzten Spalte - die werden als Exponent eingefügt).

	kein VZ-Änderung	VZ-Änderung
Spiegelung (σ_v)	1	2
Inversion	g	u
Spiegelung (σ_h)	'	''

Somit beschreibt ein A_1 eine Rotation, die durch die vorhanden Symmetrieklassen nicht beeinflusst wird und auch durch eine vertikale Spiegelung nicht verändert wird. Dagegen beschreibt B_2 eine Rotation, die durch mindestens eine der vorliegenden Symmetrieklassen und außerdem auch durch eine vertikale Spiegelung invertiert wird. E_g würde einen zweifach entarteten Zustand beschreiben, der invariant gegenüber Inversion ist.

Charaktere

Bei A/B-Symmetrierassen besagt eine 1, dass keine VZ-Änderung durch die jeweilige Operation erzeugt wird, während eine -1 genau eine solche Änderung impliziert.

1.5.2 Verschwindende Integrale

In der Spektroskopie, spielt das Übergangsdipolmoment (siehe Gl. (1.40)) eine große Rolle, um Aussagen darüber zu treffen, ob ein bestimmter Übergang quantenmechanisch erlaubt ist. Dazu muss das Integral ungleich Null sein.

Aufgrund von Symmetrieüberlegungen kann relativ einfach festgestellt werden, ob dies überhaupt der Fall sein *kann*. Dies ist nämlich immer nur dann möglich, wenn der Integrand totalsymmetrisch ist.

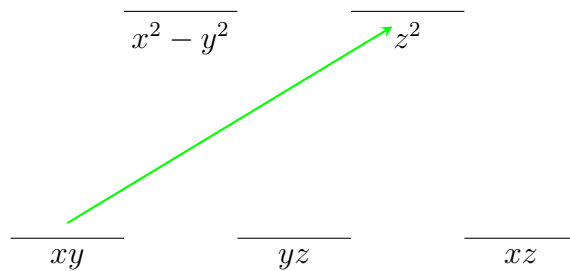


Abbildung 1.21: Aufspaltung in einem Oktaederfeld.

Als Beispiel soll ein elektronischer Übergang in einem beliebigen Komplex in einem Oktaederfeld dienen. Ein ideales Oktaederfeld würde zur Punktgruppe O_h gehören, aber durch geeignete Wahl der Liganden lässt sich auch eine C_{2v} -Symmetrie erreichen. Der zu betrachtende Übergang ist in Abb. 1.21 grün eingezeichnet und soll durch ein elektrisches Feld in x -Richtung angeregt werden. Somit ergibt sich das Übergangsdipolmoment zu

$$\mu_{fi} = \langle d_{z^2} | \hat{\mu}_x | d_{xy} \rangle$$

Um zu beurteilen, ob dieses Integral überhaupt von Null verschieden sein *kann*, ist zu überprüfen, ob es totalsymmetrisch in C_{2v} (der dem System zugrundeliegende Symmetrie) ist. Hierzu kann die Charaktertafel aus Tabelle 1.2 verwendet werden. Dazu muss die Symmetrie des Anfangs- und Endzustands, sowie die des Dipoloperators (in x -Richtung) abgelesen und Spaltenweise miteinander multipliziert werden.

Tabelle 1.4: Überprüfung der Möglichkeit des in Abb. 1.21 dargestellten Übergangs durch ein in x -Richtung wirkendes, elektrisches Feld.

	Rasse				
d_{z^2} :	1	1	1	1	A_1
μ_x :	1	-1	1	-1	B_1
d_{xy} :	1	1	-1	-1	A_2
Übergang	1	-1	-1	1	B_2

Wie in Tab. 1.4 zu erkennen ist, ist das Integral für diesen Übergang nicht total-symmetrisch, sodass es zwangsläufig immer Null sein muss. Dementsprechend ist der in Abb. 1.21 eingezeichnete Übergang verboten und nicht beobachtbar.

Somit ergeben sich also aus der Symmetrie eines Systems weitere, spezielle Auswahlregeln für die Erlaubtheit eines spektroskopischen Übergangs.

1.6 Spektrometer-Aufbau

Für verschiedene Arten von Spektroskopie werden verschiedene Spektrometer benötigt. Prinzipiell lassen sich diese jedoch auf drei prinzipielle Kategorien aufteilen:

- Transmissions-Spektrometer (siehe Abb. 1.22)
- Streuungs- oder Lumineszenzspektrometer (siehe Abb. 1.23)
- Reflexionsspektrometer (siehe Abb. 1.24)



Abbildung 1.22: Schematischer Aufbau eines Transmissions-Spektrometers.

1 Grundlagen der Spektroskopie

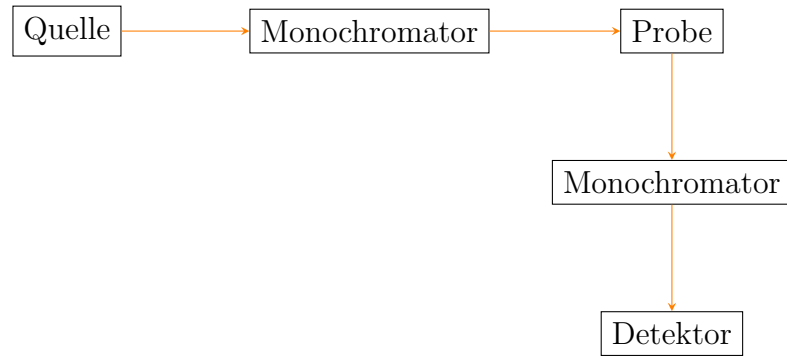


Abbildung 1.23: Schematischer Aufbau eines Streuungs- oder Lumineszenz-Spektrometers. Die Besonderheit hierbei ist, dass senkrecht zum „Quellenstrahl“ detektiert wird.

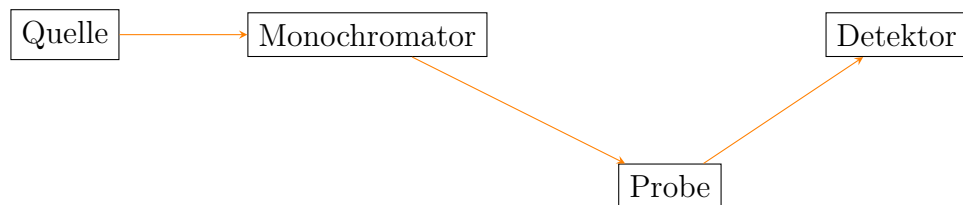


Abbildung 1.24: Schematischer Aufbau eines Reflexions-Spektrometers. Die Besonderheit hierbei ist, dass der Strahl die Probe nicht passiert, sondern der an der Probe reflektierte Strahl detektiert wird.

Eine vierte, besondere Spektroskopie-Methode stellt die ATR (Attenuated total reflection)-Spektroskopie dar, die insbesondere für IR-Spektren sehr wichtig ist. Um die ATR-Spektroskopie zu verstehen, muss zunächst klargestellt werden, was *Totalreflexion* überhaupt bedeutet.

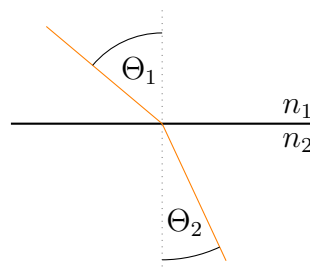


Abbildung 1.25: Schematische Darstellung von Lichtbrechung an einer Grenzfläche

Für eine Lichtbrechung wie in Abb. 1.25 dargestellt, gilt das Snelliussches Gesetz:

$$n_1 \sin(\Theta_1) = n_2 \sin(\Theta_2) \quad (1.45)$$

wobei n_x der Brechungsindex des jeweiligen Materials ist.

Für den Fall einer Totalreflexion (es wird davon ausgegangen, dass der Strahl seine Ursprung im unteren Teil von Abb. 1.25 hat) muss $\Theta_1 = 90^\circ$ gelten (dann gibt es keine Strahlfortpflanzung in das obere Medium). Dies ist der Fall, wenn $\Theta_2 = \Theta_c$, wobei Θ_c der sogenannte **kritische Winkel** ist.

$$\Theta_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (1.46)$$

Dies erlaubt es eine Lichtstrahl in einem Medium zu halten, indem er immer wieder hin und her reflektiert wird, während er sich entlang einer Achse in diesem Medium fortpflanzt.

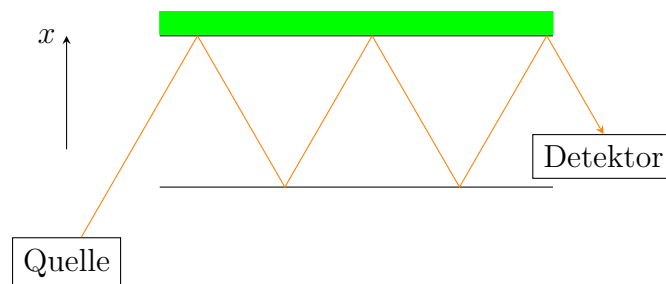


Abbildung 1.26: Darstellung des Strahlengangs bei ATR-Spektroskopie. In grün ist die zu spektroskopierende Probe dargestellt.

Auch wenn der Lichtstrahl komplett an der Grenzfläche reflektiert wird, so sinkt die elektrische Feldstärke nicht direkt auf Null, ab sondern fällt exponentiell ab. Das bedeutet, dass sich der Strahl zwar nicht in dem neuen Medium fortpflanzt, aber das elektrische Feld dennoch ein Stück weit in das neue Medium eindringt, wodurch dem ursprüngliche Strahl natürlich etwas Intensität verloren geht. Das in das neue Medium eindringende, elektrische Feld wird auch als **evaneszentes** Feld genannt.

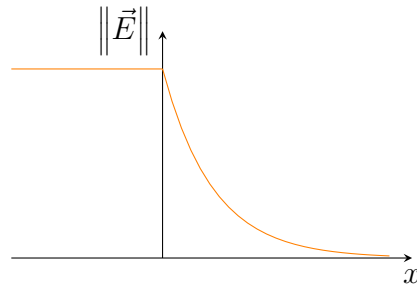


Abbildung 1.27: Darstellung eines evenszenten Feldes, bei der Reflexion an einer Grenzfläche, wie in Abb.1.26 dargestellt.

Dieses Eindringen des elektrischen Feldes führt dazu, dass die Probe wie in Abb. 1.26 dargestellt mit dem Lichtstrahl wechselwirken kann, obwohl dieser gar nicht in die Probe eindringt. Dies führt dann zu einer Erhöhung des Intensitätsverlustes, der also relativ zu einer Messung ohne Probe ausgewertet werden kann, um die Absorption der Probe zu bestimmen.

Wichtig für die Totalreflexion ist, dass der Brechungsindex des Materials, in dem sich der Strahl fortpflanzt, stets größer, als der, der umgebenden Medien ist ($n_2 > n_1$). In der Praxis wird dies erreicht, indem ein Material mit einem extrem hohen Brechungsindex (z.B. Diamant) als „Strahlungsleiter“ verwendet wird.

1.6.1 Strahlungsquellen

Strahlungsquellen lassen sich nach ihrem Emissionsspektrum in zwei Kategorien einteilen:

- **breitbandig** - Hierbei wird Strahlung in einer breiten Bande emittiert. Beispiele sind thermische Strahlungsquellen und Entladungsquellen (z.B. Gasentladungslampe).
- **monochromatisch** - Diese Quellen emittieren Strahlung von (mehr oder weniger) genau einer Wellenlänge. Beispiele sind LEDs oder Laser.

1.6.2 Monochromatoren

Ist keine monochromatische Quelle vorhanden, so kann ein **Monochromator** verwendet werden, der aus der breitbandigen Strahlung näherungsweise eine Wellenlänge heraus filtert. Ein Monochromator besteht aus einem dispersiven Element, das die einfallende Strahlung in seine einzelnen Komponenten aufteilt, und einem Spalt, mit dem dann die gewünschte Wellenlänge durchgelassen wird.

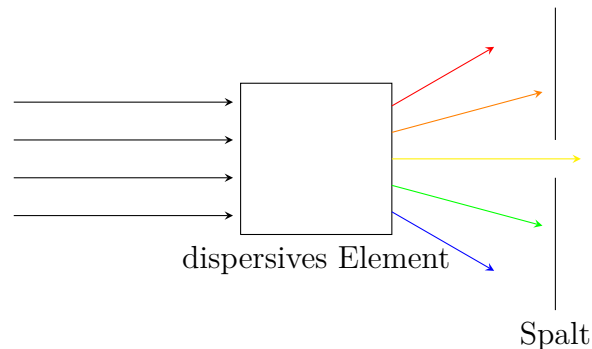


Abbildung 1.28: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Monochromators.

Aus Abb. 1.28 kann abgeleitet werden, dass das Verwenden eines Monochromators den größten Teil der einfallenden Strahlung einfach „verschluckt“ und so die Strahlungsintensität, mit der die Messung durchgeführt wird, nur ein Bruchteil der erzeugten Strahlungsintensität ist.

Als dispersive Elemente kommen üblicherweise entweder Prismen oder Gitter zum Einsatz. Ersteres teilt die Strahlung aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex (**Dispersion**) der Strahlung auf, indem die Strahlung durch das Prisma gebrochen wird. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes weisen die einzelnen Komponenten der Strahlung danach eine leicht andere Richtung auf, sodass ein Spalt (in einem Abstand zum Prisma) einen Wellenlängenbereich heraus filtern kann. Zweiteres besteht aus einem Glas mit Oberfläche aus regelmäßigen Dreiecken. Einfallende Lichtstrahlen werden beim Auftreffen auf der Oberfläche gestreut. Nebeneinander auftreffende, gestreute Strahlen können nun miteinander so interferieren, dass annähernd nur eine Wellenlänge durch positive Interferenz übrig bleibt. Welche Wellenlänge das ist, hängt vom Abstand d der Dreiecke auf der Gitteroberfläche, dem Winkel der einfallenden Strahlung Θ , sowie dem Winkel der durch den Spalt heraus gefilterten, gestreuten Strahlung φ ab. Für konstruktive

1 Grundlagen der Spektroskopie

Interferenz gilt

$$d(\sin(\Theta) - \sin(\varphi)) = n\lambda \quad (1.47)$$

n wird dabei als **Beugungsordnung** bezeichnet. Es gilt $n \in \mathbb{N}_0$.

Ein sogenanntes Blaze-Gitter weist stattdessen eine stufenförmige Oberfläche auf, was dafür sorgt, dass stets $\Theta = -\varphi$ gilt. Somit vereinfacht sich Gleichung (1.47) für ein Blaze-Gitter zu

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda \quad (1.48)$$

Array-Detektoren

Eine Alternative zur Messung mit monochromatischer Strahlung ist die Verwendung sogenannter Array-Detektoren. Dabei wird das komplette Spektrum der erzeugten Strahlung auf die Probe eingestrahlt und der zu messende Lichtstrahl vor der Detektion über ein dispersives Element in seine einzelnen Komponenten aufgeteilt. Die derart aufgeteilte Strahlung trifft nun auf eine Reihung von kleinen Detektoren, die aufgrund der vorherigen Aufteilung der Strahlung jeder nur einen kleinen Wellenlängenbereich detektiert. Somit detektiert jeder Detektor näherungsweise monochromatische Strahlung. Bei einer Messung mit einem Array-Detektor handelt es sich gewissermaßen also um eine gleichzeitige Durchführung einer Messreihe mit verschiedenen Wellenlängen. Der Nachteil dieser Methode ist eine geringere Auflösung, als es mit einem Monochromator möglich wäre, aber für viele Anwendungen ist die Auflösung trotz Allem ausreichend.

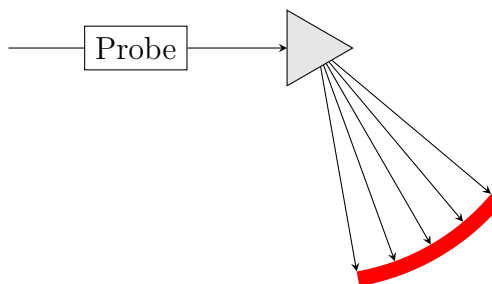


Abbildung 1.29: Schematische Darstellung eines Array-Detektors (rot).

1.7 Fouriertransformationsspektroskopie

Bei der Fouriertransformationsspektroskopie (FT-Spektroskopie) wird nicht in der Frequenz-, sondern in einer anderen Domäne gemessen. Das bedeutet, dass nicht die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Frequenz oder Wellenzahl) gemessen wird, sondern in Abhängigkeit von bspw. der Zeit oder dem Ort.

Die so erhaltenen Messwerte bilden aber logischerweise kein Spektrum, da die Intensität (die „Antwort des Systems“) nicht gegen eine Energie, sondern gegen eine andere Größe aufgetragen wird. Um ein Spektrum zu erhalten, muss eine Fouriertransformation mit den Messwerten durchgeführt werden. Das letztendliche Spektrum wurde also berechnet und nicht direkt gemessen.

Für eine Fourierreihe gilt

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n\omega_0 t + \varphi_n) \quad (1.49)$$

a_n ist dabei die Amplitude der n -ten Kosinusfunktion, n eine ganze Zahl, die auch „Harmonische“ genannt wird, ω_0 die Grundfrequenz und φ_n die Phase der Funktion.

Für nicht-periodische Funktionen geht die Reihe aus Gleichung (1.49) in ein Fourierintegral über.

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \cdot e^{i\omega t} d\omega \quad (1.50)$$

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-\omega t} dt \quad (1.51)$$

Die Intensität des Signals der Fouriertransformierten ergibt sich als Betragsquadrat von $F(\omega)$:

$$I = F(\omega) \cdot F^*(\omega) \quad (1.52)$$

Die FT-Spektroskopie bietet im Wesentlichen zwei Vorteile gegenüber der konventionellen Spektroskopie:

- **Multiplexvorteil** - Auch Fellgett-Vorteil genannt. Da die Messung nicht nur bei einer Frequenz durchgeführt wird, sondern mit allen Frequenzen auf

1 Grundlagen der Spektroskopie

einmal (die verwendete Strahlung ist nicht monochromatisch), kann ein komplettes Spektrum mit einer Messung aufgenommen werden, statt für jede Frequenz eine einzelne Messung machen zu müssen.

- **Durchsatzvorteil** - Auch Jacquinot-Vorteil genannt. Da die verwendete Strahlung nicht durch einen Monochromator laufen muss, kann die gesamte erzeugte Strahlungsintensität auch zur Messung verwendet werden (Es werden keine Bereiche herausgefiltert). Somit können mehr Photonen pro Zeitintervall verwendet werden, was in stärkeren Signalen resultiert.

Eine Messung in der Zeitdomäne (Messung des Signals in Abhängigkeit von der Zeit) führt über eine Fouriertransformation zu einem Spektrum in der Frequenzdomäne (reziproke Zeit), wohingegen eine Messung in der Ortsdomäne zu einem Spektrum in der Wellenzahldomäne (reziproke Strecke) führt.

Unter einer Messung in der Zeitdomäne, die beispielsweise in der NMR-Spektroskopie verwendet wird, kann sich noch relativ gut etwas vorgestellt werden, aber auf die Messung in der Ortsdomäne, wie sie in der IR-Spektroskopie angewendet wird, soll hier noch ein bisschen genauer eingegangen werden.

Zur Messung in der Ortsdomäne wird in aller Regel ein sogenanntes Michelson-Interferometer verwendet.

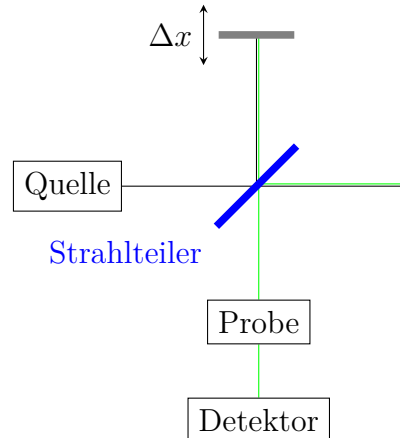


Abbildung 1.30: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Ein Michelson-Interferometer besteht wie in Abb. 1.30 angedeutet aus einem Strahlteiler, einem festen und einem beweglichen Spiegel. Durch den Strahlteiler wird die

einfallende Strahlung in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Einer geht grade aus weiter und trifft auf den festen Spiegel, während der Andere um 90° gebrochen wird und auf den beweglichen Spiegel trifft. Von den Spiegeln werden die Strahlen nun wieder zum Strahlteiler reflektiert, wo sie dann wieder aufeinander treffen und miteinander interferieren, bevor sie auf die Probe und letztendlich den Reflektor treffen.

In der Grundeinstellung ist die Strecke vom Strahlteiler zu den Spiegeln gleich groß, sodass die reflektierten Strahlen in allen Frequenzen positiv miteinander interferieren. Wird der bewegliche Spiegel aber um einen Betrag x ausgelenkt, so findet zwischen den reflektierten Strahlen auch negative Interferenz statt.

Wird nun das detektierte Signal als Funktion von x aufgetragen, so wird ein Interferogramm (großes Maximum bei $x = 0$ und dann zu beiden Seiten steil abfallend) erhalten, das mittels einer Fouriertransformation in ein Spektrum in der Wellenzahldomäne transformiert werden kann.

1.7.1 Aussehen der Spektren

Wird eine Funktion wie der Sinus oder Kosinus fouriertransformiert, so ergibt sich daraus ein scharfer, einzelner Peak. Wird eine Überlagerung mehrerer trigonometrischer Funktionen fouriertransformiert, so ergeben sich daraus mehrere Peaks, die ebenfalls scharf sind.

Eine Peak- oder Linienbreite findet dann statt, wenn die vorhandenen Signale keine unendliche Lebensdauer haben, sondern mit der Zeit abklingen. Typischerweise handelt es sich bei Messsignalen um einen exponentiellen Zerfall. Durch dieses Abklingen, kann die Grundfrequenz der einzelnen Schwingungen durch eine Fouriertransformation nicht mehr scharf bestimmt werden und es kommt zu einer endlichen Linienbreite.

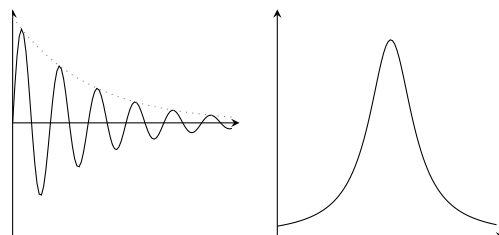


Abbildung 1.31: Eine abklingende Funktion (links) und ihre Fouriertransformierte (rechts).

2 Anregung atomarer Bewegungen

2.1 Rotationspektroskopie

Rotationspektroskopie findet im Mikrowellenbereich statt, da dies dem energetischen Bereich der Rotationsübergängen entspricht.

Entscheidend für Rotationsbewegungen ist das **Trägheitsmoment** I bei einer Drehung um die jeweilige Drehachse.

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (2.1)$$

Gleichung (2.1) besagt nichts weiter, als dass das Trägheitsmoment eines rotierenden i -atomigen Moleküls gegeben ist als die Summe des Produkts der einzelnen Atommassen m_i mit dem Abstandsquadrat zur Drehachse r_i^2 . Hier ist explizit darauf hinzuweisen, dass es sich bei r lediglich um den Abstand zur Drehachse, nicht etwa einer Bindungslänge handelt.

Eine Besonderheit bilden lineare Moleküle: Wird entlang der Molekülachse rotiert, so ist der Abstand der einzelnen Atome zu dieser Achse logischerweise gleich Null, sodass das Trägheitsmoment für eben diese spezielle Rotation gleich Null sein muss. Somit enthalten solche Rotationen keine Energie, was sie spektroskopisch inaktiv macht.

Einen wichtigen Spezialfall bilden zweiatomige Moleküle. Eine Rotation des Moleküls um eine Drehachse, die durch die Bindung geht, kann durch die Rotation eines effektiven Teilchens mit der reduzierten Masse μ um diese Drehachse beschrieben werden. Der Knackpunkt an dieser Beschreibung ist der, dass der Abstand dieses effektiven Teilchens zur Drehachse genau der Bindungslänge R im Molekül entspricht.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2)$$

2 Anregung atomarer Bewegungen

Das Trägheitsmoment des zweiatomigen Moleküls ist somit gegeben als

$$I = \mu R^2 \quad (2.3)$$

Das bedeutet, dass mit Hilfe der reduzierten Masse die Bindungslänge aus dem Trägheitsmoment der Rotation für ein zweiatomiges Molekül bestimmt werden kann.

Allgemein können für beliebige Körper drei Hauptdrehachsen a, b, c , die alle senkrecht zueinander stehen, festgelegt werden. Die Wahl dieser Drehachsen erfolgt in der Art, dass $I_c \geq I_b \geq I_a$ gilt. Alle drei Achsen schneiden sich im Massenschwerpunkt des entsprechenden Körpers.

Anhand der Relationen dieser drei Hauptträgheitsmomente können Moleküle in verschiedene Typen von **Kreiseln** eingeteilt werden. Jeder dieser Typen erlaubt bestimmte Vereinfachungen bei der Beschreibung seiner Rotation.

1. **sphärische Kreisel** - Hier gilt $I_c = I_b = I_a$, was nur für Moleküle der Punktgruppen T_d und O_h erfüllt werden kann (z.B. CH_4 oder SF_6). Aufgrund ihrer Symmetrie ist es für diese Moleküle unmöglich ein permanentes Dipolmoment aufzuweisen, was aber - wie später noch besprochen wird - die Voraussetzung dafür ist, dass ein Molekül mittels Rotationspektroskopie untersucht werden kann.
2. **symmetrische Kreisel** - Diese Moleküle weisen zwei Arten von Trägheitsmomenten auf: Zwei Mal I_\perp und einmal I_\parallel . Dh. zwei Hauptträgheitsmomente sind gleich groß und nur das Dritte ist verschieden. Gilt $I_\perp > I_\parallel$, so wird von **prolaten** (stäbchenförmige) Kreiseln gesprochen, wohingegen der Fall $I_\perp < I_\parallel$ als **oblat** (plättchenförmig) bezeichnet wird. Ein Spezialfall der symmetrischen Kreisel, sind die linearen Kreisel, bei denen $I_\parallel = 0$ gilt.
3. **asymmetrische Kreisel** - Bei diesem Typ sind tatsächlich alle Trägheitsmomente unterschiedlich, was die Beschreibung dieser Kreisel relativ kompliziert macht. Deshalb soll dieser Kreiseltyp - zu dem beispielsweise H_2O gehört - hier nicht weiter behandelt werden.

2.1.1 Starrer Rotator

Als einfachstes Modell zur quantenmechanischen Beschreibung von Rotationen kann der starre Rotator verwendet werden, bei dem davon ausgegangen wird, dass

sich die Bindungslängen in einem zweiatomigen Molekül nicht verändern (unabhängig davon wie stark das Molekül rotiert).

Die Drehimpuls-Eigenwerte (zugehörig zum \hat{J} -Operator) des starren Rotators lauten

$$\hat{J}^2 |\Psi\rangle = \hbar^2 \cdot J(J+1) |\Psi\rangle \quad (2.4)$$

Es gilt dabei $J \in \mathbb{N}_0$.

Da die Energie E mit dem Drehimpuls J über

$$E = \frac{J^2}{2I} \quad (2.5)$$

zusammen hängt, ergeben sich die Energieeigenwerte E_J für den starren Rotator zu

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1) \quad (2.6)$$

Die räumliche Ausrichtung eines solchen Drehimpulses kann über seine z -Komponente über den Operator \hat{J}_z beschrieben werden.

$$\hat{J}_z |\Psi\rangle = M_J \hbar |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

M_J ist ebenfalls eine natürliche Zahl, für die gilt $M_J \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}$. Somit ist jeder Zustand für eine bestimmte Quantenzahl J stets $(2J+1)$ -fach entartet (die räumliche Orientierung hat ohne ein äußeres Feld keinen Einfluss auf die Energie des Systems).

In der Spektroskopie ist es jedoch üblicher statt der Energie eine Wellenzahl $\tilde{\nu}$ anzugeben. Die Umrechnung zwischen Energie und Wellenzahl lautet

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} \quad (2.8)$$

Somit können die Energieeigenwerte des starren Rotators auch als Wellenzahl angegeben werden. Dann wird allerdings von Rotationstermen F_J gesprochen.

$$F_J = \frac{\frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1)}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c I} \cdot J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.9)$$

B wird dabei als **Rotationskonstante** bezeichnet und ist definiert als

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (2.10)$$

2 Anregung atomarer Bewegungen

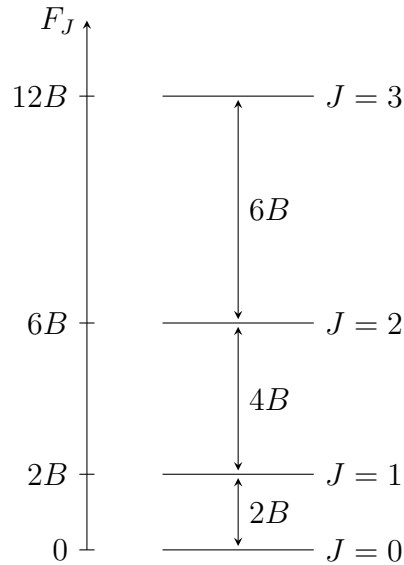


Abbildung 2.1: Grafische Darstellung der verschiedenen Energieniveaus des starren Rotators.

Wie in Abb. 2.1 zu sehen ist, nehmen die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus kontinuierlich zu. Dies kann auch mathematisch gezeigt werden:

$$\Delta F_{J-1 \rightarrow J} = BJ(J+1) - B(J-1)J = B(J^2 + J - J^2 + J) = 2BJ \quad (2.11)$$

Die Abstände der Energieniveaus nehmen also jeweils um $2B$ zu.

Eigenfunktionen des starren Rotators

Allgemein sind die Eigenzustände des starren Rotators als die sogenannten **Kugelflächenfunktionen** Y_{J,M_J} gegeben.

$$\Psi(\Theta, \varphi) = Y_{J,M_J} = N_{J,M_J} \cdot P_{J,M_J} \cdot e^{iM_J \cdot \varphi} \quad (2.12)$$

N_{J,M_J} ist dabei ein Normierungsfaktor und P_{J,M_J} ein Polynom, das als **assoziertes Legendre-Polynom** bezeichnet wird. Θ und φ sind die Winkel bei Benutzung von Polarkoordinaten.

Energieeigenwerte eines symmetrischen Kreisels

Allgemein gilt $|\vec{J}|^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$, sodass der Drehimpuls als eine Summe der drei Komponenten um die jeweiligen Hauptdrehachsen beschrieben werden kann. Das bedeutet, dass auch die Energie in diese Komponenten zerlegt werden kann, wobei in jeder Komponente das jeweilige Hauptträgheitsmoment vorkommt. Im speziellen Fall des symmetrischen Kreisels werden sich also zwei identische Terme in dieser Summe wieder finden.

$$\begin{aligned} E &= \frac{J_{\perp}^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_{\perp}^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_{\parallel}^2}{2I_{\parallel}} \\ &= \frac{|\vec{J}|^2 - J_{\parallel}^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_{\parallel}^2}{2I_{\parallel}} = \frac{|\vec{J}|^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \cdot J_{\parallel}^2 \end{aligned}$$

Aus Gleichung (2.4) ist bekannt, dass in der Quantenmechanik $|\vec{J}|^2 = \hbar^2 \cdot J(J+1)$ gilt. Dementsprechend muss nur noch ein Ausdruck für J_{\parallel}^2 gefunden werden. J_{\parallel} beschreibt die Komponente des Drehimpulses entlang der Molekülachse und kann durch eine weitere Quantenzahl K charakterisiert werden. Es gilt $K \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}$. K kann somit identische Werte wie M_J annehmen.

$$J_{\parallel} = K\hbar \quad (2.13)$$

Wird dies in den Ausdruck für die Energie eingesetzt, ergibt sich

$$E_{J,K} = \frac{\hbar^2 \cdot J(J+1)}{2I_{\perp}} + \left(\frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}} - \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} \right) K^2$$

Wird dies wieder über Gleichung (2.8) in Rotationsterme $F_{J,K}$ umgerechnet ergibt sich somit

$$F_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}hc} \cdot J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}hc} - \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}hc} \right) K^2 = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (2.14)$$

A und B sind auch hier wieder Rotationskonstanten. Der einzige Unterschied der Beiden ist, welches Trägheitsmoment sie beinhalten.

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \quad (2.15)$$

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}} \quad (2.16)$$

2 Anregung atomarer Bewegungen

Da für sphärische Kreisel $I_{\perp} = I_{\parallel}$ gilt, muss auch $A = B$ gelten, sodass der zweite Summand in Gleichung (2.14) für sphärische Kreisel weg fällt.

Aufgrund der selben möglichen Werte von K und M_J ist eine berechtigte Frage, was denn nun der Unterschied zwischen den beiden Quantenzahlen ist. Beide beschreiben die Ausrichtung des Drehimpulses, indem sie seinen Anteil entlang einer bestimmten Achse angeben (daran kann auch verstanden werden, warum sie die gleichen Werte annehmen können). Im Falle von M_J ist dies entlang der künstlich erzeugten (z.B. durch ein äußeres Feld) z -Achse, wohingegen K den Anteil des Drehimpuls parallel zur Molekülachse angibt.

Energieeigenwerte linearer Kreisel

Für den Spezialfall der linearen Kreisel gilt $I_{\parallel} = 0$, was dazu führt, dass A (vgl. Gleichung (2.16)) unendlich groß wird. Das hat wiederum zur Folge, dass die Energie nach Gleichung (2.14) ebenfalls unendlich groß wäre, sobald $K \neq 0$ gilt. Da die Energie aber niemals unendlich groß sein kann, muss im Umkehrschluss für lineare Kreisel $K = 0$ gelten. Somit sind die Rotationsterme für lineare Kreisel ebenfalls durch Gleichung (2.9) gegeben.

2.1.2 Auswahlregeln

Um mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken zu können, muss während der Molekülrotation ein oszillierender Dipol entstehen. Dies ist nur dann möglich, wenn das Molekül von vornherein ein permanentes Dipolmoment besitzt, was somit zur allgemeinen Auswahlregel für Rotationsspektroskopie wird. Diese Bedingung bedeutet außerdem, dass das Molekül kein Inversionszentrum besitzen darf, was sphärische Kreisel sofort ausschließt.

Die spezielle Auswahlregel kann anhand der Drehimpulserhaltung verstanden werden. Ein Photon besitzt als Boson den Drehimpuls $J_{\text{Photon}} = \pm\hbar$. Bei Absorption eines Photons wird dieser Drehimpuls also „verschluckt“. Da aber die Drehimpulserhaltung erfüllt werden muss, muss sich dieser Drehimpuls nach der Absorption irgendwo im Molekül wieder finden (Bei der Emission eines Photons greift eine analoge Argumentation). Der Drehimpuls des starren Rotators ist durch Gleichung (2.4) gegeben. Daraus folgt

$$\|\vec{J}\| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (2.17)$$

2.1 Rotationsspektroskopie

J muss sich nun also so ändern, dass $\Delta J = \pm \hbar$ erfüllt ist. Wie sich zeigt ist dies für $\Delta J = \pm 1$ der Fall, was die spezielle Auswahlregel für die Rotationsspektroskopie ist.

Wie in Abb. 2.2 erkannt werden kann, handelt es sich bei dieser „Herleitung“ der speziellen Auswahlregel lediglich um eine Qualitative, die insbesondere für hohe Werte von J zutrifft. Für niedrige Werte kann jedoch erkannt werden, dass das oben geschriebene so nicht ganz korrekt ist. Tatsächlich sind weitere Faktoren zu bestimmen und die Auswahlregel kommt letztendlich aus Integralen der Quantenmechanik, die hier aber nicht näher behandelt werden sollen.

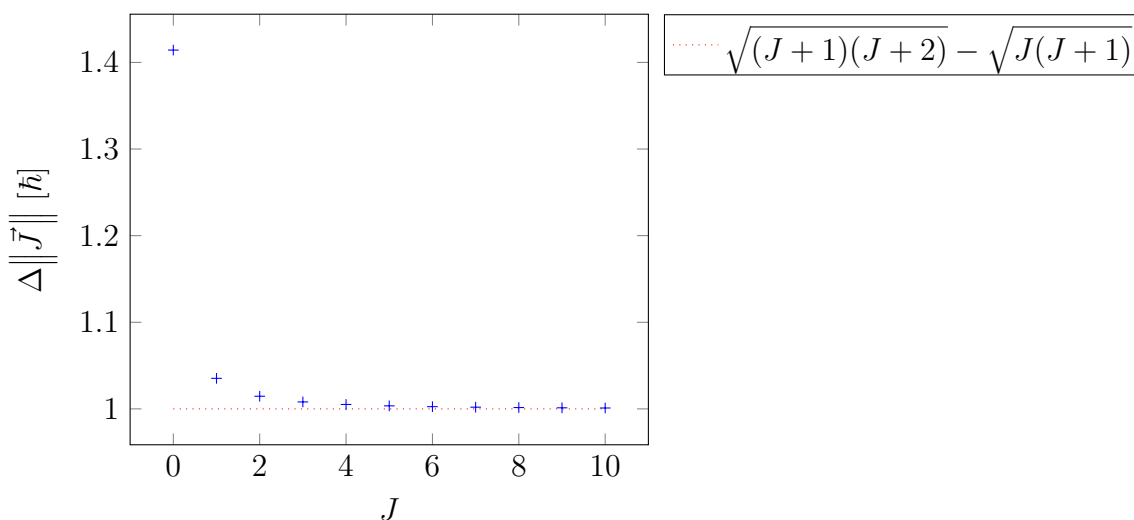


Abbildung 2.2: Grafische Auftragung der Drehimpulsdifferenz für $\Delta J = 1$.

Bei $\Delta J = 1$ wird von **Absorption** und bei $\Delta J = -1$ von **Emission** gesprochen.

Da K nichts mit der Wechselwirkung mit einem elektrische Feld zu tun hat gilt des Weiteren $\Delta K = 0$. Ist das elektrische Feld parallel zur z -Achse (die nur in Anwesenheit eines statischen, äußeren Feldes definiert ist), so hat auch M_J keinen Einfluss auf die Wechselwirkung und es gilt $\Delta M_J = 0$. Gilt dagegen $\vec{E} \parallel z$, so muss $\Delta M_J = \pm 1$ erfüllt werden.

2.1.3 Entartung der Rotationsniveaus

Aufgrund der möglichen Werte für M_J , sind alle Rotationsniveaus unter Abwesenheit äußerer Felder immer mindestens $(2J + 1)$ -fach entartet.

Bei symmetrischen Kreisel kommt eine zusätzliche, zweifache Entartung für die möglichen Werte von K hinzu, die die Energie nicht ändern ($\pm K$). Dies gilt natürlich nur für den Fall $K \neq 0$. Insgesamt sind hier die Rotationsniveaus also $2(2J + 1)$ -fach entartet (Ausnahme: $K = 0$).

Da K bei sphärischen Kreiseln keinen Einfluss auf die Energie der Rotationsniveaus hat, kommt eine zusätzliche $(2J + 1)$ -fache Entartung für alle möglichen Werte von K zustande, sodass die Rotationsniveaus insgesamt eine $(2J + 1)^2$ -fache Entartung aufweisen.

Bei linearen Kreiseln gilt stets $K = 0$, sodass hier keine zusätzlichen Entartungen der Rotationsniveaus entstehen.

Die Entartung der einzelnen Rotationsniveaus hat einen entscheidenden Einfluss auf das Aussehen des jeweiligen Rotationsspektrums (Intensitätsverhältnis).

2.1.4 Aussehen der Spektren

Das Aussehen der Spektren hängt von zwei Dingen ab: Der Energiedifferenz zwischen den einzelnen Energieniveaus im System, zwischen denen Übergänge angeregt werden, und die Besetzungsverteilung der einzelnen Zustände (die ihrerseits abhängig von der Entartung der jeweiligen Zustände ist).

Jeder Rotationszustand J hat eine Energie, die gemäß Gleichung (2.9) gegeben ist (es soll hier der einfache Fall linearer Kreisel behandelt werden). Das bedeutet, dass der Übergang von J nach $J + 1$ folgende Energiedifferenz aufweist:

$$\Delta F_{J \rightarrow J+1} = B(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1) = B(J^2 + 3J + 2 - J^2 - J) = 2B(J + 1)$$

Der vorherige Übergang von $J - 1$ nach J benötigt eine Energie von

$$\Delta F_{J-1 \rightarrow J} = BJ(J + 1) - B(J - 1)J = B(J^2 + J - J^2 + J) = 2BJ$$

2.1 Rotationsspektroskopie

Im Spektrum werden also Übergänge an den Stellen erwartet, die den Energiedifferenzen zwischen den Rotationsniveaus mit $\Delta J = \pm 1$ (spezielle Auswahlregel) entsprechen. Das bedeutet, dass zwei benachbarte Peaks einen Abstand von

$$\Delta\Delta F = \Delta F_{J \rightarrow J+1} - \Delta F_{J-1 \rightarrow J} = 2B(J+1) - 2BJ = 2B$$

haben. Die Abstände der Linien im Spektrum sind somit - im Gegensatz zu den Abständen der einzelnen Energieniveaus - äquidistant. Darüber hinaus bedeutet dies, dass in der Näherung eines starren Rotators die Rotationskonstante der halbe Abstand zwischen zwei Linien im Spektrum ist.

Die relative Besetzung eines einzelnen Rotationsniveaus n_J ist gegeben als

$$n_J = \frac{N_J}{N} = \frac{g_J \cdot \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_J g_J \cdot \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)} \quad (2.18)$$

N_J entspricht dabei der absoluten Besetzung des Zustands J , wohingegen N die Gesamtzahl besetzter Zustände beschreibt. g_J ist die Entartung des Zustands J und E_J seine Energie.

Es zeigt sich, dass die Linienintensität im Spektrum proportional zur relativen Besetzung n_J des Zustands J ist.

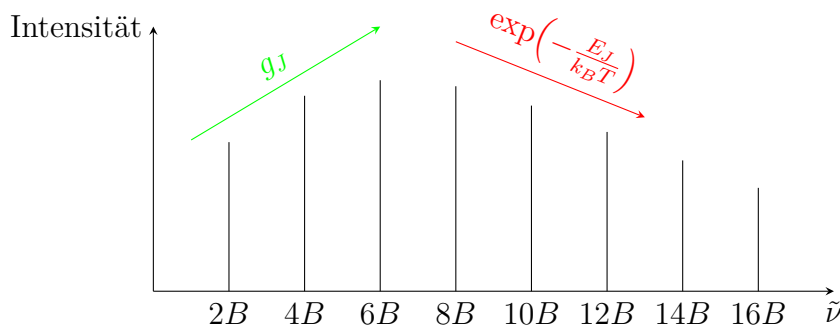


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Rotationsspektrums.

Wie in Abb. 2.3 zu erkennen ist, überwiegt zunächst der Effekt der steigenden Entartung g_J der Rotationszustände. Für höhere J überwiegt dann der exponentielle Term in Gleichung (2.18) und die Intensität der Linien beginnt abzunehmen.

2 Anregung atomarer Bewegungen

Einen weiteren Effekt auf das Spektrum hat natürlich das Trägheitsmoment der Verbindung. Wird beispielsweise ein schwereres Isotop der selben Verbindung spektroskopiert, so weist dieses ein höheres Trägheitsmoment und somit eine kleinere Rotationskonstante auf, was in geringeren Linienabständen im Spektrum resultiert.

Darüber hinaus hat auch die Temperatur gemäß Gleichung (2.18) einen Einfluss auf das Spektrum, da sie bestimmt, ab wann der exponentielle Term überwiegt. Höhere Temperaturen verschieben das Intensitätsmaximum somit in Richtung höherer Wellenzahlen.

2.1.5 Rotations-Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird ein Dipol im Molekül erzeugt. Dieser induzierte Dipol μ_{ind} ist gegeben als

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \vec{E} \quad (2.19)$$

$\underline{\underline{\alpha}}$ ist dabei die **Polarisierbarkeit** und ist im allgemeinen Fall ein Tensor 3. Stufe (eine 3x3-Matrix). Die Polarisierbarkeit kann gewissermaßen als (ggf. richtungsabhängige) Proportionalitätskonstante zwischen induziertem Dipol und angelegtem elektrischem Feld angesehen werden.

In aller Regel ist die Polarisierbarkeit abhängig von der Ausrichtung des Moleküls zum elektrischen Feld (die Polarisierbarkeit ist **anisotrop**). Dies führt dazu, dass sich das induzierte Dipolmoment während einer Rotation des Moleküls (bei gleichbleibendem Feld) ändert. Somit ist also die Grundvoraussetzung für Rotationspektroskopie (ein während der Rotation oszillierender Dipol) gegeben.

Im Umkehrschluss bedeutet das auch, dass die allgemeine Auswahlregel für eine Rotationsramanspektroskopie eine anisotrope Polarisierbarkeit des Moleküls ist.

Der Wesentliche Unterschied zur normalen Rotationspektroskopie ist, dass es sich bei der Raman-Spektroskopie um eine Streuungsspektroskopie und nicht um eine Absorptionsspektroskopie handelt. Deswegen gibt es bei der Raman-Spektroskopie alle Streuungsarten, wie in Abb. 1.17 dargestellt, zu beachten. Außerdem lassen sich mittels Raman-Spektroskopie auch Moleküle spektroskopieren, die in der normalen Rotationspektroskopie keine Wechselwirkung zeigen (Moleküle ohne permanentes Dipolmoment wie z.B. CO₂).

Die spezielle Auswahlregel für lineare Kreisel lautet $\Delta J = \pm 2, 0$, wobei $\Delta J = 0$ einer Rayleigh-Streuung entspricht, bei der ja aber kein Übergang im Molekül erfolgt ist. Dementsprechend ist dieser Übergang eher uninteressant. Bei $\Delta J = 2$ handelt es sich um Stokes- und bei $\Delta J = -2$ um anti-Stokes-Raman-Streuung. Die möglichen Werte für ΔJ können wieder über die Analogie zur Drehimpulserhaltung verständlich gemacht werden: Eine Streuung kann als Zwei-Photonen-Prozess (eines wird absorbiert und das Zweite emittiert - alles in einem Schritt) beschrieben werden. Hat das aufgenommene und das emittierte Photon den selben Drehimpuls, so darf sich der Drehimpuls des Moleküls nicht geändert haben. Es gilt $\Delta J = 0$ und es handelt sich um Rayleigh-Streuung. Haben die beiden Photonen jedoch entgegengesetzten Drehimpuls, so muss sich der Drehimpuls des Moleküls gleich um zwei Einheiten ändern und es gilt $\Delta J = \pm 2$.

Die Tatsache, dass es zu jedem Übergang im Stokes-Bereich auch einen im anti-Stokes-Bereich gibt, führt dazu, dass Raman-Spektren stets (annähernd) spiegelsymmetrisch zur Rayleigh-Linie sind. Dies gilt für die Positionen der einzelnen Peaks, nicht aber für ihre Intensität.

Der Abstand zweier Linien (innerhalb des Stokes- oder anti-Stokes-Bereichs beträgt)

$$\begin{aligned} \Delta\Delta F &= \Delta F_{J \rightarrow J+2} \Delta F_{J-1 \rightarrow J+1} \\ &= B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) - (B(J+1)(J+2) - B(J-1)J) \\ &= B(\cancel{J^2} + 5J + 6 - \cancel{J^2} - J - \cancel{J^2} - 3J - 2 + \cancel{J^2} - J) \\ &= 4B \end{aligned}$$

Ein wichtiger Punkt zu verstehen, ist dass bei der Raman-Spektroskopie die gestreute Strahlung detektiert wird. Somit ist die anti-Stokes-Seite diejenige, bei höherer Strahlungsenergie. Das liegt daran, dass die gestreute Strahlung zusätzlich zu der Energie der einfallenden Strahlung noch die Energie aus der Deaktivierung des Rotationszustands enthält. Auf der Stokes-Seite verbleibt diese Energie im System, sodass die detektierte Strahlung eine niedrigere Energie, als die Einfallende aufweist.

Der Abstand zur Rayleigh-Linie (die elastisch gestreute Strahlung besitzt genau die Energie der einfallenden Strahlung) beträgt somit in beide Richtungen $\Delta F_{0 \rightarrow 2}$, da dies die geringste Energie ist, die durch einen Rotationsübergang bei der Raman-Spektroskopie auftreten kann.

$$\Delta F_{0 \rightarrow 2} = B2(2+1) - B0(0+1) = 6B$$

2 Anregung atomarer Bewegungen

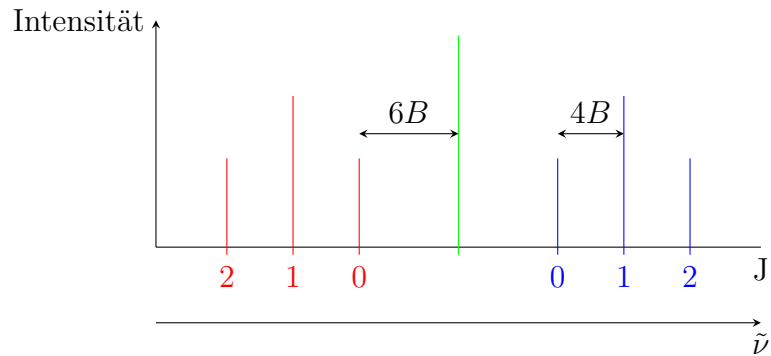


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Rotations-Raman-Spektrums mit der Rayleigh-Linie (grün), dem Stokes- (rot) und anti-Stokes-Seite (blau).

2.1.6 Kernstatistik

Nach dem allgemeinen Pauli-Prinzip müssen Wellenfunktionen für Fermionen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen sein, wohingegen die für Bosonen symmetrisch sein müssen.

Dies hat direkte Konsequenzen im Aussehen bestimmter Spektren. Paradebeispiel hierfür ist das von CO_2 . Dieses Molekül besitzt die lineare Struktur $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Der Kernspin eines ^{16}O ist gleich Null, was es zu einem Boson macht. Wird das CO_2 nun um 180° gedreht, so tauschen die beiden Sauerstoffatome ihren Platz. Somit haben also zwei Bosonen den Platz miteinander getauscht. Nach dem Pauli-Prinzip darf dies keine Auswirkung auf die Wellenfunktion des CO_2 haben.

Bei genauerer Betrachtung der Wellenfunktion des CO_2 , welche sich aus bestimmten Teilen zusammen setzt, wird erkenntlich dass der relevante Teil die Kugelflächenfunktionen sind. Von diesen erfüllt aber immer nur jede zweite Funktion das Pauli-Prinzip für Bosonen (die andere Hälfte erfüllt es für Fermionen). Genauer gesagt alterniert dieses Verhalten, sodass die Kugelflächenfunktion für $J = 0$ für Bosonen zulässig ist, $J = 1$ nicht, $J = 2$ wieder, usw.

Deshalb können die Rotationsquantenzahlen für CO_2 nur gerade sein $J \in \{0, 2, 4, \dots\}$.

Ein weiteres Beispiel ist H_2 . Jedes Wasserstoffatom hat einen Kernspin von $J = \frac{1}{2}$. Der Gesamtkernspin des Wasserstoffmoleküls kann somit $J = 0$ („para“- H_2) oder

$J = 1$ („ortho“-H₂) sein. Für den para-Wasserstoff sind ebenfalls nur geradzahligere Rotationsquantenzahlen J erlaubt, wohingegen für den ortho-Wasserstoff nur ungeradzahlige Werte erlaubt sind.

Dies muss bei der Auswertung eines Spektrums beachtet werden, da in diesen Fällen die benachbarten Banden nicht zu den Quantenzahlen J und $J + 1$ gehören, sondern zu J und $J + 2$.

2.1.7 Zentrifugaldehnung

Bei der Rotation von Molekülen kommt es aufgrund der auftretenden Zentrifugalkraft eine Dehnung der Bindungen zustande. Die einzelnen Bindungen werden aufgrund der daran ziehenden Kraft ein Stück aufgeweitet, sodass die Bindungslängen ein wenig zunimmt. Dieser Effekt wird als **Zentrifugaldehnung** bezeichnet.

Durch die zunehmenden Bindungslängen, nimmt auch das Trägheitsmoment zu, sodass die Rotationskonstante B gemäß Gleichung (2.10) kleiner wird. Da diese den Abstand der Linien im Spektrum bestimmt, rücken diese alle ein wenig näher zusammen.

Für lineare Kreisel gilt

$$F_J = BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2$$

Die normalen Rotationsterme erhalten nun also einen Korrekturfaktor, der von der **Zentrifugaldehnungskonstante** D_J abhängt. Es kann gezeigt werden, dass diese von der Rotationskonstante B und der Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}$ abhängt:

$$D_J = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^3} \quad (2.20)$$

Aus Gleichung (2.20) ist ersichtlich, dass der Effekt der Zentrifugaldehnung klein ist, da B im Regelfall um 3-4 Größenordnungen größer, als D_J , ist.

2.1.8 Experimentelle Aspekte

Die benötigte Mikrowellenstrahlung kann durch einen sogenannten Klystron (siehe Abb. 2.5) erzeugt werden. Modernere Strahlungsgeneratoren arbeiten auf Halbleiterbasis, aber zum Verständnis ist ein Klystron sehr gut geeignet.

2 Anregung atomarer Bewegungen

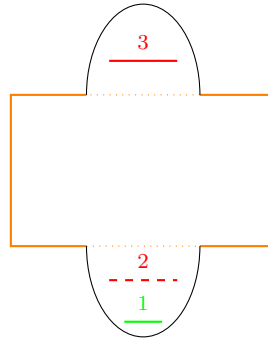


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Klystrons. 1 ist die Kathode, 2 die Anode und 3 der Reflektor.

Die Kathode des Klystrons wird erhitzt, was dazu führt dass sich Elektronen aus ihr heraus lösen. Dies werden nun durch das anliegende elektrische Feld zwischen Anode und Kathode zur Anode beschleunigt. Ein Teil der beschleunigten Elektronen fliegt aber an der Anode vorbei (bzw. durch sie hindurch) und bewegen sich durch den aus einem Metall (z.B. Kupfer) bestehenden Hohlresonanzkörper (orange in Abb. 2.5). Diese bewegte Ladung erzeugt im Metall eine Ladungsver-schiebung, sodass ein weiteres, elektrisches Feld erzeugt wird.

Die Elektronen werden vom Reflektor abgestoßen und so wieder zurück reflektiert. Durch das elektrische Feld im Metall werden die zurückfliegenden Elektronen aber gruppiert, was das elektrische Feld des Metalls verstärkt.

Die Frequenz der so erzeugten Strahlung wird durch die Dimension des Hohlkör-perresonanzkastens bestimmt (vgl. Teilchen im Kasten).

Da Mikrowellen eine vergleichsweise große Wellenlänge besitzen, ist die Strahlfüh-rung durch den freien Raum impraktikabel, da die Strahlen sehr schnell divergie-ren. Stattdessen müssen sie durch einen Leiter transportiert werden. Hierzu können entweder Koaxialkabel oder Hohlleiter verwendet werden.

Beide Transportmöglichkeiten beruhen auf einem im Leiter induzierten Strom, der seinerseits wieder Strahlung produziert, usw.

2.2 Schwingungsspektroskopie

2.2.1 Einfachstes Modell

Das einfachste Modell, um eine Schwingung zu beschreiben ist der harmonische Oszillator. Die betrachtete Koordinate x entspricht der Auslenkung des Systems aus einer Ruhelage. Für die potentielle Energie des Systems gilt (vgl. Hook'sches Gesetz)

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.21)$$

k ist die „Federkonstante“ - oder allgemeiner: Kraftkonstante.

Das System schwingt also in einem parabelförmigen Potentialtopf. Die erlaubten Energieeigenwerte eines solchen Systems sind

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \underbrace{h\nu}_{=h\omega} \quad (2.22)$$

v ist dabei die Schwingungsquantenzahl, ν die Schwingungsfrequenz und ω die Kreisfrequenz.

Formal gesprochen gilt

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x=0} \quad (2.23)$$

Somit besitzen benachbarte Energieniveaus einen Abstand von ΔE von

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu \\ &= \left(v + 1 + \frac{1}{2} - v - \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu \end{aligned}$$

Die Schwingungsterme sind gegeben als

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \tilde{\nu} \quad (2.24)$$

Da alle Energieniveaus also einen Abstand von

$$\Delta E = h\nu = \tilde{\nu} \quad (2.25)$$

2 Anregung atomarer Bewegungen

aufweisen, handelt es sich um *äquidistante* Energieniveaus.

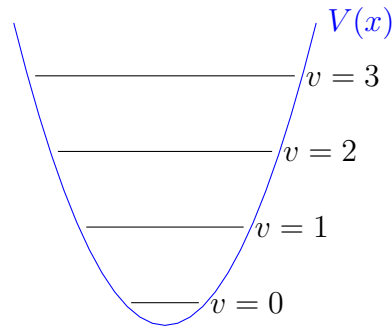


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der äquidistanten Energieniveaus des harmonischen Oszillators.

Für zweiatomige Moleküle existiert ein direkter Zusammenhang der Schwingungsfrequenz ν , der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ des Moleküls (siehe Gleichung (2.2)):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

Darüber hinaus gilt für das Besetzungsverhältnis des ersten angeregten Zustands ($v = 1$) zu dem des Grundzustands ($v = 0$)

$$\frac{N_{v=1}}{N_v} = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)$$

Da der Term $k_B T$ bei Raumtemperatur relativ klein ist ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), kommt bei diesem Verhältnis für die allermeisten Moleküle eine sehr kleine Zahl heraus (HCl: 10^{-6}), was bedeutet, dass schon der erste angeregte Schwingungszustand bei Raumtemperatur so gut wie nicht besetzt ist¹. Dies führt dazu, dass in erster Näherung davon ausgegangen werden kann, dass ohne spezielle Anregung lediglich der Grundzustand besetzt ist und somit alle Anregungen aus diesem passieren.

¹Eine Ausnahme hierzu stellt das Iod-Molekül dar, für welches das Verhältnis aufgrund der sehr niedrig liegenden Schwingung des Iods ($\tilde{\nu} = 214,5 \text{ cm}^{-1}$) etwa 0,36 beträgt.

Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators haben die Form

$$\Psi = N_v \cdot H_v(z) \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \quad (2.27)$$

N_v ist ein Normierungsfaktor und $H_v(z)$ ein sogenanntes Hermite-Polynom. z ist definiert als $z = \frac{x}{\alpha}$. α ist dabei einfach eine Konstante, die von der Kraftkonstante und der reduzierten Masse abhängt.

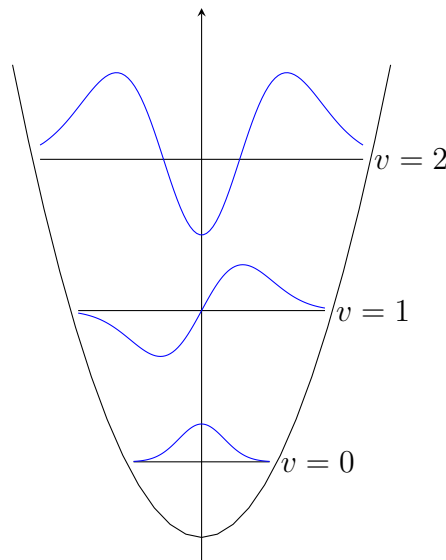


Abbildung 2.7: Darstellung der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators der ersten drei Zustände.

Der später entscheidende Punkt bei den Eigenfunktionen, kann in Abb. 2.7 erkannt werden: Sie haben abwechselnd eine gerade und eine ungerade Parität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Hermite-Polynome genau diese wechselnden Paritäten aufweisen und gemäß Gleichung (2.27) entscheidend für die Parität der Wellenfunktion sind.

Ganz konkret bedeutet dies, dass die Wellenfunktionen mit geraden Schwingungsquantenzahlen auch eine gerade und die mit ungeraden Quantenzahlen entsprechend ungerade sind.

Auswahlregeln

Wie immer muss auch bei Schwingungsübergängen das Übergangsdipolmoment gleich Null sein. Der Dipoloperator setzt sich hierbei aus zwei Teilen zusammen: Dem permanenten Dipolmoment $\hat{\mu}_0$ und dem durch eine Ladungsänderung δq erzeugten Dipolmoment. Somit gilt

$$\begin{aligned}\mu_{fi} &= \langle v_f | \hat{\mu} | v_i \rangle = \langle v_f | \hat{\mu}_0 + \hat{x} \delta q | v_i \rangle = \langle v_f | \hat{\mu}_0 | v_i \rangle + \langle v_f | \hat{x} \delta q | v_i \rangle \\ &= \hat{\mu}_0 \cdot \underbrace{\langle v_f | v_i \rangle}_{=0} + \delta q \cdot \langle v_f | \hat{x} | v_i \rangle\end{aligned}$$

Da $d\mu = \delta q dx$, muss $\delta q = \frac{d\mu}{dx}$ gelten. Somit gilt

$$\mu_{fi} = \left(\frac{d\mu}{dx} \right) \cdot \langle v_f | \hat{x} | v_i \rangle \neq 0$$

In Worten lautet die allgemeine Auswahlregel dementsprechend, dass sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändern muss. Ist dies der Fall gilt $\left(\frac{d\mu}{dx} \right) \neq 0$.

Damit $\mu_{fi} \neq 0$ gilt, muss aber auch das Integral $\langle v_f | \hat{x} | v_i \rangle \neq 0$ sein. Da der Ortsoperator \hat{x} ungerade ist, kann das Integral nur dann gerade sein (was Voraussetzung für einen Wert ungleich null ist), wenn die beiden Schwingungsfunktionen eine unterschiedliche Parität haben. Da die Schwingungseigenfunktionen eine alternierende Parität aufweisen, bedeutet dies, dass Δv ungerade sein muss. Der genaue Betrag von Δv ergibt sich nach Heranziehen einiger Eigenschaften der Hermite-Polynome.

Durch mathematische Analyse des Integrals zeigt sich, dass es nur dann ungleich Null ist, wenn $\Delta v = \pm 1$ ist, was dann dementsprechend die spezielle Auswahlregel für Schwingungsspektroskopie ist.

Aussehen des Spektrums

Da alle Energieniveaus für verschiedene v äquidistant zu ihren jeweiligen Nachbar-niveaus sind (siehe Abb. 2.6) und $\Delta v = \pm 1$ für einen Übergang gelten muss, gibt es für ein Molekül auch **immer** nur eine einzige Linie im Spektrum (alle Übergänge liegen bei der selben Energie).

2.2.2 Schwingungs-Raman-Spektroskopie

Analog zur Rotations-Raman-Spektroskopie kann diese Technik auch in der Schwingungsspektroskopie eingesetzt werden. Es gilt eine analoge Auswahlregel: Die Polarisierbarkeit des Moleküls muss sich während der Schwingung ändern².

Die spezielle Auswahlregel ergibt sich wieder zu $\Delta v = \pm 1$, wobei $\Delta v = 1$ als „Stokes“ und $\Delta v = -1$ als „anti-Stokes“ bezeichnet wird.

2.2.3 Anharmonizität

Im Gegensatz zum harmonischen Oszillator können sowohl elektrische Anharmonizitäten auftreten, was beispielsweise dazu führt, dass eine lineare Näherung für die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Auslenkung nicht mehr ausreichend ist.

Außerdem gibt es eine mechanische Anharmonizität, die Tatsachen berücksichtigt, die im harmonischen Oszillator nicht erfüllt werden können. Dies läuft auf eine andere Form der potentiellen Energie des System $V(x)$ hinaus und berücksichtigt nun folgende Bedingungen, die im harmonischen Oszillator fehlen:

- $V(x) = \infty$ für $R = 0$ - Da sich die einzelnen Kerne nicht überlagern können, muss die potentielle Energie für einen Kernabstand von Null unendlich groß sein.
- $V(x) = \text{const.}$ für $R = \infty$ - Sind die Kerne weit genug voneinander entfernt, so wechselwirken sie nicht mehr miteinander, sodass sich die potentielle Energie nach der Dissoziation nicht mehr ändert.

Eine Potentialform, die diese Anforderung erfüllt ist das sogenannte **Morse-Potential**:

$$V(x) = D_e \cdot (1 - \exp(-ax))^2 \quad (2.28)$$

²Die Herleitung dieser Auswahlregel kann einfach vollzogen werden, indem für den Dipoloperator im Übergangsdipolmoment die Polarisierbarkeit $\alpha(x)$ eingesetzt wird (x ist die Auslenkung aus der Ruhelage). Nun wird $\alpha(x)$ durch eine McLaurin-Reihe angenähert (1. Ordnung genügt für illustratorische Zwecke) und die Orthogonalität der Schwingungswellenfunktionen unterschiedlicher Zustände ausgenutzt.

2 Anregung atomarer Bewegungen

Die Konstanten D_e und a können variiert werden, um für das jeweilige System passende Ergebnisse zu liefern. D_e gibt die Tiefe des Potentialtopfes an und a die Steilheit seiner Wände. Für *zweiatomige Moleküle* gilt

$$a = \sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2hcD_e}}$$

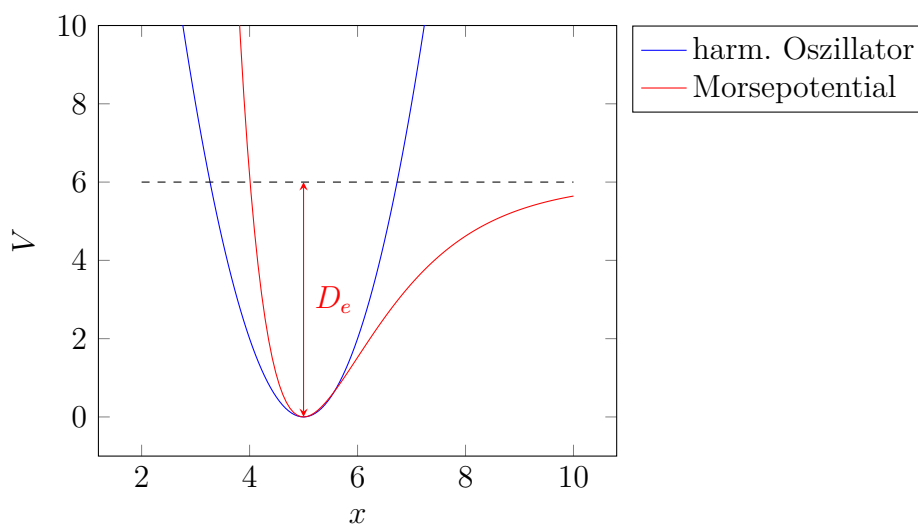


Abbildung 2.8: Vergleich des Potentials des harmonischen Oszillators mit dem Morse-Potential.

Verwechslungsgefahr

Bei der Konstanten D_e handelt es sich **nicht** um die Dissoziationsenergie des Systems! Diese ergibt sich aus D_e nachdem die *Nullpunktsenergie* des Systems abgezogen wurde.

Durch die so eingeführte Anharmonizität sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant, wie das in der Näherung des harmonischen Oszillators noch der Fall war. Stattdessen werden die Abstände der einzelnen Energieniveaus immer kleiner, so dass der Abstand vom Grund- in den ersten angeregten Zustand der Größte ist. Kurz vor der Dissoziation liegen die Energieniveaus extrem dicht beieinander.

Somit können die Schwingungsterme G_v nicht mehr über Gleichung (2.24) beschrieben werden. Stattdessen werden sie nun durch eine Reihenentwicklung nach

$(v + 1/2)$ beschrieben:

$$G_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot x_e \tilde{\nu}_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \cdot y_e \tilde{\nu}_0 + \dots \quad (2.29)$$

x_e und y_e (und alle weiteren Konstante, die in der Reihenentwicklung noch auftauchen) heißen **Anharmonizitätskonstanten**. Im Morse-Potential gilt

$$x_e = \frac{\tilde{\nu}_0}{4D_e} \quad (2.30)$$

x_e befindet sich somit im Größenbereich von 1 % von $\tilde{\nu}_0$ und y_e ist noch viel kleiner. Dementsprechend handelt es sich um vergleichsweise geringfügige Korrekturen.

Da die Energie der einzelnen Zustände nun aber nur über eine Reihe genähert werden, kann auch die Nullpunktsenergie nur als solche genähert werden. Somit ist sie nicht einfach aus einem IR-Spektrum bestimmbar, da aufgrund der Reihenentwicklung keine perfekte Korrelation zwischen Wellenlänge und Energie hergestellt werden kann (hierfür müssten unendliche viele Glieder der Reihe berücksichtigt werden).

Gleichgewichtsbindungsabstand

Während der Gleichgewichtsbindungsabstand in der Näherung des harmonischen Oszillators stets gleich geblieben ist, ist dies im anharmonischen Fall nicht mehr der Fall. Diese ergibt sich stets aus dem Mittelwert der Umkehrpunkte, welche in einer grafischen Darstellung der Energieniveaus die Schnittpunkte des Energieniveaus mit der Potentialkurve sind. Da das harmonische Potential parabelförmig ist, bleibt dieser Mittelwert stets der selbe, aber aufgrund der asymmetrischen Form des Morse-Potentials ist dies nicht länger gewährleistet.

Stattdessen nimmt der Gleichgewichtsbindungsabstand im Morse-Potential kontinuierlich zu. Dies hat eine ganz fundamentale Folge: Die Wellenfunktionen der einzelnen Schwingungszustände sind nicht länger orthogonal zueinander. Dies führt dazu, dass die spezielle Auswahlregel für Schwingungsspektren aufgeweitet werden und nun beliebige, ganze Werte für Δv möglich sind.

Alle Übergänge mit $\Delta v \neq \pm 1$ werden als **Obertöne** bezeichnet.

Birge-Sponer-Verfahren

Das **Birge-Sponer-Verfahren** kann dazu verwendet werden, um die Dissoziationsenergie D_0 zu bestimmen. Grundlage hierfür bildet die Tatsache, dass sich diese als die Summe aller Übergangsenergien aller möglichen Schwingungsübergänge in einem System ergeben muss.

$$D_0 = \sum_{v=0}^{v_{max}} \Delta G_{v \rightarrow v+1} \approx \sum_{v=0}^{v_{max}} \tilde{\nu}_0 (1 - 2x_e(v+1)) \quad (2.31)$$

Werden die einzelnen Übergangsenergien gegen $v + \frac{1}{2}$ aufgetragen, so entspricht Gleichung (2.31) dem Integral und somit der Fläche unter der Kurve (Geraden). v_{max} ergibt sich als höchster Wert für v , bevor die Übergangsenergie negativ werden würde.

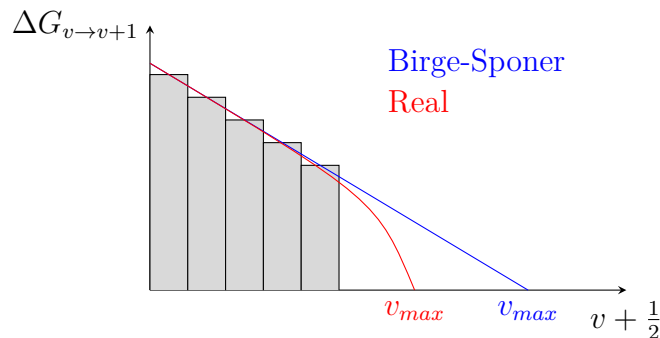


Abbildung 2.9: Grafische Darstellung des Birge-Sponer-Verfahrens. Die Dissoziationsenergie D_0 ergibt sich aus der Fläche unter der Kurve. Die grauen Balken symbolisieren experimentell ermittelte Werte, aus denen die Birge-Sponer-Gerade extrapoliert wurde.

Wie in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, weicht die Realität aufgrund nicht berücksichtigter Anharmonizitäten und/oder weiteren Effekten von der durch das Birge-Sponer-Verfahrens vorausgesagten Linearität ab, sodass es sich bei der Dissoziationsenergie D_0 nach Birge-Sponer lediglich um eine obere Grenze handelt.

Um den tatsächlichen Verlauf besser zu modellieren könnte eine Polynom über die Messwerte gefittet werden, aber dies ist sehr ungenau, da Messungen der hohen Schwingungsübergänge experimentell sehr schwierig und somit die dazugehörigen Daten nur sehr schwer zugänglich sind.

2.2.4 Schwingungen mehratomiger Moleküle

Während es bei zweiatomigen Molekülen nur einen einzigen Schwingungsfreiheitsgrad gibt, können mehratomige Moleküle auf viele verschiedene Weisen schwingen. Allgemein besitzt ein Molekül mit N Atomen $3N$ Freiheitsgrade ($N \geq 2$), wovon 3 auf die Translation und 3 auf die Rotation entfallen (jeweils um jede Hauptträgheitsachse - für lineare Moleküle sind es nur 2).

Somit bleiben insgesamt $3N - 6$ (bzw. $3N - 5$ für lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade übrig. Daraus ergibt sich dass große Moleküle eine extrem große Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden besitzen.

Generell lassen sich die Schwingungen in zwei Hauptklassen unterteilen:

- Ändern sich während der Schwingung nur die Bindungslänge, nicht aber der -winkel, so wird von einer **Valenz-** oder **Streckschwingung** gesprochen.
- Ändert sich hingegen der Bindungswinkel bei konstanter Bindungslänge, so wird von einer **Deformations-** oder **Biegeschwingung** gesprochen.

Bei größeren Molekülen treten auch Mischungen dieser beiden Klassen in einer einzigen Schwingung auf.

Da die Schwingungsspektren aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Schwingungen extrem kompliziert werden kann, werden meist nur Bruchteile bestimmten Strukturelementen zugeordnet. Dabei befinden sich diese Bruchteile (funktionelle Gruppen) in einem Bereich von $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Alles unterhalb von 1500 cm^{-1} wird als **Fingerprintbereich** bezeichnet und ist meistens so stark mit Linien populärisiert, dass diese nur noch zu einem großen Bandengemisch verschmelzen, der im Wesentlichen zum Vergleich mit Literaturspektren verwendet werden kann, da die einzelnen Linien nicht länger aufgelöst sind.

Normalkoordinaten und -schwingungen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die stattfindenden Schwingungen zu beschreiben. Wird als Beispiel die Valenzschwingung im CO_2 betrachtet, so könnte die Schwingung beschrieben werden, indem die beiden C=O-Bindungslängen betrachtet werden.

2 Anregung atomarer Bewegungen

Bei der Beschreibung über sogenannte „interne Koordinaten“ (wie Bindungslängen) fällt aber schnell auf, dass die einzelnen Koordinaten (in diesem Beispiel die beiden Bindungslängen) nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander zusammen hängen. Darüber hinaus bleibt der Masseschwerpunkt in dieser Beschreibung nicht zwangsläufig erhalten, was dann aber den Anschein einer Translation in sich trägt.

Deswegen werden zur Beschreibung von Schwingungen sogenannte „Normalkoordinaten“ verwendet. Dabei handelt es sich um Linearkombinationen aus den internen Koordinaten und es wird dann von „Normalschwingungen“ gesprochen. Diese haben folgende Eigenschaften:

- Alle an einer Koordinate beteiligten Atome bewegen sich synchron
- Atombewegungen sind harmonisch
- Alle Normalschwingungen sind unabhängig voneinander
- Der Masseschwerpunkt bleibt erhalten
- Schwere Atome bewegen sich weniger, als Leichte

Die Normalkoordinaten werden auch als q bezeichnet. Dementsprechend sind die Schwingungsterme von Normalschwingungen G_q gegeben als

$$G_q = \left(v_q + \frac{1}{2} \right) \cdot \tilde{\nu}_q \quad (2.32)$$

$\tilde{\nu}_q$ ist dabei gegeben als

$$\tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_q}{m_q}} \quad (2.33)$$

k_q ist die effektive Kraftkonstante der Normalschwingung und m_q ihre effektive Masse. Letztere ist im Allgemeinen eine komplexwertige Funktion der Atommassen.

Auswahlregeln

Die allgemeinen Auswahlregeln für die Schwingungen bleiben die Selben, wie bei den zweiatomigen Molekülen.

Ob diese, allgemeine Auswahlregel erfüllt werden kann, kann aus der Symmetrie der Schwingung ermittelt werden: Nach wie vor muss das Übergangsdipolmoment ungleich Null sein, damit eine Schwingungsanregung stattfinden kann.

$$\mu_{fi} = \langle v_f | \hat{\mu} | v_i \rangle$$

Da im Allgemeinen davon ausgegangen werden kann, dass aus dem Schwingungsgrundzustand heraus angeregt wird, gilt $v_i = v_0$. Die Schwingungsgrundwellenfunktion ist totalsymmetrisch (Symmetrieklasse A_1). Da das Integral nur dann ungleich Null sein kann, wenn es ebenfalls totalsymmetrisch ist, bedeutet dies, dass $\langle v_f |$ und $\hat{\mu}$ (bzw. einer seiner Komponenten) die selbe Symmetrie aufweisen müssen, was dann auch schon die spezielle Auswahlregel für Schwingungen mehratomiger Moleküle ist.

Für die Schwingungs-Raman-Spektroskopie ist natürlich nicht der Dipoloperator $\hat{\mu}$ entscheidend, sondern die Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}$, sodass hier also v_f und eine Komponente von $\underline{\alpha}$ die selbe Symmetrie aufweisen müssen.

Bei *inversionssymmetrischen* Molekülen existiert außerdem eine **Ausschlussregel**, die besagt, dass Schwingungen nicht sowohl IR-, als auch Raman-aktiv sein können.

Die spezielle Auswahlregel ist analog zum zweiatomigen Fall $\Delta v_q = \pm 1$

Depolarisation

Bei Schwingungs-Raman-Spektroskopie würde erwartet werden, dass die gestreute Strahlung die selbe Polarisation aufweist, wie die einfallende Strahlung. In diesem Fall ist der **Depolarisationsgrad** ρ gleich Null.

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (2.34)$$

I_{\perp} ist die Intensität der gestreuten Strahlung mit einer Polarisation senkrecht zur ursprünglichen Polarisationssebene, wohingegen I_{\parallel} die Intensität in eben jener Ebene ist.

$\rho = 0$ kommt aber nur bei totalsymmetrischen Schwingungen vor. Schwingungen anderer Symmetrie depolarisieren die einfallende Strahlung und weisen meist einen relativ hohen Depolarisationsgrad von $\rho > 0,75$ auf.

2.3 Rotationsschwingungsspektroskopie

In der Praxis werden im Allgemeinen Rotationen und Schwingungen in einem Molekül gleichzeitig angeregt, sodass sich keine reinen Rotations- oder Schwingungsspektren - wie in den vorangegangenen Kapiteln besprochen - ergeben, sondern eine Mischung. Es wird dann von sogenannten **Rotationsschwingungsspektren** gesprochen.

In einem Energiediagramm, die eine solche Situation beschreibt, müssen also sowohl die Schwingungs-, als auch die Rotationsniveaus berücksichtigt werden.

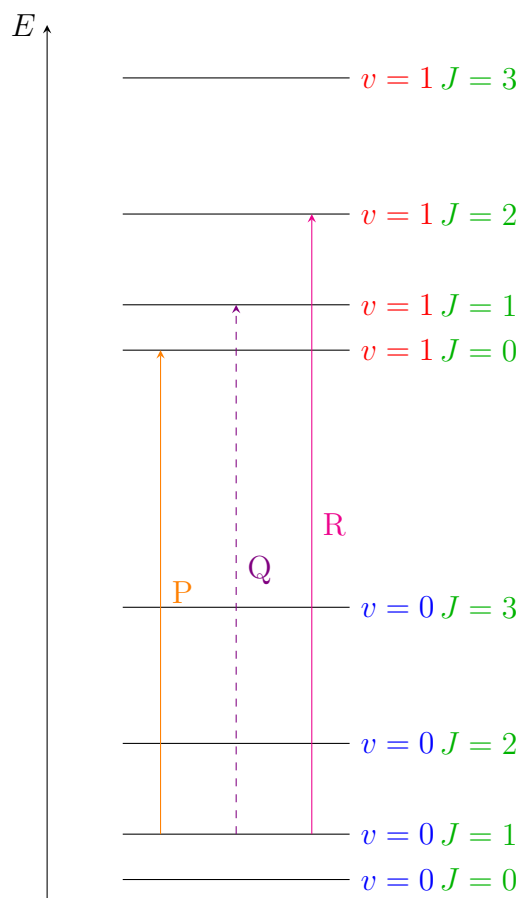


Abbildung 2.10: Energieniveauschema für Rotationsschwingungsspektroskopie unter Annahme eines harmonischen Oszillators für die Schwingungen. Ein Vertreter eines jeden möglichen Zweiges ist eingezeichnet und mit dem entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet.

Bei Rotationsschwingungsspektren sind die Auswahlregeln die selben, wie bei den Einzelspektroskopien, nur dass nun beide Regeln ($\Delta J = \pm 1$ und $\Delta v = \pm 1$) gleichzeitig erfüllt sein müssen. Alle Übergänge mit $\Delta J = -1$ gehören zum sogenannten **P-Zweig** und alle mit $\Delta J = +1$ zum **R-Zweig**. Übergänge mit $\Delta J = 0$ sind eigentlich quantenmechanisch verboten und werden somit nicht beobachtet (zumindest bei linearen Molekülen), aber in machen Fällen sind sie doch erlaubt. Diese Übergänge bilden dann den **Q-Zweig** der aber in den meisten Spektren aufgrund genannter Gründe nicht sichtbar ist.

2.3.1 Aussehen der Spektren

Die Energie der einzelnen Niveaus wird durch sogenannte **Rotationsschwingungsterme** $S(v, J)$ angegeben. Sie setzen sich einfach additiv aus den Schwingungstermen $G(v)$ (siehe Gleichung (2.24)) und den Rotationstermen $F(J)$ (siehe Gleichung (2.9)) zusammen:

$$S(v, J) = G(v) + F(J) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \tilde{\nu}_0 + BJ(J + 1) \quad (2.35)$$

Das bedeutet dass ein allgemeiner Übergang ($S(v, J) \rightarrow S(v', J')$) im Rotationsschwingungsspektrum eine Energie ΔS von

$$\Delta S = (v' - v) \cdot \tilde{\nu}_0 + B \cdot [J'(J' + 1) - J(J + 1)]$$

aufweist.

Mit diesem Wissen kann nun die Übergangsenergie innerhalb der einzelnen Zweige bestimmt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass $v = 0$ und $v' = 1$ gilt³.

$$\Delta S_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad (2.36)$$

$$\Delta S_Q = \tilde{\nu}_0 \quad (2.37)$$

$$\Delta S_R = \tilde{\nu}_0 + 2B(J + 1) \quad (2.38)$$

³Dies ist legitim, da die angeregten Schwingungszustände bei Raumtemperatur quasi unbesetzt sind und somit die Anregung aus dem Grundniveau erfolgen muss

2 Anregung atomarer Bewegungen

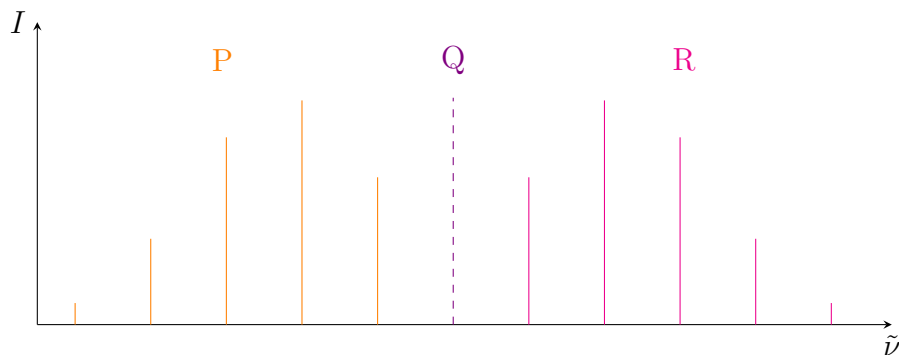


Abbildung 2.11: Schematisches Beispiel eines Rotationsschwingungsspektrums.

Wie in Abb. 2.11 zu erkennen ist, liegt der P-Zweig bei niedrigeren und der R-Zweig bei höheren Energien/Wellenzahlen. Die Abstände der einzelnen Linien beträgt jeweils $2B$ (Auch zwischen der ggf. unsichtbaren Q-Linie und ihren Nachbarn), es sei denn Kernstatistik spielt eine Rolle (z.B. bei CO_2). Dann beträgt der Abstand jeweils $4B$.

Die relativen Intensitäten hängen wieder von den üblichen Faktoren ab, sodass diese auch hier die Form von Gleichung (2.18) annimmt.

2.3.2 Anharmonizität

Wenn die Anharmonizität des Schwingungsvorgangs betrachtet wird, so ergeben sich immer weiter aufgeweitete Gleichgewichtsbindungslängen in den angeregten Zuständen. Das bedeutet, dass sich das Trägheitsmoment der Rotationen und somit die Rotationskonstante B ändert. Das führt dazu, dass die Abstände der einzelnen Rotationsniveaus im Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) durch eine Rotationskonstante B_0 charakterisiert sind, wohingegen für die im ersten angeregten Schwingungszustand ($v = 1$) eine etwas kleinere Rotationskonstante B_1 charakteristisch ist⁴.

Das bedeutet, dass diese Rotationskonstanten nicht direkt aus einem Rotations-schwingungsspektrum abgelesen werden können (Da jede Linie auch einen Schwin-

⁴Für höhere, angeregte Schwingungszustände gilt das Selbe, aber aufgrund der Besetzungsverteilung der Schwingungsniveaus ist es in den meisten Fällen ausreichend davon auszugehen, dass nur die Schwingungsniveaus $v = 0$ und $v = 1$ von Bedeutung sind.

2.3 Rotationsschwingungsspektroskopie

gungsübergang beinhaltet ist der Linienabstand durch beide Rotationskonstanten beeinflusst).

Das bedeutet, dass die Übergangsenergien des P- und R-Zweigs nicht länger durch Gleichung (2.36), bzw. (2.38) beschrieben werden können (Auf den Q-Zweig hat dies keine Einwirkung, da es sich hierbei um einen reinen Schwingungsübergang handelt). Stattdessen müssen die unterschiedlichen Rotationskonstanten mit einbezogen werden:

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (2.39)$$

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)(J + 1)^2 \quad (2.40)$$

Mittels Gleichung (2.39) und (2.40) können nun Bestimmungsgleichungen für die beiden Rotationskonstanten erzeugt werden. Dies wird auch als **Methode der Kombinationsdifferenzen** bezeichnet.

$$\tilde{\nu}_R(J - 1) - \tilde{\nu}_P(J + 1) = 2B_0(2J + 1) \quad (2.41)$$

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 2B_1(2J + 1) \quad (2.42)$$

2.3.3 Rotationsschwingungs-Raman-Spektroskopie

Es ist nicht weiter verwunderlich, dass das Phänomen der Rotationsschwingungsspektren auch bei Raman-Spektren auftritt.

Der große Unterschied ist der, dass für Raman-Spektroskopie $\Delta J = \pm 2$ gelten muss und somit auch keine R- oder P-Zweige möglich sind. Stattdessen werden die Zweige konsequenterweise als **O-Zweig** ($\Delta J = -2$) und **S-Zweig** ($\Delta J = +2$). Außerdem ist der Q-Zweig in Raman-Spektren **immer** erlaubt und ist sogar die mit Abstand intensivste Linie im Spektrum.

2 Anregung atomarer Bewegungen

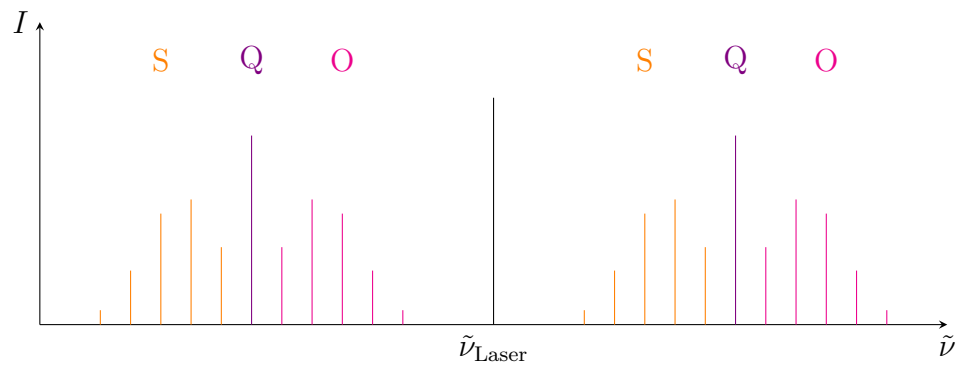


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Rotationsschwingungs-Raman-Spektrums.

Die Abstände zwischen den Linien betragen $4B$ (mit Ausnahme der Rayleigh-Linie).

3 Elektronische Anregungen

3.1 Atomspektroskopie

3.1.1 Wasserstoffähnliche Atome

Wasserstoffähnliche Atome sind all jene Atome oder Ionen, die nur ein einziges Elektron besitzen. Im Gegensatz zum Wasserstoffatom selbst können sie jedoch eine beliebige Kernladung z aufweisen.

Wird das Elektron klassisch als ein um den Kern kreisendes Teilchen betrachtet, so ist das System zunächst einmal sehr ähnlich, wie das des starren Rotators. Der einzige Unterschied ist der, dass neben der kinetischen Energie nun auch eine potentielle Energie, die von der elektrostatischen Anziehung zwischen Kern und Elektron entsteht, zu beachten ist.

Da aber die Rotation und die elektrostatischen Kräfte von unterschiedlichen Koordinaten (im Folgenden sollen Kugelkoordinaten verwendet werden) abhängen, kann ein Separationsansatz gewählt werden:

$$\Psi(r, \Theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\Theta, \varphi) \quad (3.1)$$

Derartige Ein-Elektronen-Wellenfunktionen werden als **Orbitale** bezeichnet.

$Y(\Theta, \varphi)$ sind dabei die vom starren Rotator bekannten Kugelflächenfunktionen (siehe Gleichung (2.12)). Sie hängen lediglich von den beiden Winkeln, nicht aber vom Abstand des Elektrons vom Kern ab. $R(r)$ wird auch „radiale Wellenfunktion“ genannt und beschreibt die Abhängigkeit vom Kern-Elektron-Abstand.

$$R_{n,l} = N_{n,l} \cdot G_{n,l} \cdot \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \quad (3.2)$$

$N_{n,l}$ ist wieder ein Normierungsfaktor und $G_{n,l}$ ein Polynom. Die Koordinate ρ ist

3 Elektronische Anregungen

definiert als

$$\rho = \frac{zr}{na_0}$$

Dabei ist r der Kern-Elektron-Abstand, z die Kernladung, n die Hauptquantenzahl und a_0 der **Bohr'sche Radius**.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 52,9 \text{ pm} \quad (3.3)$$

Da die Kugelflächenfunktionen im Allgemeinen komplexwertig sind, sind auch die Orbitale gemäß Gleichung (3.1) komplex. Um reelle Orbitale zu erhalten, können Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl l aber umgekehrter Magnetquantenzahl m_l gebildet werden ($Y_{l,m_l} + Y_{l,-m_l}$ oder $\frac{1}{i} \cdot (Y_{l,m_l} - Y_{l,-m_l})$).

Die Energien der einzelnen Zustände hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab und sind umgekehrt proportional zu ihrem Quadrat.

$$E_n = -\frac{z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar n^2} = -hcR \cdot \left(\frac{m_e}{\mu}\right) \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad (3.4)$$

R_H ist die sogenannte **Rydberg-Konstante**.

$$\text{für H: } R_H \approx 109677 \text{ cm}^{-1} \quad (3.5)$$

Spin-Bahn-Kopplung

Der Spin \vec{s} und der Bahndrehimpuls \vec{l} innerhalb eines Atoms sind nicht unabhängig voneinander. Sie koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} , der durch eine Gesamtdrehimpulsquantenzahl j gekennzeichnet ist.

Die erlaubten Werte für j ergeben sich durch die Clebsch-Gordan-Reihe zu $j \in \{l + s, l + s - 1, \dots, 0, \dots, |l - s|\}$.

Klassisch kann diese Kopplung (Wechselwirkung) so beschrieben werden, dass das Elektron durch seine Kreisbahn ein Magnetfeld erzeugt, welches mit dem Spin wechselwirkt. Somit wechselwirkt das Elektron gewissermaßen mit sich selbst, da es zwei verschiedene Drehimpulse besitzt.

3.1 Atomspektroskopie

Diese Kopplung liefert einen zusätzlichen Energiebeitrag, der von den Quantenzahlen j , l und s abhängt:

$$E_{l,s,j} = \frac{hc}{2} \cdot A(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (3.6)$$

A ist dabei die **Spin-Bahn-Kopplungskonstante**, für die

$$A \propto \frac{z^4}{n^3 \cdot l(l + \frac{1}{2}) \cdot (l + 1)} \quad (3.7)$$

gilt. Sie ist also proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl, was auch klar macht, dass der Beitrag durch die Spin-Bahn-Kopplung, der für leichte Atome noch vernachlässigbar ist (für Wasserstoff nicht messbar), mit zunehmender Kernladungszahl immer weiter an Bedeutung gewinnt.

Auswahlregeln

Für die Atomspektroskopie wasserstoffähnlicher Atome gibt es keine allgemeine Auswahlregel. Die speziellen Auswahlregeln lauten $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta m_s = 0$ und $\Delta j = 0, \pm 1$.

Die Auswahlregel für m_l wird allerdings erst mit Anlegen eines äußeren Feldes wichtig.

Aussehen der Spektren

Die erlaubten Übergänge in einem wasserstoffähnlichen Atom können grafisch in einem sogenannten **Grotrian-Diagramm** dargestellt werden.

3 Elektronische Anregungen

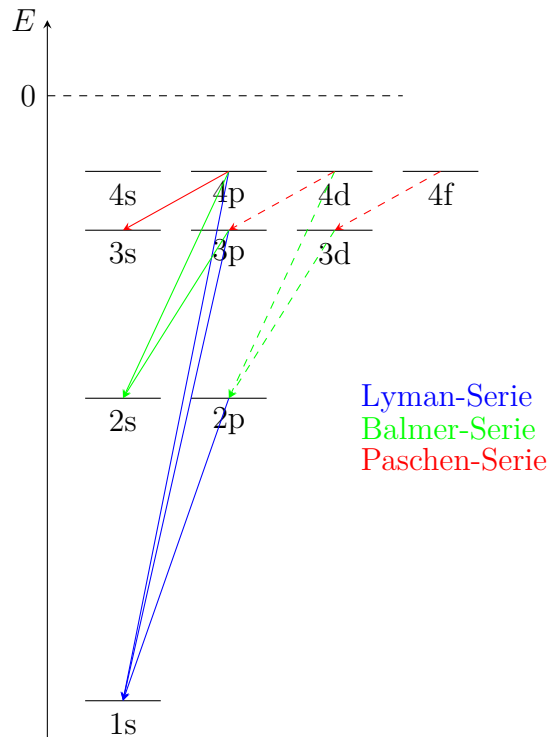


Abbildung 3.1: Allgemeines Grotrian-Diagramm der ersten vier Hauptquantenzahlen unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung (Der Übersichtlichkeit halber, sind nur die Übergänge mit $\Delta l = -1$ eingezeichnet). Die gestrichelt eingezeichneten Übergänge sind energetisch äquivalent zu bereits vorhandenen Übergängen und somit im Spektrum nicht differenziert zu erkennen.

Die Energien der jeweiligen Übergänge ΔE hängt (unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung) nur mit der Hauptquantenzahl des Start- und Endzustands (n_1 und n_2) ab:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hcR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.8)$$

Die Übergänge in der Atomspektroskopie liegen im Allgemeinen im UV/Vis-Bereich.

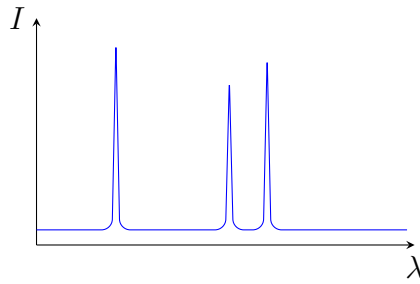


Abbildung 3.2: Schematisches Beispiel eines Atomspektrums.

3.1.2 Mehrelektronenatome

Im Vergleich zu den wasserstoffähnlichen Atomen kommt bei Mehrelektronensystem lediglich die Abstoßung zwischen den einzelnen Elektronen als neue Wechselwirkung hinzu. Diese reicht aber, dass diese System i.A. nicht mehr analytisch exakt beschrieben werden können. Stattdessen muss auf Näherungen zurück gegriffen werden.

Die wohl prominenteste dieser Näherung ist die sogenannte **Orbitalnäherung**, bei der davon ausgegangen wird, dass die einzelnen Elektronen nach wie vor über die selben Eigenfunktionen, wie im wasserstoffähnlichen Atom, beschrieben werden können. Das Mehrelektronensystem wird also als Produkt von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen (Orbitalen) beschrieben.

Die Abstoßung wird in dieser Näherung berücksichtigt, indem die Kernladung z in den Orbitalfunktionen durch eine effektive Kernladung $z_{\text{eff}} = z - \sigma$ ersetzt wird. σ wird dabei als **Abschirmungskonstante** bezeichnet. Das verwendete Bild ist also, dass die Abstoßung der Elektronen die effektive Kernladung, die jedes einzelne Elektron spürt, reduziert.

Diese Abschirmung ist aber nicht für alle Elektronen gleich groß, sondern je nach Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl verschieden. Der Unterschied für unterschiedliche Hauptquantenzahlen kann leicht durch die im Mittel höhere Kernnähe der Elektronen mit niedrigerer Hauptquantenzahl n erklärt werden (Je näher sich ein Elektron am Kern befindet, desto weniger Elektronen können „zwischen“ ihm und dem Kern sein und so dessen Kernladung abschirmen).

Der Unterschied für verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen l wird über den

3 Elektronische Anregungen

Effekt der **Durchdringung** erklärt. Dieser beruht auf der Tatsache, dass ein Elektron in einem 3s-Orbital näher am Kern sein kann, als beispielsweise in ein 3p-Orbital. Dies hat mit der Form der Wellenfunktion zu tun.

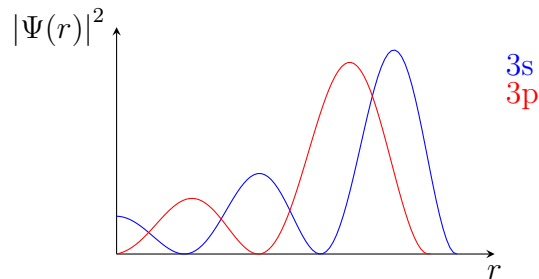


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Ursache für den Durchdringungseffekt.

Da die Durchdringung dafür sorgt, dass Elektronen in Orbitalen mit unterschiedlichem l eine andere, effektive Kernladung zu spüren bekommen, unterscheiden sich die Orbitale nun auch energetisch und die Entartung, wie sie bei den wasserstoffähnlichen Atomen noch auftrat, geht verloren.

Drehimpulskopplung in Mehrelektronensystemen

Für die Kopplung von zwei Drehimpulsen wird stets die entsprechende Clebsch-Gordan-Reihe aufgestellt, mit der sich die erlaubten Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls ermitteln lassen. Sobald es aber mehr als zwei Drehimpulse sind, die miteinander koppeln, gibt es mehrere Möglichkeiten wie diese Kopplung durchgeführt werden kann.

In einem Zwei-Elektronen-System besitzt jedes Elektron einen Spin s und einen Bahndrehimpuls l , sodass sich der Gesamtdrehimpuls J des Systems aus einer Kopplung dieser vier Einzeldrehimpulse ergibt.

Die häufigste Variante diese Kopplung durchzuführen ist die sogenannte **Russell-Saunders-Kopplung** (LS-Kopplung), bei der zunächst der Gesamtbahndrehimpuls L aus den Einzelbahndrehimpulsen l_1 und l_2 , sowie der Gesamtspin aus s_1 und s_2 gebildet wird. Anschließend werden L und S zum Gesamtdrehimpuls J

gekoppelt.

$$\begin{aligned} L &\in \{l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|\} \\ S &\in \{s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|\} \\ J &\in \{L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|\} \end{aligned}$$

Eine alternative Kopplungsmethode wäre die **jj-Kopplung**, bei der zunächst der Gesamtdrehimpuls j jedes einzelnen Elektrons aus der Kopplung zwischen seinem Bahndrehimpuls und seinem Spin gebildet. Daraufhin kann der Gesamtdrehimpuls aus der Kopplung der beiden j bestimmt werden.

$$\begin{aligned} j_1 &\in \{l_1 + s_1, l_1 + s_1 - 1, \dots, |l_1 - s_1|\} \\ j_2 &\in \{l_2 + s_2, l_2 + s_2 - 1, \dots, |l_2 - s_2|\} \\ J &\in \{j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|\} \end{aligned}$$

Im Folgenden wird aber stets die Russel-Saunders-Kopplung verwendet werden.

Termsymbole

Um ein System nicht immer über die einzelnen Quantenzahlen beschreiben zu müssen, werden diese zu sogenannten **Termsymbolen** zusammen gefasst. Ein solches Termsymbol hat den allgemeinen Aufbau

$${}^{2S+1}L_J \tag{3.9}$$

mit dem Gesamtspin S , dem Gesamtbahndrehimpuls L und dem Gesamtdrehimpuls J . Anstelle eines Zahlenwertes wird für L ein Buchstabe im Termsymbol eingesetzt, der den entsprechenden Zahlenwert widerspiegelt (siehe Tabelle 3.1).

Der hochgestellte $2S + 1$ Term gibt die **Spinmultiplizität** an, dh. wie viele verschiedene Spinzustände (charakterisiert durch verschiedene M_S) für den gegebene Spin S möglich sind.

Tabelle 3.1: Buchstabenzuordnung für die verschiedenen L . Die weitere Fortführung erfolgt alphabetisch.

L :	0	1	2	3	4	5	...
	S	P	D	F	G	H	...

3 Elektronische Anregungen

Ein Zustand mit einem Gesamtspin von $S = 2$, einem Gesamtbahndrehimpuls von $L = 2$ und einem Gesamtdrehimpuls von $J = 3$ wird durch das Termsymbol 5D_3 beschrieben.

Um für eine gegebene Elektronenkonfiguration alle möglichen Termsymbole bestimmen zu können, kann wie folgt vorgegangen werden (hier am Beispiel einer p^2 -Konfiguration, wie sie beispielsweise beim Kohlenstoff auftaucht - voll besetzte Schalen liefern keinen Beitrag und können somit ignoriert werden):

Zunächst einmal muss heraus gefunden werden, welche Werte für den Gesamtbahndrehimpuls und den Gesamtspin erlaubt sind. Im Falle des Beispiels werden zwei p-Elektronen betrachtet, die also beide einen Bahndrehimpuls von $l = 1$ und einen Spin von $s = \frac{1}{2}$ besitzen. Durch eine Russel-Saunders-Kopplung ist ersichtlich, dass $L \in \{2, 1, 0\}$ und $S \in \{1, 0\}$ gelten muss. Das bedeutet, dass es S-,P- und D-Terme geben kann und es sich dabei jeweils um ein Triplett oder ein Singulett handeln kann.

Die nächste Frage ist nun, welche Terme mit welcher Multiplizität auftreten können (erlaubt sind), da nicht alle Termsymbole, die sich aus der Kombination der obigen Bedingungen ergeben existent sind. Für einen 3D -Term müssten beispielsweise die beiden Elektronen im selben Orbital sitzen (um auf $L = 2$ zu kommen¹). Um aber gleichzeitig einen Triplett-Zustand zu bilden, müssten sie auch parallelen Spin aufweisen, was dann aber den Pauli-Prinzip widersprechen würde. Dementsprechend ist ein 3D -Term für eine p^2 -Konfiguration nicht erlaubt/existent.

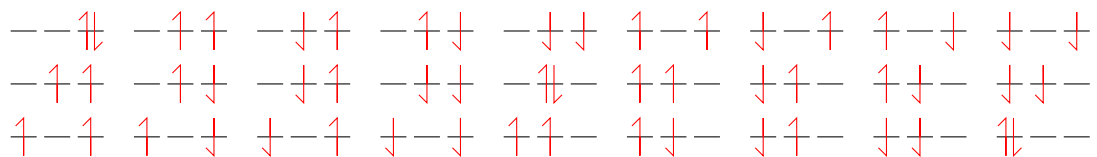


Abbildung 3.4: Schematische Auflistung aller Mikrozustände in einer p^2 -Konfiguration. Dem linken Orbital ist jeweils der Wert $m_l = 1$, dem Mittleren $m_l = 0$ und dem Rechten $m_l = -1$ zugewiesen. Der Pfeil nach oben, bzw. unten steht jeweils für ein Elektron mit $m_S = \frac{1}{2}$, bzw. $m_S = -\frac{1}{2}$.

Um alle Termsymbole für die p^2 -Konfiguration zu erhalten, müssen zunächst alle

¹Das besetzte Orbital legt den Wert für m_l fest. Um aber den maximal Möglichen Wert für den Gesamtdrehimpuls $L = 2$ zu erreichen, müssen beide Elektronen im Orbital mit $m_l = 1$ sitzen.

Kombinationen der Quantenzahlen M_L und M_S aus den Mikrozuständen heraus extrahieren, was sich gut in einer Tabelle darstellen lässt.

Tabelle 3.2: Auflistung aller möglichen Mikrozustände und deren Vielfachheit in einer p^2 -Konfiguration.

$M_L \backslash M_S$	+1	± 0	-1
+2		1	
+1	1	2	1
± 0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

Mit Hilfe von Tabelle 3.2 können nun mittels eines einfachen Abzählschemas alle Termsymbole identifiziert werden.

Das Schema beginnt damit den Zustand mit dem höchsten M_L ausfindig zu machen. In diesem Fall ist dies $M_L = 2$. Dieser Zustand muss zwangsläufig zum maximal möglichen Wert von L ($L = 2$ in diesem Beispiel) gehören. Darüber hinaus gehören $(2L + 1)$ weitere Mikrozustände zum selben Gesamtbahndrehimpuls ($L, L - 1, \dots, -L$). In diesem Beispiel wurde also ein D-Term identifiziert. Stellt sich nur noch die Frage nach der Multiplizität. Hierzu wird nachgesehen, was der höchste Wert für M_S bei dem vorgegebenen M_L ist. In diesem Beispiel wäre das $M_S = 0$, was dann zu $S = 0$ gehören muss. Somit lautet der erste Term 1D .

Aus Tabelle 3.2 werden nun alle Mikrozustände gestrichen (jeweils einmal), deren M_L und M_S aus dem identifizierten Term gewonnen werden können. Übrig bleibt dann

$M_L \backslash M_S$	+1	± 0	-1
+2		0	
+1	1	1	1
± 0	1	2	1
-1	1	1	1
-2		0	

Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis alle Einträge in der Tabelle gleich Null sind.

3 Elektronische Anregungen

Das nächste, größte M_L wäre hier $M_L = 1$ das dann zu $L = 1$ gehören muss. Hierzu gehören dann auch Mikrozustände mit $M_L = 0$ und $M_L = -1$. Das maximale M_S ist $M_S = 1$ und muss somit zu $S = 1$ gehören. Hierzu gehören dann auch wieder Zustände mit $M_S = 0$ und $M_S = -1$. Identifiziert wurde also ein 3P -Term und nach Streichen aller gerade abgedeckten Mikrozustände bleibt

$M_L \backslash M_S$	+1	± 0	-1
+2		0	
+1	0	0	0
± 0	0	1	0
-1	0	0	0
-2		0	

Somit ergibt sich der letzte Term zu einem 1S .

Aus den bisher in den Termen spezifizierten Werten für L und S lassen sich nun noch mittels der Russel-Saunders-Kopplungen alle möglichen Werte für J bestimmen, sodass die komplette Liste der vollständigen Termsymbole so aussieht: ${}^1D_2, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1S_0$.

Das Termsymbol, welches den Grundzustand (energetisch tiefster Zustand) beschreibt, kann über die **Hundschen Regeln** ermittelt werden. Die Regeln müssen in genau dieser Reihenfolge abgearbeitet werden.

1. Der Grundzustandsterm besitzt die höchst mögliche Spinmultiplizität
2. Der Grundzustandsterm besitzt den höchst möglichen, *erlaubten* Bahndrehimpuls
3. Der Grundzustandsterm bei einer weniger als halb besetzten Schale hat den niedrigst möglichen Gesamtdrehimpuls und bei einer mehr als halb voll besetzten Schale den höchst möglichen Gesamtdrehimpuls

Angewendet auf dieses Beispiel ergibt sich somit der 3P_0 -Term als Grundzustandsterm.

Auswahlregeln

Die Auswahlregeln für Mehrelektronenatome leiten sich im Wesentlichen aus denen für die wasserstoffähnlichen Atome ab. Es gilt nach wie vor, dass elektromagnetische Strahlung nicht mit dem Spin wechselwirkt und somit $\Delta S = 0$ gilt².

Darüber hinaus muss aufgrund der Drehimpulserhaltung $\Delta l = \pm 1$ gelten. Daraus resultiert dann direkt $\Delta L = 0, \pm 1$ und unter Beachtung von $\Delta S = 0$ ergibt sich daraus $\Delta J = 0, \pm 1$.

Hinzu kommen noch zwei Einschränkungen

1. Übergänge von $L = 0$ nach $L = 0$ oder von $J = 0$ nach $J = 0$ sind nicht erlaubt
2. Die Parität des Anfangs- und Endzustands muss unterschiedlich sein (**Laporte-Regel**)³

3.2 Molekülspektroskopie

In Molekülen kommt die Abstoßung zwischen den Kernen als neue Wechselwirkung, im Vergleich zu den Mehrelektronenatomen, hinzu.

Die Näherung, die angewendet wird, um diese Probleme dennoch zu lösen ist die sogenannte **Born-Oppenheimer-Näherung**. Diese besagt, dass sich die Wellenfunktion als Produkt einer elektronischen und einer Kernwellenfunktion (Ψ_e und Ψ_k) annähern lässt.

$$\Psi \approx \Psi_e \cdot \Psi_k \quad (3.10)$$

Die elektronische Wellenfunktion wird dabei als Produkt sogenannter **Molekülorbitale** dargestellt und jedes dieser Molekülorbitale wird im Rahmen der **LCAO-Methode** (linear combination of atomic orbitals) als eine Linearkombination von Atomorbitalen geschrieben.

²Diese Aussage ist streng genommen nur gültig, solange die Spin-Bahn-Kopplung außer Acht gelassen wird. Das bedeutet, dass die Auswahlregel $\Delta S = 0$ immer unbedeutender wird, je schwerer das zu spektroskopierende Atom ist (größere Spin-Bahn-Kopplung)

³Dies leitet sich aus der Paritätsbedingung für das Übergangsdipolmoment und der Tatsache ab, dass die einzelnen Komponenten des Dipoloperators eine ungerade Parität aufweisen.

3.2.1 Auswahlregeln

Die allgemeine Auswahlregel für Molekülspektroskopie ist die, dass sich die Elektronenverteilung im Molekül durch den Übergang verändern muss. Diese Regel ist für fast alle Übergänge erfüllt.

Was die speziellen Regeln angeht, so ist hierbei zunächst anzumerken, dass es sich nicht länger um tatsächliche Verbote handelt. Vielmehr kann gesagt werden, dass ein Übergang umso intensiver ist, je mehr Regeln er befolgt. Somit sind Übergänge, die diesen Regeln widersprechen ggf. trotzdem messbar, aber mit einer viel geringeren Intensität, als die, die den Regeln Folge leisten.

Für die Herleitung der speziellen Auswahlregeln können nur noch bei zweiatomigen Molekülen Drehimpulse verwendet werden, da diese bei größeren Molekülen nicht mehr wirklich definierbar sind (es gibt abgesehen vom Spin keine guten Drehimpulsquantenzahlen mehr). Bei größeren Molekülen müssen stattdessen Symmetrie-Betrachtungen erfolgen, um eine Aussage über die Erlaubtheit eines Übergangs zu treffen.

3.2.2 Zweiatomige Moleküle

Auch schon in zweiatomigen Molekülen lassen sich die Drehimpulse nicht mehr definieren. Stattdessen wird ihre Projektion auf die Bindungsachse im Molekül verwendet. Die Projektion von L wird dabei Λ , die von S , Σ und die von J Ω genannt.

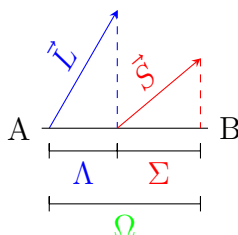


Abbildung 3.5: Projektion der Drehimpulse auf die Bindungsachse im zweiatomigen Molekül.

Wie in Abb. 3.5 zu erkennen ist, gilt analog $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

3.2 Molekülspektroskopie

Mit den Drehimpulsen der einzelnen Atome wird genauso verfahren, sodass die Projektion von l λ genannt wird. Λ ergibt sich dabei aus der Summe der einzelnen λ .

Wichtig hierbei ist, dass für σ -Orbitale $\lambda = 0$ und für π -Orbitale $\lambda = \pm 1$ gilt.

Diese Drehimpulsprojektionen können wieder gesammelt in einem Termsymbol zusammengefasst werden, das in seiner allgemeinen Form wie folgt aussieht:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \quad \text{oder} \quad {}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (3.11)$$

Das Plus oder Minus im Exponenten gibt die Spiegelsymmetrie des besetzten Zustandes an (Nur für $\Lambda = 0$ definiert). Das g oder u steht für „gerade“ oder „ungerade“ und gibt die Parität des Zustands an (nur bei homonuklearen Molekülen definiert). Die Parität ergibt sich aus dem Produkt der Paritäten der besetzten Orbitale.

Wie auch schon bei den Termsymbolen in der Atomspektroskopie wird für Λ im Termsymbol keine Zahl, sondern ein Buchstabe geschrieben. In diesem Fall entspricht es dem Großbuchstaben der jeweiligen Molekülorbitalsorte, die den selben Bahndrehimpuls aufweist. Das bedeutet, dass ein Zustand mit $\Lambda = 0$ als Σ und einer mit $\Lambda = 1$ als Π bezeichnet wird.

Da sich die einzelnen Beiträge in geschlossenen Schalen stets gegenseitig auslöschen und somit $\Lambda = \Sigma = 0$ gilt, ergibt sich für geschlossenschalige Zustände stets das Termsymbol ${}^1\Sigma_g$.

Dies soll einmal am Beispiel eines Sauerstoffmoleküls im Grundzustand gezeigt werden.

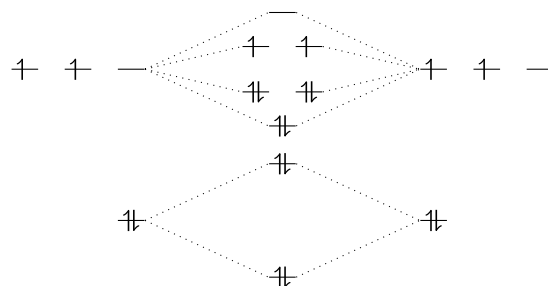


Abbildung 3.6: MO-Diagramm für Sauerstoff

3 Elektronische Anregungen

Wie bereits erwähnt, können alle geschlossenen Schalen ignoriert werden, dh. im Falle von O_2 (siehe Abb. 3.6), müssen nur die beiden Orbitale in den π^* -Orbitalen berücksichtigt werden. π -Orbitale haben ein λ von $\lambda = \pm 1$ (unterschiedliche π -Orbitale haben dabei ein unterschiedliches Vorzeichen), sodass sich insgesamt $\Lambda = 0$ ergibt, was einem Σ -Term entspricht. Der Gesamtspin beläuft sich auf $S = 1$, sodass es ein Triplett-Zustand ist.

Für die Parität muss sich nun die Parität der beiden π^* -Orbitale angesehen werden. Unter Berücksichtigung dass bei zweidimensionalen Funktionen eine gerade Funktion definiert ist als $f(x,y) = f(-x, -y)$, weisen diese jeweils eine gerade Parität auf, sodass das Produkt der beiden Paritäten ebenfalls wieder gerade ist.

Für die Spiegelsymmetrie wird eine Spiegelebene durch die Bindungsachse gelegt. Auch wenn ein π^* -Orbital so ausgerichtet werden kann, dass es durch die Spiegelung auf sich selbst abgebildet wird, so wird dabei stets das dazu senkrechte, zweite π^* -Orbital auf sein Negatives abgebildet. Insgesamt ergibt sich also eine Antisymmetrie bezüglich der Spiegelung.

Insgesamt ergibt sich also das Termsymbol ${}^3\Sigma_g^-$ für Sauerstoff im Grundzustand.

Auswahlregeln

Die speziellen Auswahlregeln für zweiatomige Moleküle ergeben sich zu $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta\Sigma = \Delta S = 0$ und $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Darüber hinaus sind nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Spiegelsymmetrie⁴, aber unterschiedlicher Parität (Laporte-Regel - betrifft aber nur inversionssymmetrische Moleküle) erlaubt.

3.2.3 Franck-Condon-Faktor

In einem Satz zusammen gefasst besagt das **Franck-Condon-Prinzip**: „Die elektronische Anregung verläuft vertikal“. Diese Aussage ist analog zur Born-Oppenheimer-Näherung bei zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für Moleküle. Es bezieht sich dabei auf sogenannte **vibronische** Übergänge, bei denen also ein elektronischer und ein Schwingungsübergang gleichzeitig auftreten.

⁴Ergibt sich aus dem Übergangsdipolmoment und der Tatsache, dass die Komponenten des Dipoloperators symmetrisch bezüglich der Spiegeloperation ist

Da die Protonen eine um drei Größenordnungen höhere Masse besitzen, als Elektronen, bewegen sie sich deutlich langsamer, als Selbige. Für einen elektronische Übergang bedeutet dies, dass das Elektron in den neuen Zustand übergeht, ohne dass sich dadurch die Kerngeometrie des Moleküls ändert. Diese wird dann erst einige Zeit später langsam beeinflusst⁵. Die vertikalen Übergänge sind in Abb. 3.7 dargestellt.

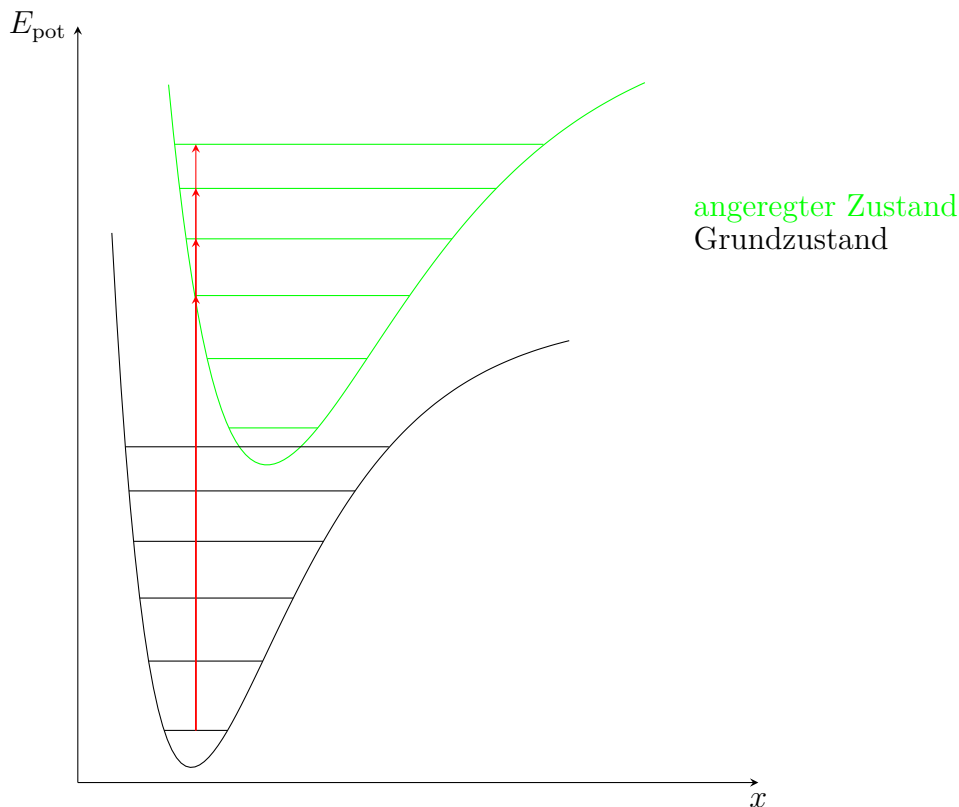


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip.

Für den Übergängen eines Schwingungszustandes im elektronischen Grundzustand zu Einem im elektronisch angeregten Zustand, gibt es keine Auswahlregel⁶. Das bedeutet, dass prinzipiell alle Übergänge möglich sind und auch auftreten. Dieses Phänomen wird als **Schwingungsprogression** bezeichnet. Allerdings sind nicht alle Übergänge gleich wahrscheinlich.

⁵Da elektronische Übergänge meistens zur Besetzung eines antibindenden Orbitals führen, verringert sich durch sie die Bindungsordnung, was zu einer Verlängerung der Bindung führt.

⁶Da es sich um unterschiedliche Potentialflächen handelt, greift hier keine $\Delta v = x$ Regel.

3 Elektronische Anregungen

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist über den sogenannten **Franck-Condon-Faktor** $S(f,i)$ gegeben, der als das Überlappungsintegral des Anfangs- und Endschwingungszustandes definiert ist.

$$S(f,i) = \langle v_f | v_i \rangle \quad (3.12)$$

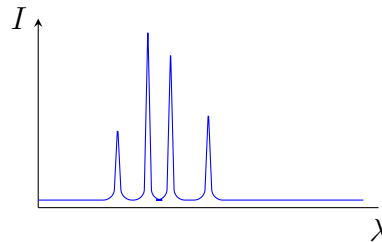


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des mehrbandigen Spektrums, das sich durch die Schwingungsprogression ergibt.

3.2.4 Mehratomige Moleküle

Bei Molekülen, die aus mehr als zwei Atomen bestehen, kann der Bahndrehimpuls endgültig nicht mehr bestimmt werden, sodass er auch nicht mehr für Auswahlregeln hergenommen werden kann.

Stattdessen basieren die Auswahlregeln für mehratomige Moleküle rein auf Symmetriebetrachtungen der einzelnen Zustände. Analog beinhaltet das Termsymbol nun auch die Symmetrie eines Zustandes:

$$^{2S+1}\Gamma \quad (3.13)$$

Γ ist dabei die Symmetrierasse, des zu betrachtenden Zustands und muss aus der Charaktertafel des betreffenden Moleküls (bzw. dessen Punktgruppe) abgelesen werden.

Da σ -Orbitale stets totalsymmetrisch sind (A_1) und alle anderen Orbitale stets paarweise auftauchen und $\Gamma \times \Gamma = A_1$ gilt, ist das Termsymbol für alle *geschlossenschaligen* Moleküle 1A_1 . Dies trifft auch auf alle vollständig besetzten Schalen zu, sodass zur Bestimmung des Termsymbols lediglich die unvollständig besetzten Zustände betrachtet werden müssen.

Auswahlregeln

Damit ein Übergang erlaubt ist, muss wie immer das Übergangsdipolmoment (siehe Gleichung (1.40)) einen von Null verschiedenen Wert annehmen. Dies ist nur der Fall, wenn die Symmetrie des Integranden gleich der totalsymmetrischen Darstellung A_1 ist. Es gilt also

$$\Gamma_f \times \Gamma_\mu \times \Gamma_i = A_1$$

wobei die Γ für die Symmetrierassen der einzelnen Komponenten im Übergangsdipolmoment stehen. Wird aus einem geschlossenschaligem Zustand (1A_1) angeregt, so ist diese Bedingung nur erfüllt, wenn eine Komponente des Dipoloperators die selbe Symmetrie, wie die des Endzustands aufweist.

Wird diese Symmetriebedingung etwas näher studiert, so stellt sich heraus, dass für inversionssymmetrische Systeme die Laporte-Auswahlregel gilt (die Parität von Anfangs- und Endzustand muss verschieden sein). Dies kommt daher, dass die Parität des Dipoloperators stets ungerade ist, sodass insgesamt nur dann die benötigte, gerade Parität heraus kommt, wenn die beiden Zustände unterschiedliche Parität haben.

Diese Laporte-Auswahlregel kann jedoch gelockert werden, da z.B. durch Schwingungen die Inversionssymmetrie des Molekül aufgehoben werden kann, sodass die Parität nicht länger definiert ist. Durch diesen und ähnliche Effekte, sind diese Laporte-verbotenen Übergänge trotzdem detektierbar, wenn auch mit einer deutlich geringeren Intensität. Werden die elektronischen Übergänge durch Schwingungen erlaubt, so wird von **vibronisch erlaubten** Übergängen gesprochen. Beispiele hierfür sind dd- oder ff-Übergänge⁷.

Abgesehen von dieser Symmetrieauswahlregel, muss noch $\Delta S = 0$ gelten, da die elektromagnetische Strahlung nicht mit dem Spin des Systems wechselwirkt.

Chromophore

Da Molekülorbitale sehr oft relativ stark auf einen Teil eines Moleküls lokalisiert sind, sind auch die zugehörigen, elektronischen Übergänge auf Molekülteile lokalisierbar. Diese lokalisierten Teile werden **Chromophore** genannt.

⁷Dies ist der Grund, warum diese Übergänge im Spektrum stets mit vergleichsweise geringer Intensität gemessen werden.

3 Elektronische Anregungen

Ein klassisches Beispiel für ein solches Chromophor ist eine Carbonyl-Gruppe.

Innerhalb eines Chromophors können nun zwischen allen bindenden (σ , π), nicht-bindenden (n) und anti-bindenden (σ^* , π^*) Orbitalen stattfinden. In den allermeisten Fällen findet der Übergang dabei von einem besetzten Orbital in ein Anti-Bindendes statt.

- Der energetisch höchste Übergang von $\sigma \rightarrow \sigma^*$ benötigt so viel Energie, dass er in aller Regel nicht angeregt wird (erst im fernultravioletten Bereich). Außerdem führt er in vielen Systemen zu einer Bindungsordnung von Null und somit zu einer möglichen Dissoziation des Systems.
- Ein Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ erfüllt die Laporte-Auswahlregel und kann somit meist mit hoher Intensität gemessen werden. Die benötigte Energie nimmt dabei mit zunehmender Größe des delokalisierten π -Systems ab (vgl. Teilchen im Kasten). Dies kann so weit gehen, dass die Übergänge im sichtbaren Bereich liegen (vgl. Carotin).
- Der Übergang $n \rightarrow \pi^*$ kann beispielsweise in einer Carbonylgruppe auftreten, bei dem dann ein Elektron aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs in das antibindende π^* -Orbital der C=O-Bindung übergeht. Diese Übergänge können im sichtbaren Bereich oder im nahen Ultraviolett stattfinden.

Bei Betrachtung der dabei beteiligten Orbitale (sind typischerweise orthogonal zueinander) wird festgestellt, dass das Übergangsdipolmoment erwartungsgemäß klein sein wird. Demnach sind die Intensitäten dieser Übergänge meist sehr schwach.

dd -Übergänge nehmen gewissermaßen eine Sonderstellung ein. Sie treten üblicherweise bei Übergangsmetallkomplexen auf, wobei die d -Orbitale durch die Ligan-denfeldaufspaltung energetisch aufgetrennt werden, sind aber bei inversionssym-metrischen Komplexen paritätsverboten. Energetisch liegen sie meist im sichtbaren Bereich.

Dies führt dazu, dass die Intensität der beobachteten Übergänge (vibronisch erlaubt) relativ gering ist. Ein Beispiel hierfür ist der $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Komplex. Weist der Komplex jedoch kein Inversionszentrum auf, so verliert auch das Paritätsverbot an Gültigkeit und die Übergänge werden mit deutlich stärkeren Intensitäten beobachtet. Dies ist beispielsweise in tetraedrischen Komplexen der Fall (z.B. $[\text{Cu}-\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$).

In Komplexen können darüber hinaus auch Charge-Transfer-Übergänge statt finden, die aufgrund ihrer Paritätserlaubtheit stets eine hohe Intensität aufweisen. Dabei geht ein Elektron vom Metall auf einen Liganden über (MLCT) oder aber vom Ligand auf das Metall (LMCT). Ersteres geschieht hauptsächlich bei einem elektronenreichen Metall (niedrige Oxidationsstufe) und einem elektronenarmen Liganden, während Letzteres bei umgekehrter Situation begünstigt ist.

Zirkulardichroismus

Eine grundlegende Eigenschaft von chiralen Molekülen ist die, dass sie mit unterschiedlich polarisierter Strahlung unterschiedlich wechselwirken. Linear polarisiertes Licht wird beispielsweise durch diese Moleküle gedreht.

Bei zirkular polarisierter Strahlung unterscheidet sich die Absorption zwischen links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung. Dieser Effekt wird **Zirkulardichroismus** genannt.

Dieser Effekt kann in einigen Systemen auch durch ein äußeres Magnetfeld induziert werden, wobei dann von „Magnetozirkulardichroismus“ gesprochen wird.

3.2.5 Prozesse im angeregten Zustand

Nachdem ein System Strahlung absorbiert hat, befindet es sich in einem angeregten Zustand. Dieser existiert aber nicht unendlich lange, sondern er baut sich in verschiedensten Prozessen wieder ab, bzw. wandelt sich entsprechend um. Eine Zusammenfassung über alle möglichen dieser Prozesse ist in Abb. 3.9 dargestellt.

Chemisch interessant ist, dass auch Reaktionen aus einem angeregten Zustand heraus ablaufen können, die, aufgrund der höheren, energetisch Lage des Zustands, in aller Regel eine deutlich kleinere Aktivierungsenergie benötigen oder sogar völlig neue Reaktionswege eröffnen. Es ist also die Grundlage der gesamten Photochemie.

3 Elektronische Anregungen

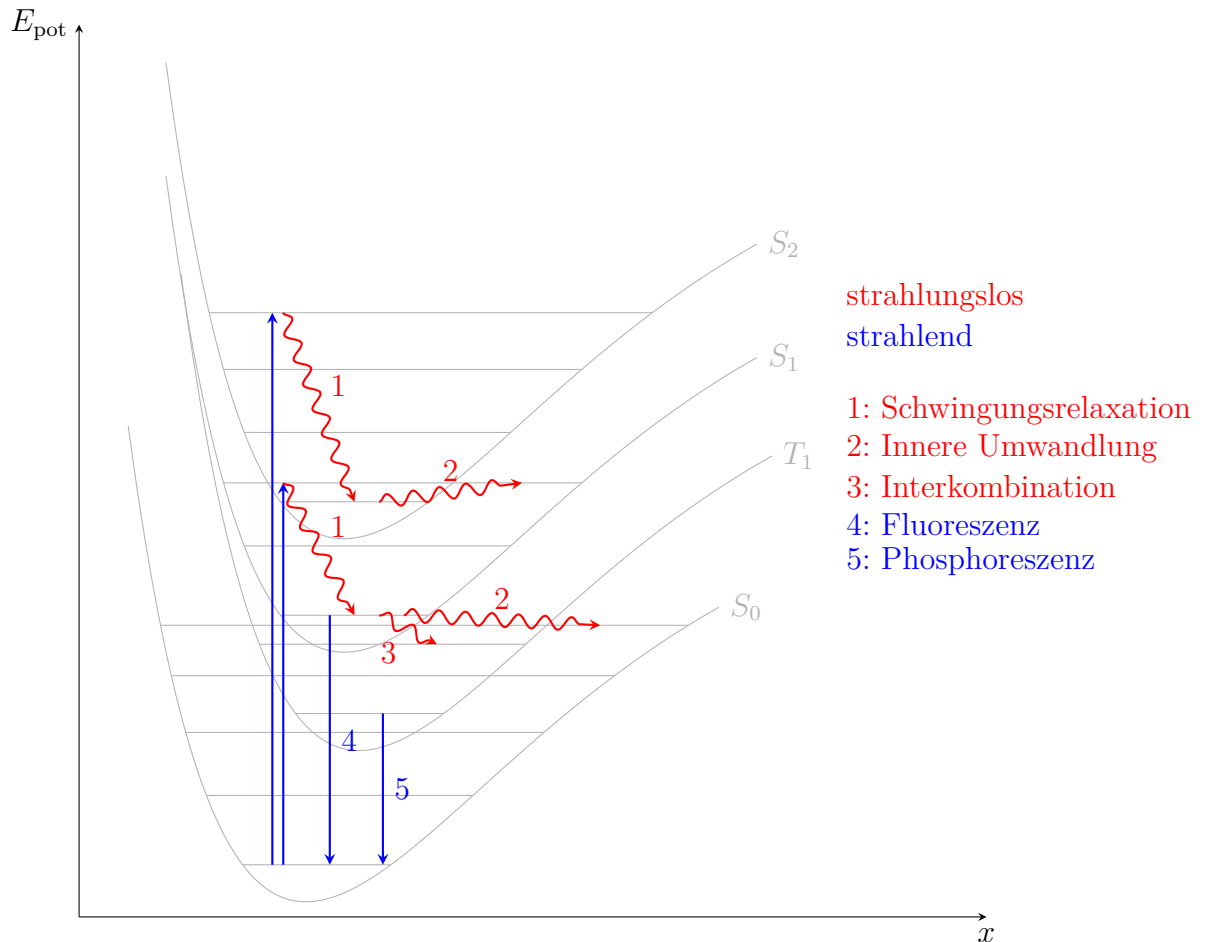


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Prozesse im angeregten Zustand. Die blauen Pfeile nach oben symbolisieren die klassische Absorption nach dem Franck-Condon-Prinzip. S , bzw. T steht dabei für einen „Singulett“, bzw. „Triplet“-Zustand.

Im Allgemeinen können Übergänge aus den angeregten Zuständen unter Emission von Strahlung (strahlend) oder aber unter Produktion/Absorption von Wärme (strahlungslos) verlaufen. Hierbei werden folgende Fälle unterschieden (die genannten Halbwertszeiten gelten für organische Moleküle):

1. **Schwingungsrelaxation** - Hierbei handelt es sich um einen strahlungslosen Zerfall eines angeregten Schwingungszustands in den Schwingungsgrundzustand des selben, elektronischen Zustands. Die Halbwertszeit eines solchen

angeregten Zustands, der über eine Schwingungsrelaxation desaktiviert wird, beträgt $\tau \approx 10^{-12}$ s.

2. **Innere Umwandlung (internal conversion - IC)** - Ein strahlungsloser Übergang von einem Schwingungszustand in einem elektronischen Zustand, in einen (i.A. anderen) Schwingungszustand in einen tieferen, elektronischen Zustand. Dies geschieht unter **Spinerhalt** ($\Delta S = 0$)! $\tau \approx 10^{-12}$ s
3. **Interkombination (intersystem crossing - ISC)** - Wie die innere Umwandlung, nur unter **Spinumkehr** ($\Delta S \neq 0$). Diese Spinumkehr wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht, sodass die Interkombination für Schweratome schneller verläuft. $\tau \approx 10^{-7}$ s
4. **Fluoreszenz** - Ein strahlender Übergang zwischen einem Schwingungszustand in einem elektronischen Zustand in einen (i.A. anderen) Schwingungszustand (Franck-Condon-Prinzip) eines tieferen, elektronischen Zustands unter **Spinerhalt** ($\Delta S = 0$)! $\tau \approx 10^{-9}$ s
5. **Phosphoreszenz** - Wie die Lumineszenz, nur unter **Spinumkehr** ($\Delta S \neq 0$). Auch hier tritt der selbe Schweratomeffekt, wie bei der Interkombination auf. $\tau \approx 10^{-3}$ s.

Die Lumineszenz und die Phosphoreszenz werden dabei häufig unter dem Begriff der **Lumineszenz** zusammen gefasst.

Wichtig zu erkennen ist, dass die Prozesse, die einer Spinumkehr unterliegen um einige Größenordnungen langsamer verlaufen, als die entsprechenden Prozesse unter Spinerhalt.

Durch diese Prozesse kommt es zu der sogenannten **Stokes-Verschiebung** zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsspektrum einer Substanz. Gemäß dem Franck-Codon-Prinzip erfolgt die Anregung nämlich in einen angeregten Schwingungszustand des angeregten, elektronischen Zustands. Dieser unterläuft dann eine Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand und erst von dort kann dann die Fluoreszenz/Phosphoreszenz statt finden⁸. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.10 illustriert.

⁸Generell kann Lumineszenz natürlich auch aus angeregten Schwingungszuständen erfolgen, aber die Schwingungsrelaxation ist um ein paar Größenordnungen schneller, als die Lumineszenz, sodass Letztere im Wesentlichen aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgt.

3 Elektronische Anregungen

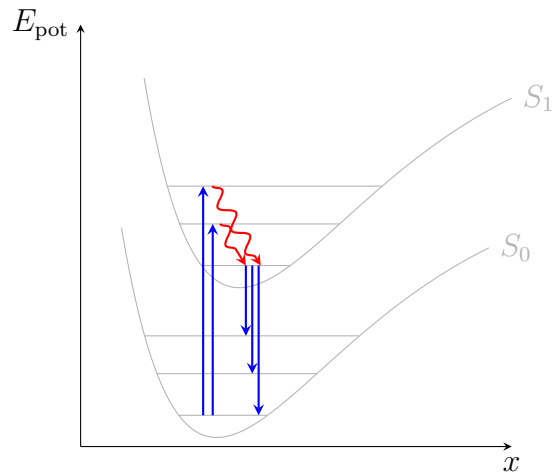


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Zustandekommens einer Stokes-Verschiebung.

Diese Verschiebung der Spektren kann durch den Einfluss von Lösemitteln nochmals verstärkt werden, da die Koordination des Systems durch ein Lösemittel ebenfalls einen direkten Einfluss auf dessen Energieniveaus hat.

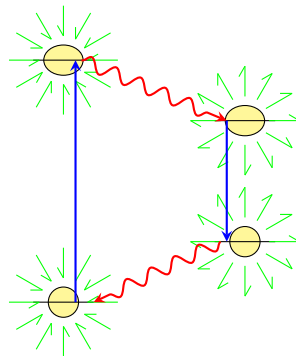


Abbildung 3.11: Einfluss von Lösemitteln auf die Stokes-Verschiebung. Die Lösemittelmoleküle, bzw. ihre Ausrichtung sind durch die grünen Pfeile dargestellt.

Analog zu der Argumentation der Kernbewegung, die Solvathülle eines Moleküls passt sich erst nach dem elektronischen Übergang an die neue Situation an, sodass die Stokes-Verschiebung noch verstärkt wird. Dies in Abb. 3.11 dargestellt.

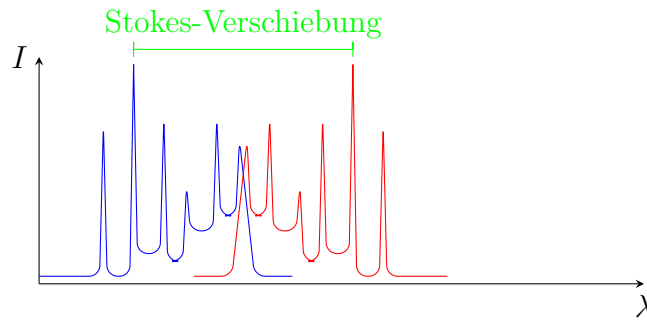


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung eines Absorptions- (blau) und Emissionsspektrums (rot) mit Stokes-Verschiebung.

Die Stokes-Verschiebung ist in Abb. 3.12 gemäß ihrer Definition als Abstand zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximum eingezeichnet. Der Schnittpunkt der beiden Spektren, ist der „(0,0)“-Übergang. Die Spektren sind für diesen Übergang identisch, da die Effekte, die zu einer Stokes-Verschiebung führen, hier nicht auftreten können.

Darüber hinaus ist die Achsensymmetrie der beiden Spektren zueinander zu beachten. Dies rührt daher, dass die gemessenen Übergänge im Wesentlichen die selben sind, nur ihre absolute Energie durch die Stokes-Verschiebung abgeändert wurde.

Jablonski-Diagramm

Da das Einzeichnen der Übergänge in den Potentialkurven wie in Abb. 3.9 sehr unübersichtlich werden kann, wird stattdessen oft ein sogenanntes **Jablonski-Diagramm** verwendet. Hierbei werden nur noch die einzelnen Schwingungsniveaus eingezeichnet, ohne dabei die Form der Potentialkurve zu berücksichtigen.

3 Elektronische Anregungen

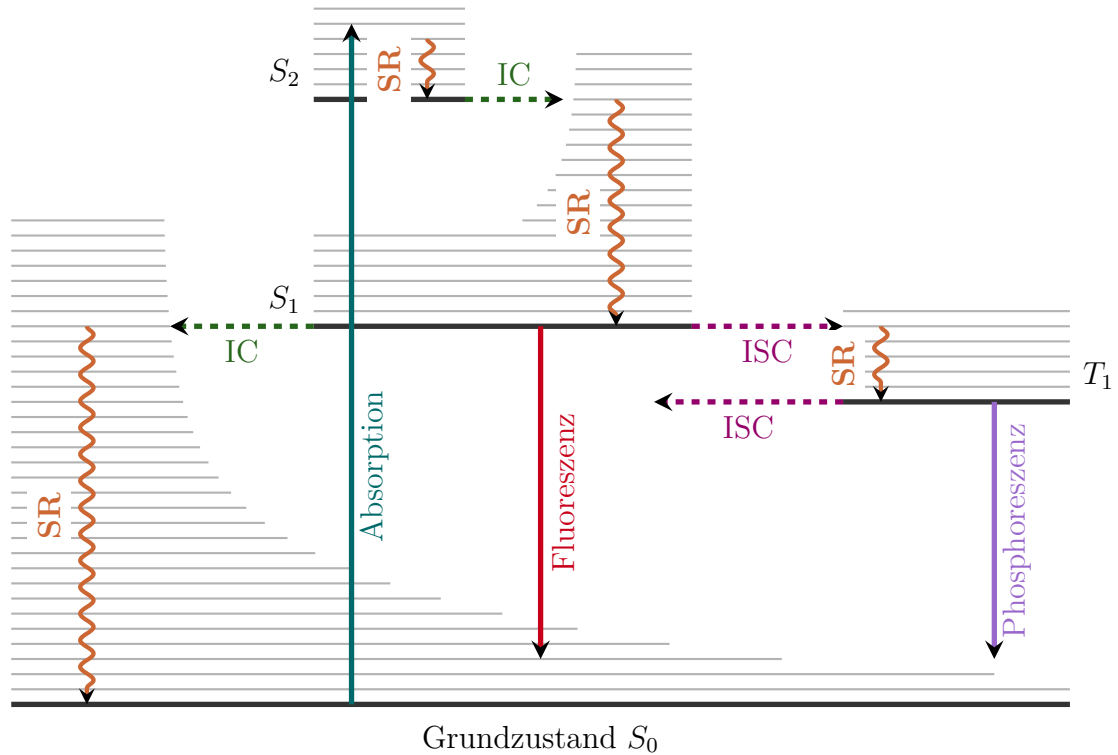
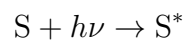


Abbildung 3.13: Beispielhaftes Jablonski-Diagramm. „SR“ bedeutet „Schwingungsrelaxation“.

Kinetik

Generell können die Absorptions- und Emissionsprozesse formal wie kinetische Reaktionen beschrieben werden. Beispielsweise wäre die Absorption beschrieben durch



S ist dabei ein der Grund-Singulett-Zustand und S^* der erste, angeregte Singulett-Zustand. Dieser „Reaktion“ kann auch ein Geschwindigkeitsgesetz zugeordnet werden. Es zeigt sich, dass alle hier behandelten Prozesse gut mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden können. Somit lauten die einzelnen Geschwin-

digkeitsgesetze

$$\begin{aligned}\text{Fluoreszenz: } v_f &= k_f \cdot [S^*] \\ \text{Innere Umwandlung: } v_{ic} &= k_{ic} \cdot [S^*] \\ \text{Interkombination: } v_{isc} &= k_{isc} \cdot [S^*]\end{aligned}$$

Für die Konzentration an Molekülen im S^* -Zustand gilt ohne Einwirken von Strahlung somit

$$\frac{dS}{dt} = -(k_f + k_{ic} + k_{isc}) \cdot [S^*]$$

Die integrierte Form dieses Geschwindigkeitsgesetzes lautet demnach

$$[S^*](t) = [S^*]_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

Dabei ist τ_f die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes. Sie ist gegeben durch

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

Dagegen ist die **natürliche Fluoreszenzlebensdauer** τ_f^0 gegeben als

$$\tau_f^0 = \frac{1}{k_f}$$

Als Maß für die Effektivität eines dieser Vorgänge wird die sogenannte Quantenausbeute herangezogen. So ist beispielsweise die Fluoreszenzquantenausbeute φ_f definiert als

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

Soll nun ein System erschaffen werden, welches eine möglichst intensive Fluoreszenz aufweist, so muss für dieses System φ_f maximiert werden. Im Umkehrschluss müssen die Geschwindigkeitskonstanten k_{ic} und k_{isc} minimiert werden. Dies geschieht, indem möglichst leichte Atome verwendet werden (geringe Spin-Bahnkopplung), um k_{isc} zu minimieren. Außerdem sollte das Molekül möglichst rigide sein, um die innere Umwandlung zwischen den elektronischen Zuständen zu unterbinden.

Ein Beispiel für ein solches Molekül wäre Anthracen.

3.3 Laserspektroskopie

3.3.1 Aufbau

Ein Laser verstärkt einfallende Strahlung, sodass letztendlich mehr Photonen heraus kommen, als in diesem Augenblick hinein gesteckt wurden. Insgesamt müssen dabei zwei Prozesse beachtet werden: Die induzierte Absorption und die induzierte Emission.

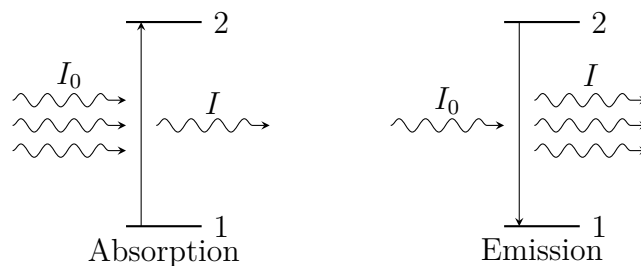


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der induzierten Absorption und Emission.

Eine Verstärkung der Lichtintensität ist nur dann gegeben, wenn $I > I_0$ gilt. Für die Absorption, bzw. Emission kann mit Hilfe der Einstein-Koeffizienten eine Gleichung für die Änderung der Intensität I bei diesen beiden Vorgängen aufgestellt werden.

$$\begin{array}{ll} \text{induzierte Absorption} & \text{induzierte Emission} \\ \frac{dI}{dt} = -B_{12} \cdot N_1 \cdot L & \frac{dI}{dt} = B_{21} \cdot N_1 \cdot L \end{array}$$

L ist dabei die Länge des Mediums, welches von der Strahlung durchdrungen wird und in beiden Fällen konstant. Für die Einstein-Koeffizienten gilt außerdem $B_{12} = B_{21} = B$. Zusammengefasst gilt also

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -B_{12} \cdot N_1 \cdot L + B_{21} \cdot N_1 \cdot L = BL(N_2 - N_1) \\ I(L) &= I_0 \cdot \exp(BL(N_2 - N_1)) \\ \frac{I}{I_0} &= \exp(BL(N_2 - N_1)) \end{aligned}$$

Soll nun $I > I_0$ gelten, so muss $\frac{I}{I_0} > 1$ gelten. Dies kann nur der Fall sein, wenn $N_2 > N_1$ gilt. Ein Laser ist also nur für genau diesen Fall - der **Besetzungsinversion** genannt wird - möglich. Die Schwierigkeit beim Bau eines Lasers ist, diese Besetzungsinversion zu erzeugen.

Da einfallende Strahlung die Absorption in gleichem Maße anregt, wie die Emission, kann das Besetzungsverhältnis (aufgrund der identischen Einsteinkoeffizienten) nicht durch die Intensität oder Energie der einfallenden Strahlung verändert werden. Dieses Verhältnis ist im thermischen Gleichgewicht durch

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

gegeben. Das bedeutet, dass selbst bei einer unendlich hohen Temperatur maximal $N_2 = N_1$ gelten kann. Erhöhung der Temperatur ist somit auch keine Möglichkeit eine Besetzungsinversion zu erzeugen.

Dies sind die Gründe, warum in einem 2-Niveau-System keine Besetzungsinversion erzeugt werden kann und somit ein **2-Niveau-Laser unmöglich** ist.

Um eine besetzungsinversion zu erzeugen, benötigt ein System mindestens drei Zustände.

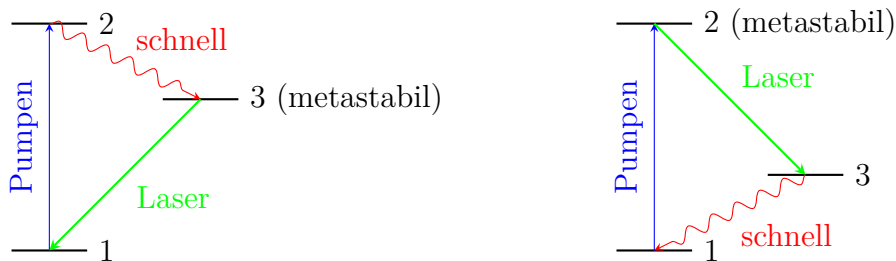


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der beiden Möglichkeiten für einen 3-Niveau-Laser.

Wie in Abb. 3.15 dargestellt, gibt es prinzipiell 2 Möglichkeiten einen 3-Niveau-Laser zu erzeugen. Beiden gemein ist, dass die Teilchen zunächst durch Energiezufuhr aus dem Grundzustand 1 in einen angeregten Zustand gebracht werden. Dieser Vorgang wird in diesem Zusammenhang als **Pumpen** bezeichnet.

3 Elektronische Anregungen

Bei der ersten Variante findet aus dem angeregten Zustand 2 nun ein zügiger, strahlungsloser Übergang zu einem energetisch leicht tiefer liegenden Niveau 3. Dies geschieht so schnell, dass davon ausgegangen werden kann, dass jedes Teilchen, das in Zustand 2 angehoben wird, mehr oder weniger sofort in Zustand 3 übergeht. Dieser hat nun eine relativ lange Lebensdauer, weswegen er als **meta-stabil** bezeichnet wird. Letztendlich fällt das Teilchen dann unter Emission von Strahlung wieder in den Grundzustand 1 zurück. Diese Strahlung ist dann letztendlich die, die für den Laser genutzt werden kann.

Unter der Grundvoraussetzung, dass das Pumpen zügig geschehen sollte, baut sich somit eine Besetzungsinversion zwischen Zustand 1 und Zustand 3 auf. Der Vorteil an diesem Aufbau ist, dass das Pumpen nicht gleichzeitig die Emission der Teilchen aus dem angeregten Zustand anregt und somit effektiv betrieben werden kann. Der Nachteil ist, dass die Teilchen, die durch einen Laser-Übergang wieder im Grundzustand landen, mit genau dieser Energie auch wieder zurück in Zustand 3 angehoben werden können. Die emittierte Strahlung kann den Übergang also wieder rückgängig machen, was die Effektivität des Lasers verringert.

In der zweiten Variante ist direkt Zustand 2 der Metastabile, was den Vorteil hat, dass ein Teilchen, welches über den Laser-Übergang deaktiviert wurde, zügig in den Grundzustand zurück fällt, aus dem mit der Energie der Laser-Strahlung kein Übergang zurück in Niveau 2 möglich ist. Dafür wird bei diesem Aufbau die Emission der Teilchen aus dem metastabilen Zustand 2 in den Grundzustand 1 durch das Pumpen angeregt, was wiederum den Aufbau einer Besetzungsinversion erschwert und somit die Effizienz des Lasers senkt.

Sollen beide hier beschriebenen Probleme in dem selben Aufbau gelöst werden, so ist die Einführung eines vierten Niveaus nötig, wie er in Abb. 3.16 dargestellt ist.

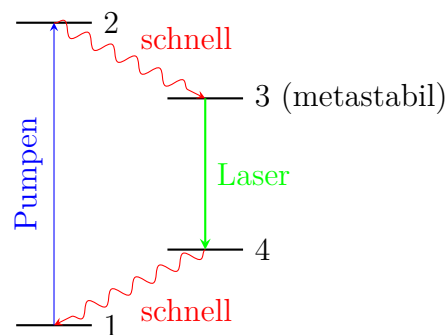


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau eines 4-Niveau-Lasers.

Bei einem solchen 4-Niveau-Laser stellt sich eine Besetzungsinversion zwischen Zustand 3 und 4 ein, sodass das Pumpen kaum Deaktivierung angeregter Teilchen bewirkt, aber gleichzeitig das „Zielniveau“ des Laser-Übergangs leer ist und somit nicht befürchtet werden muss, dass die durch diesen Übergang emittierte Strahlung der Übergang an und für sich wieder rückgängig gemacht wird.

Nachdem nun ein passendes System ausgewählt und präpariert wurde, stellt sich die Frage nach dem tatsächlichen Aufbau des Lasers als Gerät. Dieser ist unter der Prämisse zu wählen, dass die Besetzungsinversion möglichst schlagartig „entladen“ wird, dabei eine hohe Strahlungsintensität emittiert wird und anschließend die Besetzungsinversion wieder möglichst schnell erzeugt werden kann, um die nächste Entladung zu gewährleisten.

Wie sich zeigt, lässt sich hierzu die spontane Emission eines Photons ausnutzen, indem das Photon durch Spiegel im System gehalten wird und dieses somit weitere Emissionen induzieren kann. Dies wird dann **Resonator** genannt und ist in Abb. 3.17 dargestellt.

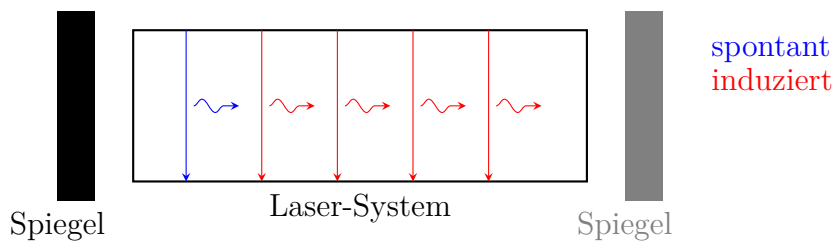


Abbildung 3.17: Schematischer Aufbau eines Resonators. Der linke Spiegel soll dabei eine Reflexionskraft von 100 % und der Rechte eine etwas Niedrigere, damit etwas Strahlung auch aus dem Resonator entweichen und genutzt werden kann.

Durch das Hin- und Her-Reflektieren der Photonen, bildet sich im Resonator eine stehende Welle aus. Diese kann aber nur eine Wellenlänge $\lambda \cdot \frac{n}{2} = L$ besitzen, wobei L die Länge des Resonators und n eine natürliche Zahl ist, da es sonst zu destruktiver Interferenz kommen würde. Das bedeutet, dass die Länge des Resonators zu der Wellenlänge des gewünschten Überganges passen muss (Dabei wird von „longitudinalen Resonanzmoden“ gesprochen). Andererseits, kann der Resonator dann aber auch benutzt werden, um von mehreren, möglichen Übergängen genau die Photonen mit definierter Wellenlänge heraus zu filtern.

Besitzt das Laser-System zufällig mehrere Übergänge, deren Wellenlängen der „Re-

3 Elektronische Anregungen

sonatorbedingung“ entsprechen, so werden diese ebenfalls erhalten und das erzeugte Laserlicht enthält mehrere **Resonanzmoden** (Wellenlängen, die im Resonator eine stehende Welle ausbilden können).

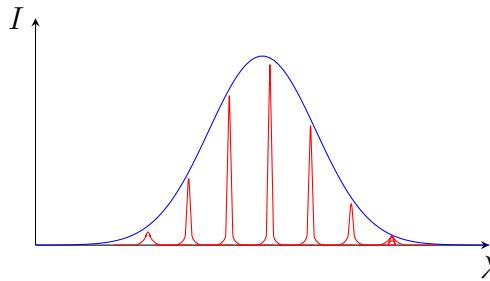


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung eines Laser-Emissionsspektrums (blau) mit den einzelnen Resonanzmoden(rot). In diesem Beispiel wurde davon ausgegangen, dass sehr viele Resonanzmoden existieren.

Benachbarte, longitudinale Lasermoden haben dabei einen Frequenzunterschied von $\Delta\nu = \frac{c}{2L}$.

3.3.2 Eigenschaften von Laserlicht

Laser habe einige einzigartige Eigenschaften, die ihre weite Verbreitung erklären.

- **Hohe Leistung** - Die hohe Leistung von Lasern erlauben Multiphotonen-spektroskopie und ist der Grund, warum sie in der Raman-Spektroskopie sehr oft als Strahlungsquelle verwendet werden.
- **sehr monochromatisch** - Die emittierte Strahlung aus einem Laser ist extrem monochromatisch, was eine zustandsselektive (sehr präzise und definierte) Anregung in der Spektroskopie ermöglicht.
- **Polarisierung möglich** - Das Laserlicht kann polarisiert werden, was richtungsabhängige Messungen ermöglicht.
- **stark gebündelt** - Im Gegensatz zum Licht einer Glühbirne, ist Laserlicht extrem stark gebündelt, dh. ein Lichtkegel behält während seiner Reise durch den Raum seinen Durchmesser in etwa bei (wohingegen „normale“ Strahlungs-bündel innerhalb kürzester Strecken aufweiten).

- **Kohärenz** - Alle vom Laser emittierten Wellen sind über eine Kohärenzlänge l_k hinweg zeitlich und räumlich in Phase. Es gilt $l_k = \frac{\lambda^2}{2 \cdot \Delta\lambda}$ wobei $\Delta\lambda$ die Bandbreite des Lasers ist.

Für eine Glühbirne gilt $l_k \approx 400$ nm, wohingegen für einen Laser $l_k = 20$ cm – 100 km gelten kann.

- **Kurze Pulsdauer** - Mittels Gütemodulation oder Phasenkopplung lassen sich extrem kurze Laserpulse erzeugen, die zur Verfolgung spektroskopischer Prozesse wichtig sind.

Gütemodulation (Q-switching)

Die Güte Q ist definiert als die im Resonator gespeicherte Energie geteilt durch den Energieverlust pro Schwingungsperiode.

$$Q = \frac{\omega \cdot E_{\text{res}}}{\frac{E_k}{t}} = \frac{\nu}{\Delta\nu}$$

Der Trick, der es ermöglicht die Gütemodulation zu verwenden ist die, dass der Resonator erst „eingeschalten“ wird, wenn die Besetzungsinversion aufgebaut wurde. Das bedeutet, dass die Güte während dem Aufbau der Besetzungsinversion sehr klein ist, da der Energieverlust pro Schwingungsperiode sehr groß ist (alle emittierte Strahlung verschwindet einfach in den Raum, da sie durch keine Spiegel zurück geworfen wird). Nachdem die Besetzungsinversion aufgebaut wurde, wird der Resonator angeschaltet und die Besetzungsinversion wird auf einen Schlag abgebaut, was zu einem Laser-Puls führt.

Pulse, die über die Gütemodulation erzeugt werden haben eine minimale Dauer von bis zu $t \approx 5$ ns.

Um den Resonator ein und auszuschalten, wird in aller Regel eine sogenannte **Pockels-Zelle** verwendet, wie sie in Abb. 3.19 dargestellt ist.

3 Elektronische Anregungen

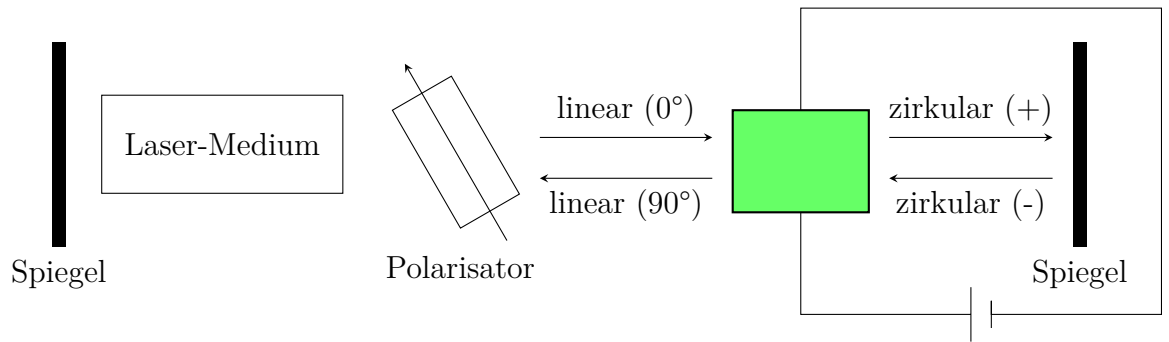


Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau einer Pockels-Zelle.

Die Photonen, die durch spontane Emission entstehen, werden dabei durch einen Polarisator geleitet, der sie linear polarisiert. Diese linear polarisierte Strahlung trifft nun auf ein Medium, das doppelbrechend ist, wenn eine Spannung an ihm anliegt (grün in Abb. 3.19). Diese Doppelbrechung erzeugt so aus der einfallenden Strahlung, zirkulare Polarisierte.

Durch einen Spiegel wird die Strahlung wieder zurück geworfen, wobei sich die Polarisationsrichtung umkehrt. War die Strahlung vorher also linkszirkular, ist sie nun rechtszirkular.

Durch das doppelbrechende Medium wird die zirkular polarisierte Strahlung wieder linear polarisiert. Durch die Änderung der Polarisationsrichtung (z.B. von links- nach rechtszirkular) entsteht hier aber linear polarisierte Strahlung, die um 90° verdreht zum Polarisator ist. Somit kann die Strahlung den Polarisator nicht mehr passieren und kann keine Emissionen im Laser-Medium induzieren (Die Energie der Strahlung wird am Polarisator in Wärme o.Ä. umgewandelt).

Nachdem die Besetzungsinversion aufgebaut wurde, wird die Spannung abgeschaltet und das vorher doppelbrechende Medium verliert seine polarisierende Eigenschaft. Hierdurch können die Photonen wieder in beide Richtungen durch den Polarisator und es können viele weitere Photonen durch induzierte Emission erzeugt werden, was letztendlich in einem Laserpuls resultiert.

Phasenkopplung (mode locking)

Bei der Phasenkopplung wird ein Laser-Medium mit sehr vielen Resonanzmoden gewählt und mittels einiger technischer Kniffe, lassen sich diese Moden in eine Phasenbeziehung zueinander bringen.

Das führt dann dazu, dass sich die einzelnen Moden innerhalb des Resonators konstant so überlagern und miteinander interferieren, dass sie sich überall auslöschen und nur in einem kleinen Bereich über positive Interferenz zu einem kleinen Wellenberg auftürmen. Dieser Berg wandert nun mit der Zeit im Resonator hin und her.

Um daraus einen Laserpuls zu erzeugen, muss der durchlässige Spiegel immer genau zu dem Zeitpunkt durchlässig geschaltet werden, in dem der Wellenberg an ihm ankommt.

Je mehr Moden miteinander interferieren, desto schärfer wird der Bereich des Wellenberges und desto kürzer und präziser der daraus erzeugte Laserpuls. Deshalb sind Laser-Medien mit besonders vielen Resonanzmoden für diese Methode notwendig.

3.3.3 Laser-Beispiele

HeNe-Laser

In einem HeNe-Laser wird ein Gasgemisch aus Helium und Neon (5:1) verwendet, das über eine Gasentladung gepumpt wird. Dies ist notwendig, da der initiale Schritt eine Anregung des Heliums von $1s^2$ nach $1s^1 2s^1$ stattfindet, die gemäß der Auswahlregeln für die Anregung mittels elektromagnetischer Strahlung verboten wäre.

Zufälligerweise hat Neon einen angeregten Zustand bei ähnlicher Energie, wie die des angeregten Heliums, sodass das Helium unter Rückfall in den Grundzustand das Neon anregen kann, wenn sie im Gas gegeneinander stoßen (Stoßdeaktivierung).

Aus dem angeregten Zustand kann das Neon nun in eine Reihe von tiefer liegenden Zuständen zurück fallen, wobei ggf. ein Photon emittiert wird. Der wichtigste dieser

3 Elektronische Anregungen

Übergänge emittiert ein Photon mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

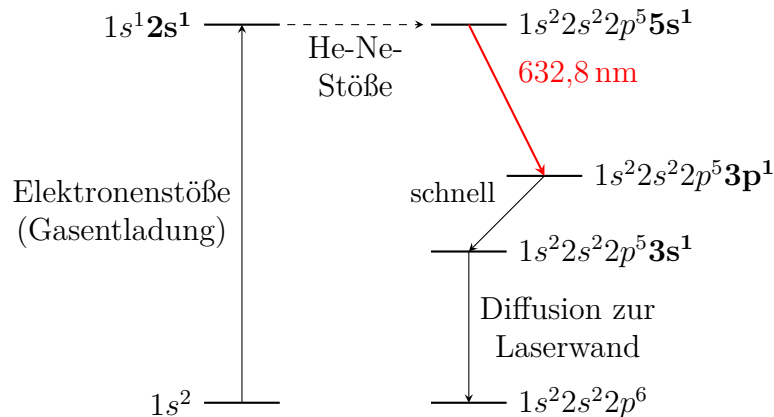


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der Niveaus im HeNe-Laser. Die linken Energieniveaus gehören dabei zu Helium und die Rechten zu Neon.

CO₂-Laser

In einem CO₂-Laser liegt ein Gasgemisch aus He, N₂ und CO₂ vor. Die Anregung geschieht analog zum HeNe-Laser mittels einer Gasentladung, wobei der Stickstoff angeregt wird.

Die antisymmetrische Valenzschwingung des CO₂ hat eine fast identische Energie, wie die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustandsstickstoff, sodass unter Deaktivierung des Stickstoffs die Schwingung im CO₂ angeregt werden kann.

Das angeregte CO₂ kann nun aufgrund der Anharmonizität einen Übergang von $v = 3$ nach $v = 1$ eingehen, der ein Photon mit einer Wellenlänge von $\lambda = 10,6 \mu\text{m} \hat{=} 943 \text{ cm}^{-1}$. Beim CO₂-Laser handelt es sich somit um einen Infrarotlaser.

Die vollständige Deaktivierung zurück in den Grundzustand erfolgt durch Stöße mit dem Helium.

CO₂-Laser können sehr hohe Leistungen erreichen, weshalb sie sich insbesondere zum Schweißen und Schneiden eignen. Darüber hinaus haben sie auch Anwendun-

gen in der Medizin.

Ti:Saphir-Laser

In diesem Laser besteht das Laser-Medium aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches mit Ti^{3+} dotiert ist. Die „optisch aktive“ Substanz ist dabei das Titankation. Der Korund dient im Wesentlichen zur Fixierung des Titans.

Mittels eines zweiten Lasers wird nun gepumpt, wobei das Titan angeregt wird. Die Emissionen des derartig angeregten Titans sind relativ breitbandig, was sehr viele Resonanzmoden ermöglicht und den Laser somit **durchstimmbar** macht.

Aufgrund dieser Eigenschaft ist dieser Laser sehr gut für die Erzeugung von Laserpulsen mittels Phasenkopplung geeignet. Dies ist der Grund, weswegen er der Standardlaser in der Femtosekundspektroskopie ist.

3.4 Röntgenspektroskopie

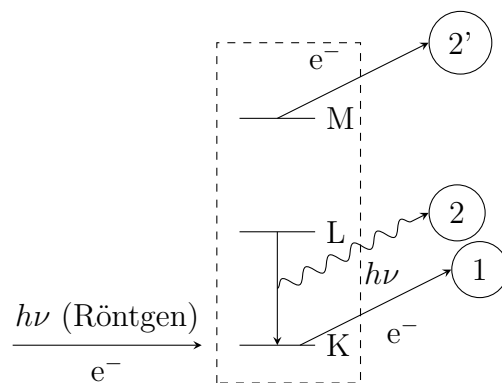


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der verschiedenen Abläufe in der Röntgenspektroskopie.

Röntgenstrahlung ist so energiereich, dass ihr Einstrahlen genügt, um Atome und Moleküle zu ionisieren. Es wird deshalb auch von „ionisierender Strahlung“ gesprochen. Die Ionisation findet dabei meist in einer relativ tief liegenden Schale statt, sodass dort nach dem Einstrahlen ein „Loch“ entstanden ist. Dieses erlaubt es nun

3 Elektronische Anregungen

einem Elektron von einer höheren Schale in dieses Loch abzufallen. Die dabei frei werdende Energie kann entweder in Form von Strahlung emittiert werden oder aber ihrerseits wieder verwendet werden, um ein Elektron in einer höheren Schale auszuschlagen.

All diese Prozesse können stattfinden und jeder davon kann spektroskopiert werden. Wird die Strahlungsintensität gemessen, die durch die Probe hindurch gekommen ist, so wird von **Röntgenabsorption** (XAS) gesprochen. Wird stattdessen das durch die einfallende Strahlung ausgeschlagene Elektron (das sogenannte **Primärelektron**) detektiert, so wird von **Photoelektronenspektroskopie** (UPS, XPS) gesprochen.

Außerdem kann bei der **Röntgenfluoreszenz** (XRF), bzw. **Röntgenemission** (wenn zum Ausschlagen selbst beschleunigte Elektronen verwendet wurden) die durch das Herunterfallen emittierte Strahlung detektiert werden.

Schlussendlich kann das durch frei gewordene Energie heraus geschlagene Elektron (Auger-Elektron) in der **Augerspektroskopie** detektiert werden.

3.4.1 Röntgenabsorption

Die durch die Probe durchdringende Strahlung I wird beschrieben durch einer dem Lambert-Beerschen-Gesetz ähnlichen Form:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (3.14)$$

Dabei ist μ der „innere Schwächungskoeffizient“ und x die Dicke der durchstrahlten Probe. μ ist wie der Extinktionskoeffizient im Lambert-Beerschen-Gesetz wellenlängenabhängig. Allerdings ist es in dieser Art der Spektroskopie üblich, eine Energie- statt einer Wellenlängenabhängigkeit $\mu(E)$ anzugeben. Es gilt dabei $\mu \propto z^n \lambda^3$, wobei n eine Zahl zwischen 3 und 5 ist.

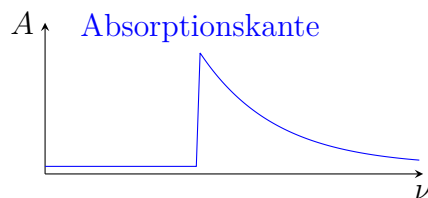


Abbildung 3.22: Beispielhaftes Röntgen-Absorptionsspektrum.

Wie in Abb. 3.22 zu erkennen ist, steigt die Absorption bei einer bestimmten Energie sprungartig an. Diese Stelle im Spektrum wird auch als **Absorptionskante** bezeichnet. Die Energie, bei der die Absorptionskante liegt, entspricht der Bindungsenergie des ausgeschlagenen Elektrons.

Anstatt der Absorption A wird meistens der Schwächungskoeffizient μ auf der y-Achse der Spektren aufgetragen. Dieser kann über Gleichung (3.14) aus der detektierten Intensität berechnet werden. Das Aussehen der Spektren wird durch diese „Koordinatentransformation“ jedoch nicht beeinflusst.

Jede einzelne Schale erzeugt im Spektrum eine eigene Absorptionskante (genauer: Elektronen in unterschiedlichen Zuständen, besitzen eine unterschiedliche Bindungsenergie und erzeugen somit unterschiedliche Absorptionskanten). Allerdings können die Schalen selbst auch in mehrere Unterniveaus aufspalten, die dann alle nochmals eigene Absorptionskanten aufweisen. Der Grund hierfür ist die Spin-Bahn-Kopplung, durch die Zustände mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls eine unterschiedliche Energie aufweisen.

Die L -Schale spaltet beispielsweise in die drei Niveaus L_I , L_{II} und L_{III} auf, wobei diese in energetisch aufsteigender Reihenfolge und mit einem Gesamtdrehimpuls von 0 , $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ aufgelistet wurden. Die M -Schale spaltet dementsprechend in 5 Niveaus auf.

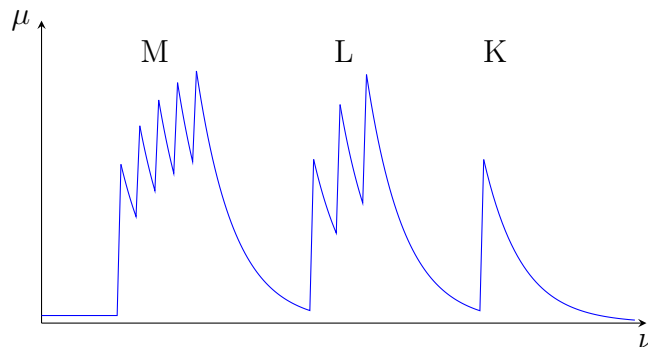


Abbildung 3.23: Auftragung des Schwächungskoeffizienten für ein beispielhaftes Röntgenabsorptionsspektrum, das mehrere Schalen enthält.

Bei genauerer Analyse der Spektren, ist eine Feinstruktur, sowie ein sogenannter Vorkantenbereich auszumachen.

3 Elektronische Anregungen

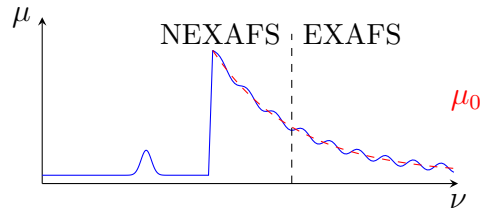


Abbildung 3.24: Spektrum mit Feinstruktur und Vorkantenbereich.

Wie in Abb. 3.24 zu erkennen ist, wird der Nachkantenbereich in zwei Teile unterteilt: Der **NEXAFS**- (Near-Edge-X-Ray-Absorption-Fine-Structure) oder auch XANES-Bereich und der **EXAFS**-Bereich (Extended-X-Ray-Absorption-Fine-Structure).

Generell rührt die Feinstruktur daher, dass das emittierte Photoelektron Welleneigenschaften hat und somit zum Beispiel durch sich in der Nähe befindliche Atomkerne reflektiert werden kann. Bei der Detektion wird nun nicht mehr rein die verbleibende Eingangsstrahlung detektiert, sondern das durch die Interferenz des Photoelektrons, seiner Reflexionen an verschiedenen, benachbarten Atomkernen und besagter Eingangsstrahlung entstehende Interferenzbild.

Die Feinstruktur lässt sich als Abweichungen des tatsächlichen Schwächungskoeffizientenverlaufs von einem idealen, exponentiellen Zerfall (charakterisiert durch μ_0) beschreiben. Diese Abweichung wird typischerweise als $\chi(E)$ bezeichnet und folgendermaßen berechnet:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Dabei ist $\mu(E)$ der gemessene Schwächungskoeffizient bei der Energie E und $\Delta\mu(E_0)$ ist der gemessene Schwächungskoeffizient an der Absorptionskante ($E = E_0$).

Als Maß der Energie wird typischerweise der Wellenvektor k der des Photoelektrons verwendet. Es gilt

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Demnach ergibt eine Auftragung von $\chi(k)$ ein Spektrum im inversen Raum ($[k] = \text{m}^{-1}$), welches über eine Fouriertransformation in den direkten Raum übertragen werden kann.

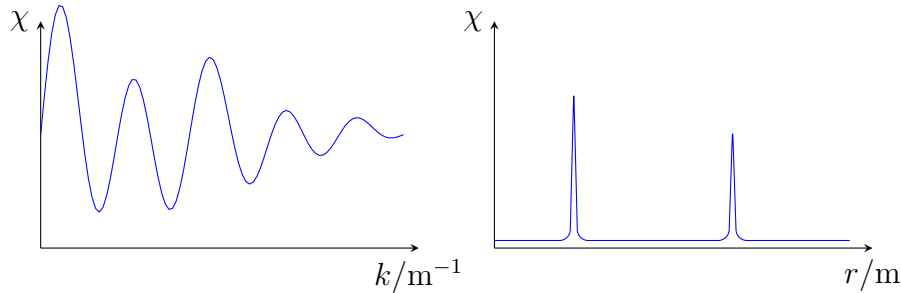


Abbildung 3.25: Auftragung von $\chi(k)$ (links), sowie seiner Fouriertransformierten (rechts).

Wie in Abb. 3.25 zu erkennen ist, können aus der Fouriertransformierten Abstände r ermittelt werden, die dann zu der lokalen Struktur des spektroskopierten Atomkerns korrespondieren.

Das NEXAFS ist prinzipiell ebenfalls auswertbar, aber aufgrund der Tatsache, dass in diesem Bereich Mehrfachstreuung stattfindet, ist diese Auswertung nur sehr schwierig zu vollbringen und nicht immer exakt möglich. Deswegen ist die Auswertung des NEXAFS-Bereichs hauptsächlich als Fingerprinting-Methode in Gebrauch.

Der eingangs erwähnte **Vorkantenbereich** kommt durch die Anregung der Rumpfelektronen in angeregte, aber noch immer gebundene, Zustände zustande. Deshalb gelten hierfür die Auswahlregeln der klassischen Atomspektroskopie.

3.4.2 Röntgenfluoreszenz

Bei der Röntgenfluoreszenz wird die emittierte Strahlung detektiert, die entsteht, wenn ein Elektron aus einer höher liegenden Schale in das durch das Ausschlagen des Photoelektrons entstandene „Loch“ hinab fällt.

Die Energie der detektierten Photonen entsprechen genau der Energiedifferenz der Schale, aus der das Primärelektron ausgeschlagen wurde, und der Schale, aus der das auffüllende Elektron hinunter gefallen ist.

Traditionell werden diese Übergänge nach der Siegbahn-Notation benannt, wobei zunächst die Schale des Primärelektrons mit dem jeweiligen Großbuchstaben

3 Elektronische Anregungen

(K,L,M,...) gekennzeichnet wird. Im nächsten Buchstaben wird dann angegeben, um wie viel höher die Schale des auffüllenden Elektrons war, wobei hierfür griechische Buchstaben verwendet werden.

Wird das Primärelektron also aus der K-Schale ausgeschlagen und das Loch durch ein Elektron aus der L-Schale aufgefüllt wird, so wird dieser Übergang als $K\alpha$ bezeichnet.

Da die Siegbahn-Nomenklatur nicht immer logisch ist, hat die IUPAC eine systematische Nomenklatur entwickelt. Hierbei werden einfach beide Schalen (wieder in der Reihenfolge Primärelektron, auffüllendes Elektron) mit ihrem Buchstaben und ggf. dem dazugehörigen Index gekennzeichnet und mit einem Bindestrich verbunden.

Vorheriges Beispiel könnte nach IUPAC also als $K-L_3$ bezeichnet werden.

Da es sich bei der Röntgenfluoreszenz um Übergänge innerhalb eines Atoms handelt, ist es nicht weiter verwunderlich, dass hier die gleichen Auswahlregeln, wie bei der normalen Atomspektroskopie gelten. Das bedeutet, es gilt $\Delta l = \pm 1$ und somit $\Delta j = 0, \pm 1$ (folgt aus der Drehimpulserhaltung).

Die Übergangsenergien sind im Grunde durch die selbe Gleichung gegeben, wie sie auch bei Mehrelektronenatomen verwendet wird. Sie wird aus der Gleichung für wasserstoffähnliche Atome (siehe Gleichung (3.8)) hergeleitet, wobei die Kernladung z durch die Abschirmung a zu einer effektiven Größe reduziert wird.

a ist dabei für verschiedene Übergänge unterschiedlich.

$$\tilde{\nu} = R_H (z - a)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.15)$$

In diesem Zusammenhang wird bei Gleichung (3.15) vom sogenannten **Moseley'schen Gesetz** gesprochen.

Tabelle 3.3: Konkrete Werte für Gleichung (3.15) für verschiedene Übergänge.

Übergang	n_1	n_2	a
$K\alpha$	1	2	≈ 1
$L\alpha$	2	3	$\approx 7,4$

Da bei der Röntgenfluoreszenz nur Rumpfelektronen beteiligt sind, ist sie so praktisch unsensibel gegenüber der chemischen Umgebung des spektroskopierten Atoms. Deshalb liegt ihre größte Anwendung in der Elementaranalyse. Hier wird ausgenutzt, dass es sich um eine elementspezifische Methode handelt und eben invariant gegenüber der chemischen Umgebung ist, sodass die Elementpeaks immer bei den selben Energien auftauchen.

3.4.3 Augerspektroskopie

Bei der Augerspektroskopie wird das sogenannte Auger-Elektron spektroskopiert. Dieses wird durch den Auger-Effekt ausgeschlagen. Hierbei wird ebenfalls ein Primärelektron ausgeschlagen und das hierdurch entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einem höher liegenden Niveau aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird nun aber nicht wie bei der Röntgenfluoreszenz in Form von Strahlung emittiert, sondern dazu verwendet, ein ggf. noch höher liegendes, zweites Elektron auszuschlagen. Die Energie, die nicht zur Überwindung der Bindungsenergie aufgewendet werden muss, ist dann in Form von kinetischer Energie im Auger-Elektron gespeichert.

Hierbei kann folgende Energiebilanz aufgestellt werden:

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{Loch}} - E_S) - E_B \quad (3.16)$$

Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie des Auger-Elektrons, E_{Loch} die Bindungsenergie des ausgeschlagenen Elektrons, E_S die Bindungsenergie des Elektrons, welches das durch das Primärelektron entstandene Loch auffüllt und E_B ist die Bindungsenergie des Auger-Elektrons.

Bei der Nomenklatur für Auger-Spektroskopie handelt es sich um eine einfache Erweiterung der IUPAC-Nomenklatur für die Röntgenfluoreszenz, indem nun einfach 3 Schalen nacheinander angegeben werden, wobei die Dritte die Schale des Auger-Elektrons ist. Beispielhaft könnte es also einen $KL_I L_{II}$ geben.

Für das Auger-Elektron gibt es keine weitere Auswahlregel, da nach der Ionisierung kein weiteres Photon mehr an dem Prozess beteiligt ist und somit auch keine weitere Drehimpulserhaltung berücksichtigt werden muss.

Da Auger-Elektronen aus den äußeren Schalen stammen (ggf. sogar aus der Valenzschale), ist diese Form der Spektroskopie empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung des spektroskopierten Atoms.

3 Elektronische Anregungen

Darüber hinaus handelt es sich um eine reine Oberflächenspektroskopie, da Elektronen im Gegensatz zu Photonen mit Materie wechselwirken und somit nicht sehr tief in Materie eindringen können (bzw. in diesem Fall nicht sehr weit aus dem Inneren von Materie heraus kommen können). Im Normalfall dringen Elektronen nicht weiter als 2 nm tief in Materie ein. Das bedeutet, dass mittels Auger-Spektroskopie auch nur die äußeren 2 nm von Materie spektroskopiert werden kann.

In der Praxis wird Auger-Spektroskopie meist mit speziellen Elektronenmikroskopen durchgeführt, wobei die Primärionisierung nicht mittels Röntgenstrahlung, sondern mittels beschleunigter Elektronen erzielt wird.

XRF vs. Auger

Es kann eine sogenannte Röntgenfluoreszenzquantenausbeute η definiert werden:

$$\eta = \frac{\text{Zahl der XRF-Photonen}}{\text{Zahl der primär-ionisierten Atome}} = f(z)$$

Es zeigt sich, dass dies eine von der Kernladungszahl z abhängige Größe ist. Das bedeutet, dass für leichte Atome der Auger-Effekt und für schwere Atome die Röntgenfluoreszenz überwiegt.

3.4.4 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie werden die durch die Röntgenstrahlung ausgeschlagenen Primärelektronen (Photoelektronen) detektiert und anhand ihrer kinetischen Energie Rückschlüsse gezogen.

Generell wird dabei unterschieden, ob die zur Ionisierung verwendete Strahlung im UV-Bereich (UV-PES - **UPS**), wobei Valenzelektronen ausgeschlagen werden, oder aber im Röntgenbereich liegt (Röntgen-PES **XPS**), wobei Rumpfelektronen ausgeschlagen werden.

Um die Ergebnisse interpretieren zu können, muss eine Energiebilanz aufgestellt werden:

$$h\nu = E_I + \underbrace{\frac{1}{2}m_e v_e^2}_{E_{\text{kin.}}}$$

E_I ist dabei die Ionisierungsenergie des Photoelektrons und E_{kin} die kinetische Energie, die es nach dem Ausschlagen besitzt. Nach dem **Koopmans' Theorem** ist die Ionisierungsenergie direkt proportional zu der Orbitalenergie des Orbitals, aus dem das Photoelektron stammt ($E_{I,i} = -\varepsilon_i$). Da jedoch das Molekülion in aller Regel einen leicht anderen Bindungsabstand aufweist, wird es sich gemäß dem Franck-Condon-Prinzip direkt nach der Ionisierung in einem angeregten Zustand befinden. Die Differenz zwischen diesem angeregten Zustand und dem Grundzustand des Molekülions, wird im Koopman's Theorem vernachlässigt (Zusätzlich kommen noch einige relativistische Effekte und Elektronenkorrelationen hinzu, die ebenfalls vernachlässigt werden.).

Wird diese Näherung jedoch in Kauf genommen, stellt die Photoelektronenspektroskopie eine einzigartige Methode dar, die berechneten, absoluten Orbitalenergien auch experimentell zu verifizieren.

Chemische Verschiebung

Der Tatsache geschuldet, dass die Photoelektronenspektroskopie deutlich empfindlicher, als die Röntgenfluoreszenz ist, lassen sich hier Einflüsse der chemischen Umgebung des spektroskopierten Atoms erkennen (auch bei Rumpfelektronen).

Somit kann eine chemische Verschiebung ΔE_{nl} definiert werden:

$$\Delta E_{nl} = \underbrace{\left[E_{nl}^{M^+} - E_{nl}^M \right]}_{E_{I,\text{Molekül}}} - \underbrace{\left[E_{nl}^{A^+} - E_{nl}^A \right]}_{E_{I,\text{Atom}}} \quad (3.17)$$

In Gleichung (3.17) wird die Ionisierungsenergie des freien Atoms als Referenz der chemischen Verschiebung verwendet. Da die Photoelektronenspektroskopie wie die Röntgenfluoreszenz atomspezifisch ist, muss hierfür natürlich immer die Ionisierungsenergie des zu spektroskopierenden Elementes verwendet werden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

In der XPS werden Peaks nach den Orbitalen benannt, aus dem das entsprechende Photoelektron stammt. Durch Spin-Bahn-Kopplung spalten aber beispielsweise p-

3 Elektronische Anregungen

Orbitale in $p_{\frac{1}{2}}$ und $p_{\frac{3}{2}}$ auf (Analoges gilt für höhere Orbitale), sodass p-Orbitale in zwei Peaks resultieren. Aus dem Abstand der Peaks im Spektrum können Rückschlüsse auf die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung gezogen werden.

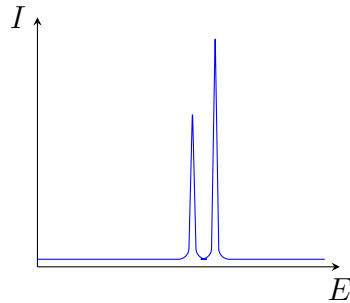


Abbildung 3.26: Beispielhaftes XPS-Spektrum, in dem die Aufspaltung der p-Orbitale zu erkennen ist. Der linke Peak ist einem $p_{\frac{1}{2}}$ und der Rechte einem $p_{\frac{3}{2}}$ zuzuordnen.

Genau wie bei der Auger-Spektroskopie handelt es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine reine Oberflächenspektroskopie, da auch hier die ausgeschlagenen Elektronen nicht sehr weit durch Materie wandern können, sodass Elektronen, die im Innern der Materie ausgeschlagen werden, das Äußere nicht erreichen werden.

Allerdings ist die Tiefenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie durch die Veränderung der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung einstellbar, sodass eine Profilerstellung des Materials möglich ist.

Anwendung findet die XPS oft in der Verfolgung von Schichtwachstum in Echtzeit oder aber zeitaufgelösten „operando“ Messungen in der heterogenen Katalyse.

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie - UPS

In der UPS wird energieärmere Strahlung (UV-Strahlung), als in der XPS, verwendet, sodass keine Rumpfelektronen mehr spektroskopiert werden. Stattdessen erfolgt in der UPS ein Ausschlagen der Valenzelektronen. Diese befinden sich in Molekülen in Molekülorbitalen, sodass in der UPS eine Ionisierung aus den Molekülorbitalen erfolgt.

Dementsprechend eignet sich diese Methode, um Aufschluss über die energetische Lage der Molekülorbitale zu gewinnen.

Analog zur elektronischen Absorptionsspektroskopie, erfolgt die Ionisierung gemäß dem Franck-Condon-Prinzip vertikal, sodass auch in der UPS Schwingungsprogressionen möglich sind. Der „0-0-Übergang“ wird dabei als **adiabatische Ionisierungsenergie** bezeichnet. Ebenso wie bei der Absorptionsspektroskopie, entsprechen die Abstände innerhalb der Schwingungsprogression den Abständen der Schwingungsniveaus im angeregten (hier: ionisierten) Zustand.

Durch Vergleich der Schwingungswellenzahl im angeregten mit denen im Grundzustand, kann in Erfahrung gebracht werden, ob das Ion stabiler oder weniger stabil, als das Molekül ist.

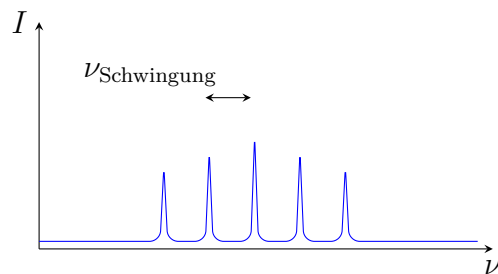


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung eines UPS-Spektrums mit Schwingungsprogression.

Wichtig zu beachten ist, dass in der UPS jedes besetzte, nicht-entartete Molekülorbital einen eigenen Peak (ggf. mit Schwingungsprogression) im Spektrum liefert. Diese Anzahl ist dabei nicht abhängig davon der Anzahl äquivalenter Bindungen. Ein gutes Beispiel hierfür ist Methan, welches zwar vier komplett äquivalente Bindungen aufweist, aber im UPS-Spektrum zwei Peaks liefert.

3.4.5 Experimentelle Aspekte

In der Röntgenspektroskopie wird in einem Energiebereich von 1 – 100 keV spektroskopiert, was einem Wellenlängenbereich von 0,1 – 10 Å entspricht.

Zur Erzeugung dieser Strahlung werden in aller Regel beschleunigte Elektronen verwendet, die aus einer Heizkathode durch thermische Energie ausgelöst werden

3 Elektronische Anregungen

und dann durch eine Hochspannung ($U \approx 50 \text{ kV}$) zur Anode hin beschleunigt werden. Durch die positiven Atomrümpfe in der Anode, werden die Elektronen in ihrer Flugbahn abgelenkt. Da es sich bei Elektronen um geladene Teilchen handelt, bewirkt die zur Richtungsänderung notwendige Beschleunigung die Emission von elektromagnetischer Strahlung. Die auf diese Weise erzeugte Strahlung wird auch als **Bremsstrahlung** bezeichnet.

Die maximale Frequenz wird erzielt, wenn die gesamte, kinetische Energie der Elektronen $E = eU$ in Strahlung umgewandelt wird. Somit gilt

$$\nu_{\max} = \frac{eU}{h}$$

Neben der Bremsstrahlung sind die beschleunigten Elektronen ihrerseits in der Lage Rumpfelektronen in der Anode auszuschlagen, was dann über Röntgenfluoreszenz zur Emission diskreter Strahlungsbanden im Röntgenbereich führt.

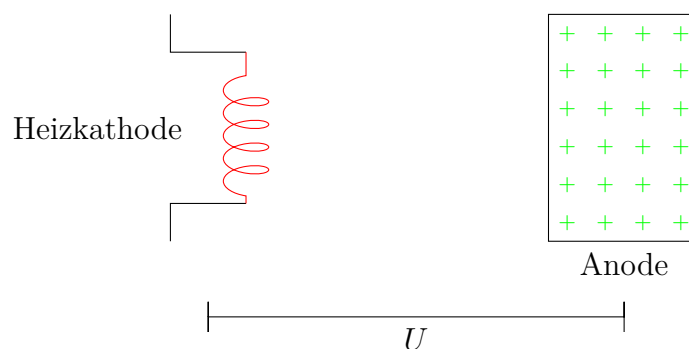


Abbildung 3.28: Schematischer Aufbau zur Erzeugung von Röntgenstrahlung.

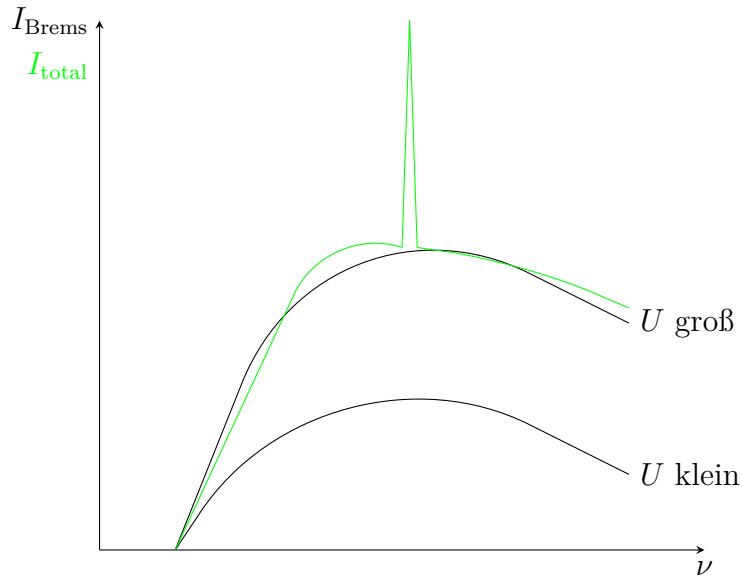


Abbildung 3.29: Beispielhaftes Emissionsspektrum bei der Röntgenerzeugung.

Wenn besonders hoch beschleunigte Elektronen benötigt werden, so kann ein sogenanntes **Synchrotron** verwendet werden, das Elektronen extrem stark beschleunigen kann.

Da bei der Erzeugung der Röntgenstrahlung 99% der aufgewendeten Energie in Wärme umgesetzt wird, müssen entsprechende Apparaturen stets ausreichend gekühlt werden, um nicht zu heiß zu werden.

Monochromatoren

Nach der Erzeugung muss die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden, wofür spezielle Kristalle verwendet werden, deren Gitterkonstanten gerade so sind, dass die gewünschte Wellenlänge herausgefiltert werden kann. Grundlage hierfür ist die Reflexion der Röntgenstrahlen an Atomrümpfen, wofür das Braggsche Gesetz gilt, welches für eine konstruktive Interferenz der reflektierten Strahlen folgende Bedingung aufstellt:

$$n\lambda = \sin(\Theta) \cdot 2d \quad (3.18)$$

Θ ist dabei der Winkel zwischen Röntgenstrahl und dem Kristall und d ist der Abstand zweier Schichten im Kristall.

Detektoren

Der wahrscheinlich einfachste Detektor für Röntgenstrahlung ist ein sogenannter **Ionisierungsdetektor**, bei dem ein Gas zwischen zwei Kondensatorplatten gehalten wird. Trifft nun hochenergetische Röntgenstrahlung auf das Gas, werden die einzelnen Gasmoleküle ionisiert. Die dadurch entstehenden Ionen bewegen sich im elektrischen Feld und führen so zu einem elektrischen Strom, der dann detektiert werden kann. Diese Art der Detektion ist allerdings nicht wellenlängenempfindlich.

Ein weiterer Detektortyp, ist der sogenannte **Szintillationsdetektor**, die die Szintillation eines Materials (oft: Tl:NaI) verwenden. Szintillation beschreibt das Entstehen von Photonen im sichtbaren Bereich, durch Einwirken von energiereicheren Photonen oder geladenen Teilchen. Das bedeutet, dass die Röntgenphotonen einen Übergang in dem verwendeten Material anregen, dessen Deaktivierung Photonen im sichtbaren Bereich emittiert. Diese können dann mit Hilfe herkömmlicher Methoden (Photomultiplier) detektiert werden. Auch bei diesem Detektor handelt es sich um eine wellenlängenunempfindliche Methode.

Als Dritte Variante kann die Röntgenfluoreszenz als Detektionsmethode verwendet werden. Dies kann entweder energie- oder wellenlängendispersiv durchgeführt werden.

Bei der energiedispersiven Detektion werden typischerweise Halbleitermaterialien (z.B. Si(Li)) verwendet, in denen die Röntgenphotonen Elektron-Loch-Paare erzeugen, was wiederum ein elektrisches Feld erzeugt. Dies ist proportional zur Energie der einfallenden Photonen.

Zur wellenlängendispersiven Detektion wird wieder ein Kristall als Monochromator der durch die Röntgenfluoreszenz entstehenden Strahlung verwendet, sodass immer nur eine Wellenlänge detektiert wird. Dies ist zwar deutlich langsamer, als die energiedispersive Variante, bietet dafür aber eine um den Faktor 10 bessere Auflösung.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

4.1 NMR

4.1.1 Grundlagen

Genau wie Elektronen einen Eigendrehimpuls (Spin) aufweisen, besitzen auch Atomkerne einen solchen Spin. Er wird als **Kernspin** I bezeichnet. Im Gegensatz zu Elektronen ist er aber nicht auf den Wert $I = \frac{1}{2}$ beschränkt, sondern kann beliebige Vielfache (auch 0) davon annehmen¹.

Die Bestimmung des konkreten Wertes von \vec{I} für ein gegebenes Atom, ist relativ aufwendig, aber mit Hilfe einiger Faustregeln, lassen sich schon relativ einfach ein paar wichtige Aussagen über den Kernspin treffen. Hierfür muss jeweils die Anzahl der Neutronen n und Protonen p betrachtet werden:

- n und p gerade - $I = 0$ (Bsp.: ^{12}C , ^{16}O)
- n und p ungerade - $I =$ halbzahlig (Bsp.: ^{14}N)
- $n + p$ ungerade - $I =$ ganzzahlig (Bsp.: ^1H)

Analog zum Spin wird auch der Kernspin durch eine Quantenzahl I beschrieben, wobei

$$\|\vec{I}\| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

gilt. Die z -Komponente I_z des Kernspins wird durch die Quantenzahl m_I beschrieben, für die gilt $m_I \in \{-I, -I+1, \dots, +I\}$.

$$I_z = m_I \hbar$$

¹Grund hierfür ist, dass der Atomkern im Gegensatz zu Elektronen kein Elementarteilchen ist.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Mit dem Kernspin ist ein **magnetisches Moment** $\vec{\mu}$ verbunden, das proportional zu \vec{I} ist. Die Proportionalitätskonstante γ wird dabei als **gyromagnetisches Verhältnis** bezeichnet und ist charakteristisch für einzelne Kerne.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (4.1)$$

Typischerweise gilt $\gamma > 0$.

Die z -Komponente des magnetischen Moments μ_z ist demnach gegeben als

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma m_I \hbar \quad (4.2)$$

In einem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 sind verschiedene Ausrichtungen von $\vec{\mu}$ relativ zum Magnetfeld energetisch unterschiedlich, da es nun eine potentielle Energie zu beachten gibt:

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Wird die z -Achse parallel zu \vec{B}_0 gewählt, so gilt

$$E_{\text{pot}} = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad (4.3)$$

Wie in Gleichung (4.3) zu erkennen ist, führt die Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds zur Aufhebung der Entartung (einer Aufspaltung) der verschiedenen m_I -Werte. Dies wird als **Zeemann-Effekt** bezeichnet.

Neben den typischen Drehimpulsoperatoren lassen sich für den Kernspin die Leiteroperatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- definieren:

$$\hat{I}_+ |I, m_I\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} \cdot |I, m_I+1\rangle \quad (4.4)$$

$$\hat{I}_- |I, m_I\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I-1)} \cdot |I, m_I-1\rangle \quad (4.5)$$

Mit Hilfe der Leiteroperatoren, kann also zur nächst höheren oder niedrigeren m_I -Quantenzahl „navigiert“ werden².

Aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ lässt sich durch Einsetzen von $E = -\gamma B_0 m_I \hbar$ durch einen Koeffizientenvergleich der Hamiltonoperator für das Anlegen eines äußeren Magnetfelds ermitteln:

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{I}_z$$

²Für die Grenzfälle $m_I = I$, bzw. $m_I = -I$ wird die Diskriminante des Vorfaktors jeweils Null, sodass mit Hilfe der Leiteroperatoren niemals über die Grenzen des Wertebereichs von m_I hinaus „navigiert“ werden kann.

Ein weiterer, sehr wichtiger Effekt, der beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds auftritt, ist die Präzession. Hierbei handelt es sich um eine durch ein Drehmoment $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ erzeugte Drehbewegung von $\vec{\mu}$ um \vec{B} (analog zum klassischen Beispiel eines präzedierenden Kreisels).

Die Frequenz, mit der das magnetische Moment um die Achse des Magnetfelds präzediert, wird als **Lamor-Frequenz** ν_L bezeichnet und ist gegeben als

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.6)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich etwas später auch verstehen, dass NMR-Spektroskopie im Bereich von Radiowellen ($\nu = 100 \text{ MHz} - 1 \text{ GHz}$) statt findet.

Durch die Präzession von $\vec{\mu}$ entsteht für einen statischen Betrachter der Eindruck eines oszillierenden Dipolmoments, was (wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrfach erwähnt wurde) die Voraussetzung für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ist.

Magnetische Resonanz

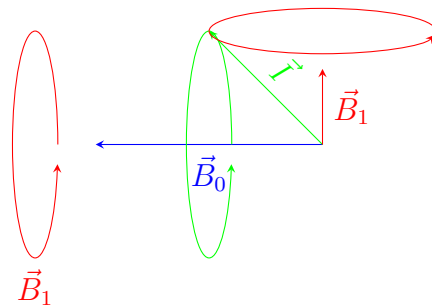


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Zustandekommens der magnetischen Resonanz.

Wird neben dem statischen Magnetfeld B_0 noch ein zirkular polarisiertes Magnetfeld B_1 senkrecht zu B_0 angelegt, so „spürt“ der Kernspin auch dieses zweite Magnetfeld. Weist B_1 nun genau die Lamor-Frequenz auf, so ist seine Ausrichtung relativ zum präzedierenden Kernspin stets konstant, sodass der Kernspin stets ein zweites Magnetfeld $B_1 \perp B_0$ spürt. Dies führt zu einer weiteren Präzessionsbewegung senkrecht zur Ersten.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Das bedeutet, dass der Kernspin nach wie vor um B_0 präzediert, aber gleichzeitig auch um B_1 und somit in der klassischen Betrachtung zwei Kreisbewegungen gleichzeitig vollzieht. Quantenmechanisch ist aber bekannt, dass der Kernspin nur diskrete Ausrichtungen annehmen kann. Das bedeutet, dass er keine kontinuierliche Kreisbewegung vollführen kann, sondern zwischen verschiedenen Ausrichtungen hin und her klappt.

Durch die Präzession um B_1 wird der Kernspin während der „Kreisbewegung“ die verschiedenen m_I durchlaufen, sodass er zwischenzeitlich auch energetisch unvorteilhaftere Positionen einnimmt (also z.B. auch antiparallele Stellungen relativ zu B_0 einnimmt).

Wird diese zusätzliche Präzession erreicht, so wird von **magnetischer Resonanz** gesprochen. Da hierbei die m_I -Quantenzahlen verändert werden, sollte es nicht weiter verwunderlich sein, dass diese magnetische Resonanz quantenmechanisch über die Leiteroperatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- beschrieben werden.

Auswahlregeln

Die spezielle Auswahlregel für die NMR-Spektroskopie ist das Vorhandensein eines Kernspins. Das bedeutet, es muss $I \neq 0$ gelten, da ohne Kernspin auch keine Präzession und somit kein oszillierendes Dipolmoment auftreten kann.

Darüber hinaus muss die **Resonanzbedingung** eingehalten werden:

$$h\nu = \gamma\hbar B_0 \quad (4.7)$$

Die spezielle Auswahlregel kann sich über das klassische Bild einer Kreisbewegung erklärt werden: Es muss $\Delta m_I = \pm 1$ gelten, da die Änderung der m_I -Quantenzahl durch eine zusätzliche „Kreisbewegung“ zustande kommt. Um diese Kreisbewegung so kontinuierlich, wie quantenmechanisch möglich zu beschreiben, müssen sich die m_I jedes Mal nur um eine Einheit ändern. Physikalisch stammt diese Auswahlregel (wie so oft) aus der Drehimpulserhaltung.

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten m_I -Niveaus beträgt stets

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (4.8)$$

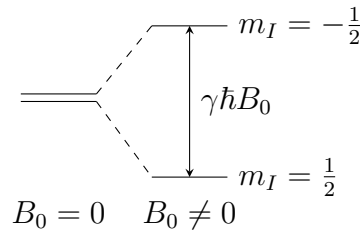


Abbildung 4.2: Aufspaltung eines Niveaus mit $I = \frac{1}{2}$ in einem Magnetfeld.

Die Intensität der gemessenen Linien im Spektrum ist für ein System mit $I = \frac{1}{2}$ proportional zum Besetzungsunterschied $N_\alpha - N_\beta$, welche ihrerseits wieder durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Diese Exponentialfunktion kann als Taylor-Reihe genähert werden:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} = \frac{N_\alpha}{N_\alpha} - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$$

Daraus folgt

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha} = \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$$

Da der energetische Unterschied zwischen den einzelnen Niveaus sehr gering ist, ist anzunehmen, dass $N_\alpha \approx \frac{N}{2}$ ist, wobei $N = N_\alpha + N_\beta$. Somit ergibt sich

$$N_\alpha - N_\beta \approx \frac{N \gamma \hbar B_0}{2 k_B T}$$

Das bedeutet, dass der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Niveaus selbst bei sehr starken Magnetfeldern noch relativ klein und die NMR somit eine relativ unempfindliche Methode ist.

Abschirmung und chemische Verschiebung

Durch das äußere Magnetfeld werden in der Elektronenhülle eines Elements Kreisströme induziert, die ihrerseits wieder ein Magnetfeld erzeugen, welches gemäß der Lenzschen Regel dem angelegten Magnetfeld B_0 entgegen wirkt. Dieses Phänomen wird **Abschirmung** genannt.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Somit spürt ein Kern nicht direkt B_0 , sondern ein lokales Magnetfeld B_{loc} , welches gegeben ist als

$$B_{\text{loc}} = B_0(1 - \sigma) \quad (4.9)$$

σ wird dabei als **Abschirmungskonstante** bezeichnet und ist abhängig von der Kernsorte (der Elektronendichte um den Kern, in der Kreisströme induziert werden können), sowie der chemischen Umgebung des spektroskopierten Kerns.

Das bedeutet, dass die Lamor-Frequenz eigentlich gegeben ist als

$$\nu_L = \frac{\gamma B_{\text{loc}}}{2\pi} = (1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.10)$$

Je nach Abschirmung besitzen Kerne also eine unterschiedliche Lamor-Frequenz, sodass solch unterschiedliche Kerne im Spektrum voneinander unterschieden werden können.

Wie in Gleichung (4.10) zu erkennen ist, ist die Lamor-Frequenz vom angelegten Magnetfeld und somit vom verwendeten Spektrometer abhängig. Um Spektren verschiedener Spektrometer miteinander vergleichen zu können, wird eine neue Größe - die **chemische Verschiebung** δ - eingeführt:

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_L^{\text{Ref}}}{\nu_L^{\text{Ref}}} \quad (4.11)$$

ν_L ist dabei die gemessene Lamor-Frequenz eines spektroskopierten Kerns und ν_L^{Ref} die einer Referenzprobe im selben Spektrometer (identische Bedingungen). Durch das Normieren auf die Frequenz der Referenz kürzt sich das verwendete Magnetfeld aus Gleichung (4.10) heraus, sodass die chemische Verschiebung unabhängig vom verwendeten Magnetfeld ist. Die Referenz für Protonenspektren ist das Tetramethylsilan, welchem dementsprechend $\delta = 0$ zugeordnet wird.

Da die chemische Verschiebung extrem kleine Werte liefert, wird sie stets in ppm angegeben.

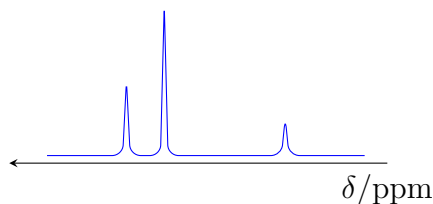


Abbildung 4.3: Beispielhaftes NMR-Spektrum. Aus historischen Gründen ist die x -Achse umgekehrt.

Beiträge zur Abschirmung

Die Abschirmung also solche setzt sich aus 3 wesentlichen Teilen zusammen: Einem lokalen Anteil σ_{loc} (verursacht durch die kerneigenen Elektronen), einem „Molekülanteil“ σ_{Mol} (verursacht durch die restlichen Elektronen im Molekül) und einem dem Lösemittel zuzuschreibenden Anteil σ_{LM} (Wechselwirkung mit den Lösemittelmolekülen).

$$\sigma = \sigma_{\text{loc}} + \sigma_{\text{Mol}} + \sigma_{\text{LM}} \quad (4.12)$$

Lokaler Beitrag Dieser setzt sich seinerseits wieder aus zwei Teilen zusammen: Einem „Paramagnetischen“ und einem „Diamagnetischen“. Bei Letzterem handelt es sich um die in den besetzten Orbitalen (der Elektronenhülle) erzeugtem Kreisströme, die das äußere Magnetfeld schwächen (Lenzsche Regel).

Der paramagnetische Anteil hingegen verstärkt das äußere Magnetfeld, was zu einer „Entschirmung“ des Kerns führt. Am Besten beschrieben werden kann dieses Phänomen durch Kreisströme, die auch durch die unbesetzten, antibindenden Orbitale verlaufen. Beim Wechsel eines Elektrons vom HOMO ins LUMO und wieder zurück kann sich eine „Kreisbewegung“ vorgestellt werden. Da das Elektron dabei aber in das LUMO angehoben werden muss, muss eine Energiebarriere ΔE (die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO) überwunden werden. Demnach sollte es nicht überraschend sein, dass der die Intensität des paramagnetischen Anteils umgekehrt proportional zu dieser Energiebarriere ist. Für Moleküle mit sehr kleinem HOMO-LUMO-Abstand dominiert deswegen der paramagnetische Effekt, wohingegen im umgekehrten Fall der diamagnetische Effekt überwiegt.

Hiermit lässt sich erklären, warum die chemische Verschiebung eines ^{13}C -Kerns im Methan größer ist, als im Lithiummethan (höhere Elektronendichte am Kohlenstoffkern), wohingegen die Verschiebung eines ^{13}C -Kerns in Benzol geringer ausfällt. als im Lithiumbenzol³.

Molekularer Beitrag Dieser Anteil ergibt sich daraus, dass im Magnetfeld auch an anderen Stellen im Molekül Kreisströme induziert werden, deren Magnetfelder nun ebenfalls mit dem dem aktuell betrachteten Kern wechselwirken. Dieser Effekt ist logischerweise von der Orientierung des Moleküls abhängig und würde

³Der HOMO-LUMO-Abstand im Methan ist relativ hoch, wobei er für das Benzol sehr klein ausfällt.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

ich im Schnitt zu Null mitteln, wenn der induzierte Kreisstrom von der Orientierung des Moleküls unabhängig wäre. Da dem aber nicht so ist, resultiert auch im Mittel ein messbarer Effekt. Dieser Effekt ist natürlich davon abhängig, wie weit der betrachtete Kern von den anderen Kernen entfernt ist, in denen Kreisströme induziert werden. Genauer gesagt, ist der molekulare Beitrag proportional zu r^{-3} . Insgesamt gilt

$$\sigma_{\text{Mol}} \propto (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(1 - 3 \cos^2(\Theta)) \cdot r^{-3}$$

Dabei ist χ die magnetische Suszeptibilität (in der jeweiligen Richtung) und Θ beschreibt die Orientierung des Moleküls.

Nomenklatur von Spektrometern

NMR-Spektrometer werden nach der absoluten Lamor-Frequenz benannt, die Protonen des Standards in dem Magnetfeld des jeweiligen Spektrometers erfahren, benannt.

Das bedeutet, dass in einem 200 MHz-Spektrometer die Protonen im Tetramethylsilan eine Lamor-Frequenz von $\nu_L = 200$ MHz aufweisen.

4.1.2 Spin-Spin-Kopplung

Werden zwei Kerne A und X mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen betrachtet, für die beide in diesem Beispiel $I = \frac{1}{2}$ gelten soll, so ergeben sich daraus vier mögliche Zustände: $\alpha_A\alpha_X$, $\alpha_A\beta_X$, $\beta_A\alpha_X$ und $\beta_A\beta_X$.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.3) (und unter Berücksichtigung der Abschirmung, bzw. des lokalen Magnetfelds) weist dieses System (ohne Kopplung) folgende Energiezustände auf:

$$E = -\gamma_A\hbar(1 - \sigma)B_0m_{I,A} - \gamma_X\hbar(1 - \sigma)B_0m_{I,X}$$

Das bedeutet, dass bei der Spektroskopie dieses Systems zwei Energiedifferenzen gemessen werden können (beim Spektroskopieren greift entweder $\Delta m_{I,a} = \pm 1$ oder $\Delta m_{I,X} = \pm 1$): Entweder $\Delta E = \gamma_A\hbar(1 - \sigma)B_0$ oder $\Delta E = \gamma_X\hbar(1 - \sigma)B_0$. Das bedeutet, dass im Spektrum zwei Peaks zu erwarten sind.

Tatsächlich stellt sich jedoch heraus, dass die beiden Kerne miteinander koppeln, was einen zusätzlichen Energiebeitrag $E_{\text{Kopplung}} = hJm_{I,A}m_{I,X}$ liefert, der in der Energie der einzelnen Zustände mit berücksichtigt werden muss. J ist dabei ein Skalar, welches die Stärke der Kopplung beschreibt. Deshalb wird J auch **skalare Kopplungskonstante** genannt ($[J] = \text{Hz}$). Diese skalare (richtungsunabhängige) Beschreibung der Kopplung ist in nicht kondensierten Phasen (Gase, Flüssigkeiten) ausreichend. Im Festkörper, muss stattdessen ein Tensor höherer Stufe verwendet werden, um die Richtungsabhängigkeit der Kopplung erfassen zu können.

Der gesamte Energieausdruck des Systems lautet somit

$$E = -\gamma_A \hbar (1 - \sigma) B_0 m_{I,A} - \gamma_X \hbar (1 - \sigma) B_0 m_{I,X} + hJm_{I,A}m_{I,X}$$

Der Kopplungsterm sorgt nun dafür, dass die einzelnen Energieniveaus leicht verschoben werden (mal angehoben, mal abgesenkt), sodass nun vier energetisch unterschiedliche Übergänge im Spektrum zu erwarten sind.

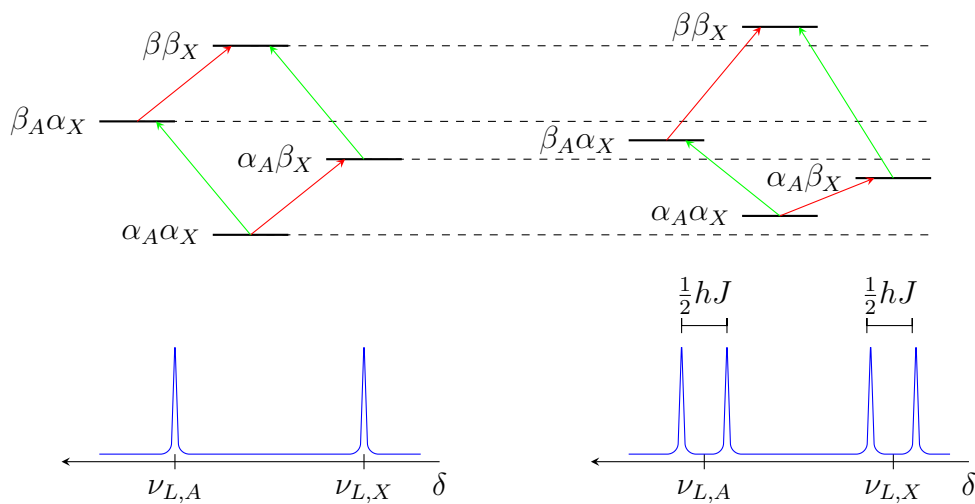


Abbildung 4.4: Energieniveaus und erwartete Spektren ohne (links) und mit Kopplung (rechts).

Wie in Abb. 4.4 erkannt werden kann, führt die Kopplung dazu, dass einzelne Signale in Multipletts aufspalten.

Die Nomenklatur von Kopplungskonstanten ist denkbar einfach:

$${}^n J_{A-X} \quad (4.13)$$

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Dabei ist n die Anzahl an Bindungen, die zwischen den koppelnden Kernen liegen und A und X sind die miteinander koppelnden Kerne. So kann es beispielsweise eine ${}^2J_{\text{H}-{}^1\text{H}}$ geben.

Der konkrete Wert der Kopplungskonstante ist von dem angelegten Magnetfeld unabhängig. Stattdessen hängt die Stärke der Kopplung mit der Elektronendichte an den koppelnden Kernen, der Zahl der Bindungen zwischen den Kernen (je weiter entfernt, desto schwächer die Kopplung), sowie von dem Winkel der Bindungsvektoren ab. Die Kopplungskonstante ist aber für beide koppelnden Kerne stets die selbe, sodass sich die dadurch hervorgerufene Aufspaltung stets zweimal im Spektrum wiederfinden lassen muss.

Da aber in den Spektren nicht die absolute Larmor-Frequenz der Kerne, sondern die chemische Verschiebung aufgetragen wird, haben höhere Magnetfelder trotz selber, absoluter Kopplungsstärke ein unterschiedliches Aussehen. Je höher das verwendete Magnetfeld ist, desto dichter rücken die aufgespaltenen Linien zueinander (desto kleiner wird ihr Abstand in ihrer chemischen Verschiebung). Dies kann einfach über Gleichung (4.11) begründet werden, indem die Kopplung als chemische Verschiebung berechnet wird: $\frac{J-\nu_R}{\nu_R} = \frac{J}{\nu_R} - 1$. Wird nun das Magnetfeld erhöht, so steigt die Resonanzfrequenz der Referenz gemäß Gleichung (4.10) an, wohingegen die Kopplung J konstant bleibt. Somit ist der Abstand zwischen den aufgespaltenen Linien ausgedrückt als chemische Verschiebung auf einmal kleiner.

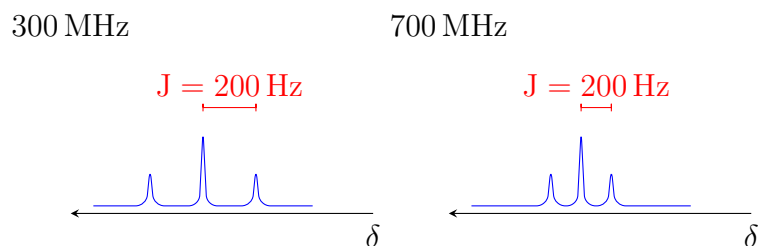


Abbildung 4.5: Aufgespaltene Linien in zwei Spektren, die mit unterschiedlicher Magnetfeldstärke aufgenommen wurden.

Kopplungsmechanismus

Ein möglicher Kopplungsmechanismus ist die sogenannte **dipolare Kopplung**, bei dem das durch das magnetische Moment von Kern A verursachte Magnetfeld auch auf Kern X wirkt. Durch dieses Magnetfeld wechselwirken nun also die Ausrichtungen der beiden Kernspins miteinander. Die Energie dieser dipolaren

Wechselwirkung ist gegeben als

$$V = -\frac{\gamma\hbar\mu_0(1 - 3\cos^2(\Theta))m_I}{4\pi R^3}$$

Θ ist dabei der Winkel zwischen den beiden Kernspins und R der Abstand der Kerne zueinander. Da sich Moleküle in nicht-kondensierten Phasen jedoch sehr schnell drehen, wird dieser Effekt außerhalb von Festkörpern zu Null heraus gemittelt ($\langle(1 - 3\cos^2(\Theta))\rangle = 0$). In der Festkörper-NMR ist diese Kopplung aber extrem wichtig und im Normalfall auch um einiges stärker, als die „normale“ J -Kopplung.

Der im flüssigen (und gasförmigen) Zustand wichtige Kopplungsmechanismus ist der sogenannte **Polarisationskopplungsmechanismus**. Hierbei werden wird die Kopplung über die Bindungselektronen vermittelt. Dieser Mechanismus soll hier am Beispiel einer $^2J_{A-X}$ -Kopplung erklärt werden.

Grundlage dieses Mechanismus ist die sogenannte **Fermi-Kontaktwechselwirkung**, durch die ein Elektronenspin in einem Orbital mit endlicher Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit (s-Orbital) eine bevorzugte Ausrichtung aufgrund des vorhandenen Kernspins erfährt.

Aufgrund des Pauli-Prinzips muss sich das zweite Elektron im Bindungselektronenpaar antiparallel zum Ersten ausrichten, was wiederum zu einer Fermi-Kontaktwechselwirkung mit dem benachbarten Kern führt.

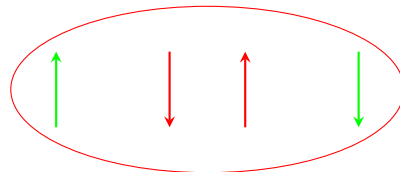


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Polarisationskopplungsmechanismus. Grün sind die Kern- und Rot die Elektronenspins dargestellt. Die rote Ellipse stellt das binde Orbital zwischen den beiden Kernen dar

Auch Kopplungen über mehr als eine Bindung, verlaufen nach dem selben Prinzip. Allerdings muss hier darauf geachtet werden, dass zwei benachbarte Elektronen bevorzugt parallel ausgerichtet sind (Hundsche Regel), sofern dies nicht durch das Pauli-Prinzip verboten ist (wenn sie im selben Orbital sind). Das bedeutet, dass

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

wenn die Elektronen im ersten Orbital $\uparrow\downarrow$ ausgerichtet sind, dann werden die Elektronen im darauffolgenden Orbital $\downarrow\uparrow$ ausgerichtet sein (hierdurch ist das zweite Elektron im ersten und das erste Elektron im zweiten Orbital parallel zueinander ausgerichtet).

Die die Polarisationskopplung nur durch s-Elektronen vermittelt wird, ist es nicht weiter verwunderlich, dass die Kopplungsstärke mit sinkendem s-Charakter eines Orbitals abnimmt: $sp > sp^2 > sp^3$.

4.1.3 Äquivalenz

In der NMR-Spektroskopie ist das Thema der Äquivalenz von Atomkernen von zentraler Bedeutung, da sich hierüber die Anzahl verschiedener Peaks im Spektrum ableitet. Es muss dabei neben der chemischen Äquivalenz (Kerne in der selben, chemischen Umgebung) auch die magnetische Äquivalenz beachtet werden. Magnetische Äquivalenz ist erreicht, wenn die Kerne chemisch äquivalent sind und zudem die selbe Kopplungskonstanten zu anderen Kernen aufweisen.

Soll also die magnetische Äquivalenz von zwei Kernen a und a' heraus gefunden werden, so muss (chemische Äquivalenz vorausgesetzt) die Kopplung zu einem beliebigen, anderen Kern b von beiden Kernen aus gleich sein. Dh. es muss ${}^n J_{a-b} = {}^n J_{a'-b}$ gelten, wobei nicht zwangsläufig gegeben sein muss, dass die Anzahl an Bindungen n , über die die jeweilige Kopplung läuft, gleich ist.

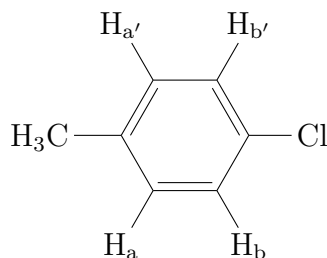


Abbildung 4.7: Strukturformel von p-Chlortoluol.

In der Strukturformel aus Abb. 4.7 ist zu erkennen, dass wohl ${}^3 J_{H_a-H_b} \neq {}^5 J_{H_{a'}-H_b}$ gelten muss und somit die Kerne H_a und $H_{a'}$ magnetisch inäquivalent sein müssen. Dies führt zu einem „Spektrum höherer Ordnung“, das sehr kompliziert in seiner Auswertung ist.

4.1.4 Experimentelle Aspekte

Um die magnetische Resonanz eines bestimmten Kerns einzustellen, könnte nach Gleichung (4.7) entweder die Magnetfeldstärke oder aber die Frequenz der eingestrahnten Radiowellen variiert werden.

In der Praxis ist es aber unmöglich das Magnetfeld durchzustimmen, da für die benötigten, hohen Magnetfelder supraleitende Magnete verwendet werden müssen, deren Magnetfeld fix ist⁴. Da zum Erzeugen der Radiowellen ein elektrischer Schwingkreis verwendet wird, der aus einer Spule und einem Kondensator besteht, deren Eigenschaften (Induktivität und Kapazität) für die erzeugte Wellenfrequenz verantwortlich sind, stellt sich auch das Durchstimmen der Radiowellenfrequenz als unpraktikabel dar.

Stattdessen werden Radiowellenimpulse verwendet, anstatt kontinuierlich Radiowellen einer definierten Frequenz einzustrahlen. Die Fouriertransformation lehrt, dass endliche Impulslängen eine Unschärfe in der Frequenz hervorrufen, sodass bei den Pulslängen von typischerweise ungefähr $10 \mu\text{s}$ ein Frequenzbereich von etwa 10^5 Hz abgedeckt werden kann. Bei einer Spektrometerfrequenz (Lamor-Frequenz der Referenz) von 300 MHz sind das etwa 300 ppm, was für viele Anwendungen (^1H , ^{13}C) ausreichend ist, um das gesamte Spektrum aufzunehmen.

4.1.5 Magnetisierung und Anregung

Klassisch lassen sich NMR-Experimente am Besten beschreiben, indem stets die Gesamtmagnetisierung M der verwendeten Probe (also einer Vielzahl an Molekülen) zu betrachten, anstatt sich mit der Magnetisierung eines einzelnen Spins zu beschäftigen.

Hierzu bietet es sich an ein rotierendes Bezugssystem zu wählen, das der Rotation der Spins, sowie der eingestrahnten elektromagnetischen Strahlung in der magnetischen Resonanz folgt (das Koordinatensystem rotiert also mit der Lamor-Frequenz der betrachteten Spins), sodass in diesem Bezugssystem das Magnetfeld durch die EM-Strahlung B_1 , sowie die Spins „still stehen“. Die Achsen dieses rotierenden Bezugssystems werden mit x' , y' und z' benannt.

⁴Die Spulen supraleitender Magnete werden einmal mit Strom aufgeladen und aufgrund der Supraleitfähigkeit bleibt der Strom in den Spulen (und somit das dadurch erzeugte Magnetfeld) danach konstant.

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

In diesem Bezugssystem kann dann nachvollzogen werden, wie die Gesamtmagnetisierung um das B_1 -Feld ($B_1 \perp B_0$) präzediert, was letztendlich zu einem „Kippen“ der Magnetisierung führt. Je nachdem, wie lange der eingestrahlte Impuls anhält (wie lange B_1 einwirkt), wird ein unterschiedlicher Kippwinkel Θ der Gesamtmagnetisierung erreicht. Dieser ergibt sich zu

$$\Theta = \gamma B_1 \tau_P \quad (4.14)$$

wobei τ_P die Pulslänge ist.

Das bedeutet es ist möglich durch eine definierte Impulslänge, die Gesamtmagnetisierung um 90° zu kippen, sodass sie nun senkrecht zur z -Achse steht. Das bedeutet, dass die Magnetisierung nun in der xy -Ebene präzediert.

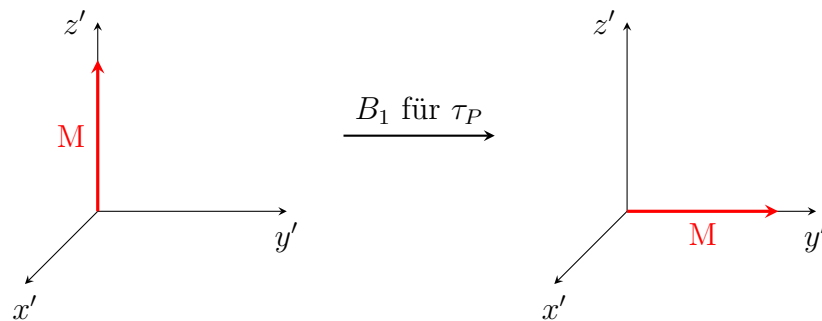


Abbildung 4.8: Auslenkung der Gesamtmagnetisierung in die xy -Ebene, was eine Detektion ermöglicht.

Wie in Abb. 4.8 zu erkennen ist, präzediert die Gesamtmagnetisierung nun in der xy -Ebene (Abb. 4.8 verwendet das rotierende Bezugssystem), sodass in einer Spule, die in ebenjener Ebene platziert und ausgerichtet ist, ein Wechselstrom induziert wird. Eine Fouriertransformation des Stromverlaufs ergibt die Frequenz der Präzession.

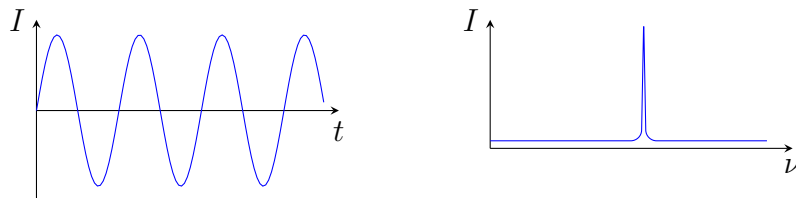


Abbildung 4.9: Ideales, induziertes Detektorsignal (links) und seine Fouriertransformation (rechts).

Freier Induktionszerfall

Im Gleichgewichtszustand ($B_0 > 0$, $B_1 = 0$) zeigt die gesamte Magnetisierung in z -Richtung. Es gilt also $M_0 = M_z$ ($\mu_z > 0$ und $\mu_{xy} = 0$). Durch Einstrahlen des elektromagnetischen Pulses, wird das System aus dem Gleichgewicht in die xy -Ebene ausgelenkt. Unmittelbar nach dem 90° -Puls (Ein Puls, der das System um 90° verkippt hat), gilt also $M_z = 0$. Für M_y gilt hingegen

$$M_y(t) = M_y(0) \cos(2\pi\nu_L t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad (4.15)$$

Diese Gleichung trägt der Tatsache Folge, dass die Magnetisierung in der Ebene mit der Larmor-Frequenz ν_L präzediert. Außerdem enthält sie einen Exponentialterm, der die Rückkehr in die Gleichgewichtsmagnetisierung beschreibt, wobei T die Zerfallszeit ist. Das bedeutet also, dass das System sobald es ausgelenkt wurde, beginnt sich wieder in Richtung des Gleichgewichtszustands zu verschieben, sodass die Magnetisierung in der xy -Ebene kontinuierlich schwächer wird.

Ein so abklingendes Signal hat in der Fouriertransformation eine endliche Linienbreite zur Folge.

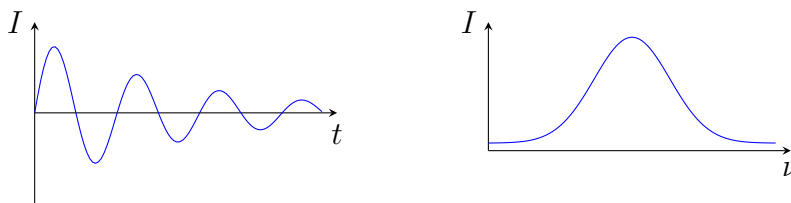


Abbildung 4.10: Realistischeres, induziertes Detektorsignal und seine Fouriertransformation.

Das auf diese Weise detektierte Signal wird als **freier Induktionszerfall** (FID) bezeichnet. Durch eine Fouriertransformation des FIDs kann wieder das Frequenzspektrum erhalten werden, wobei die Abklingrate des FIDs direkt mit der Linienbreite im Frequenzspektrum zusammen hängt.

Das Abklingen des FIDs wird auch als **Relaxation** bezeichnet. Es existieren zwei Relaxationsprozesse, die beide gleichzeitig statt finden. Zum Einen kehrt das System langsam wieder in den Gleichgewichtszustand zurück, wobei sich die Magnetisierung wieder in z -Richtung ausrichtet. Dies wird als **longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation** bezeichnet. Ursache für diese Relaxation ist ein Energieaustausch mit der Umgebung (das energetisch angeregte System gibt langsame

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Energie an die Umgebung ab und kehrt somit in den Gleichgewichtszustand zurück). Die charakteristische, **longitudinale Relaxationszeit** T_1 beschreibt die Geschwindigkeit dieses Austausches. Es gilt

$$M_z(t) = M_0 - M_z(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (4.16)$$

Der zweite Relaxationsprozess ist die sogenannte **transversale oder Spin-Spin-Relaxation**. Hierfür muss verstanden werden, dass die Gesamtmagnetisierung dadurch entsteht, dass viele Spins zur genau selben Zeit in annähernd die selbe Richtung zeigen. Anders formuliert: Die Gesamtmagnetisierung entsteht durch eine Phasenbeziehung der rotierenden Spins. Diese Phasenbeziehung geht aber mit der Zeit verloren, was zu einem Abbau der Gesamtmagnetisierung führt (ohne aber ihre Ausrichtung im rotierenden Bezugssystem zu verändern). Da sich die Ausrichtung der Spins im Magnetfeld nicht ändert, findet bei dieser Relaxation kein Energieaustausch mit der Umgebung statt. Die charakteristische Zeitkonstante heißt **transversale Relaxationszeit** T_2 und es gilt

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (4.17)$$

Sowohl T_1 , als auch T_2 fließen in T ein, welches beim FID beobachtet wird. Da aber stets $T_2 \leq T_1$ gilt, ist die transversale Relaxation schneller und somit dominant für die spektrale Linienbreite.

4.1.6 Pulsmethoden

Um verschiedene Größen bestimmen zu können, gibt es in der NMR eine Vielzahl an verschiedenen Pulsmethoden. Hier soll sich auf Verfahren zur Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 beschränkt werden.

Spin-Echo-Verfahren

Mit Hilfe des **Spin-Echo-Verfahrens** (auch: Hahn-Echo-Verfahren) kann die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt werden. Hierzu wird eine einfache Pulssequenz verwendet: Zunächst wird die Magnetisierung der Probe mit Hilfe eines 90° -Pulses in die xy -Ebene ausgelenkt. Anschließend wird eine Zeit τ gewartet.

In dieser Zeit beginnen die Spins ihre Phasenbeziehung zu verlieren (sie „laufen auseinander“). Mit einem 180° -Puls werden nun alle Spins umgekehrt, sodass diejenigen, die aufgrund einer leicht schnelleren Präzession - verursacht durch leichte Inhomogenitäten im Magnetfeld - etwas weiter voraus waren, nun um den selben Betrag hinterher hängen. Analoges für die langsameren Spins. Nach erneuter Wartezeit τ laufen nun alle Spins wieder zusammen und haben für eine kurze Zeit wieder die ursprüngliche Phasenbeziehung.

Zu dem Zeitpunkt, an dem die Spins wieder zusammen laufen, lässt sich nun wieder eine stärkere Magnetisierung detektieren, was dann als „Spin-Echo“ bezeichnet wird. Für die Intensität dieses Echo-Signals gilt nun

$$I_{\text{Echo}}(\tau) = I_{\text{Echo}}(0) \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (4.18)$$

Durch Wiederholung des Experiments unter Verwendung verschiedener τ kann somit ein Datensatz erstellt werden, aus dem mit Hilfe von Gleichung (4.18) T_2 ermittelt werden kann, da das Schrumpfen der detektierten Intensität nun wirklich auf die Spin-Spin-Relaxation zurückzuführen ist und nicht durch experimentelle Aspekte (Inhomogenitäten im Magnetfeld) zustande kommt.

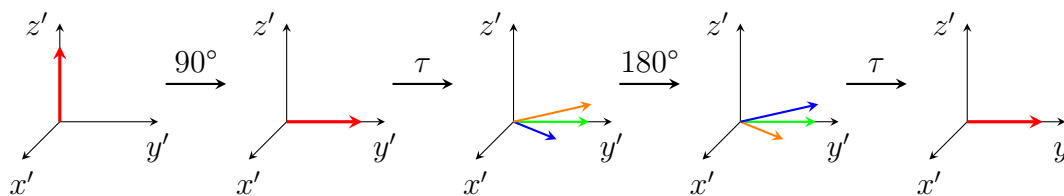


Abbildung 4.11: Schematischer Verlauf der Magnetisierung während des Spin-Echo-Verfahrens.

Eine Weiterentwicklung des hier beschriebenen Spin-Echo-Verfahrens ist das sogenannte **Carr-Purcell-Experiment**, bei dem nicht nur ein 180° -Puls eingesetzt wird, sondern eine Reihe dieser Pulse, wobei zwischen ihnen jedes Mal eine Zeit τ gewartet wird. Durch diese Pulssequenz kann also die gesamte, benötigte Messreihe in einer einzigen Messung durchgeführt werden.

Inversion-Recovery-Verfahren

Mit Hilfe des **Inversion-Recovery-Verfahrens** kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt werden.

Hierfür wird die Magnetisierung mittels eines 180° -Pulses in die $-z$ -Richtung geklappt und nach einer Zeit τ zur Messung der verbliebenen Magnetisierung durch einen 90° -Puls in die xy -Ebene geklappt (Da die Spulen nur in der xy -Ebene messen können, messen sie nur die Projektion der Magnetisierung in diese Ebene).

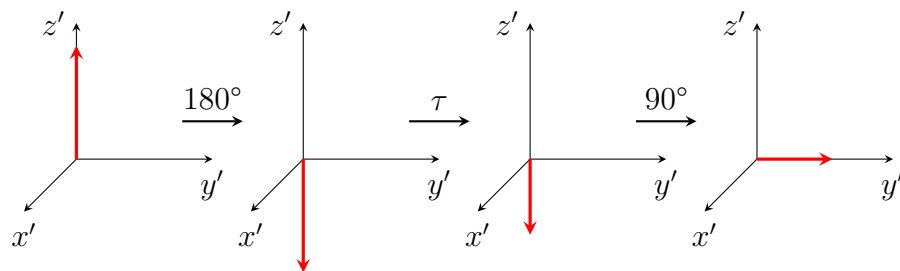


Abbildung 4.12: Schematischer Verlauf der Magnetisierung während des Inversion-Recovery-Verfahrens.

Auch hier kann durch verschiedene Messungen mit unterschiedlichem τ eine Messreihe erstellt werden, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann (Beim Messen der Magnetisierung direkt nach dem Klappen in die Ebene, wird effektiv der M_z -Wert gemessen, der vor dem Umklappen existierte):

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (4.19)$$

4.2 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die ESR ist der NMR in sehr vielen Aspekt sehr ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass Elektronen im Allgemeinen zwei Drehimpulse aufweisen können: Den Bahndrehimpuls \vec{l} und den Elektronenspin \vec{s} . Da Ersterer in Molekülen jedoch undefiniert ist, gilt in den meisten Fällen $l = 0$, sodass es in diesem Abschnitt genügen soll, den Elektronenspin zu betrachten.

4.2 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die allgemeine Auswahlregel - sozusagen die Grundvoraussetzung für eine ESR-Spektroskopie - ist, dass ein Gesamtspin im System existieren muss: $S \neq 0$.

Das magnetische Moment, welches durch den Elektronenspin verursacht wird, ist gegeben als

$$\vec{\mu} = g_e \gamma_e \vec{s} \quad (4.20)$$

g_e wird als **g-Faktor** (auch: Landé-Faktor) bezeichnet ($g_e \approx 2,002$) und γ_e ist das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons.

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \quad (4.21)$$

Aus Gleichung (4.21) ist zu entnehmen, dass γ_e immer negativ.

Auch das magnetische Moment des Elektronenspins erfährt eine Zeemann-Wechselwirkung in einem äußeren Magnetfeld, die zur Aufhebung der Entartung der verschiedenen m_S führt:

$$E = -g_e \gamma_e m_S \hbar B_0 = \mu_B g_e m_S B_0 \quad (4.22)$$

Hierbei ist $\mu_B = -\gamma_e \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das **Bohr'sche Magneton**. Das negative Vorzeichen in Gleichung (4.22) gleicht sich mit dem negativen Vorzeichen von γ_e aus. Dies hat aber auch zur Folge, dass die Aufspaltung der m_S in der ESR genau umgekehrt erfolgt, als die der m_I in der NMR (vgl. Gleichung (4.3)).

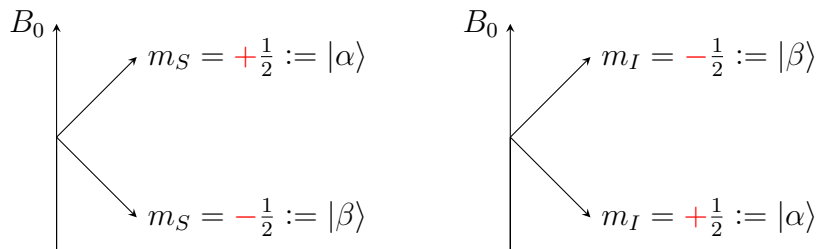


Abbildung 4.13: Aufspaltung in der ESR (links) vs. Aufspaltung in der NMR (rechts).

Ein analoges Kernmagneton $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}$ könnte in der Zeemann-Wechselwirkungsenergie, wie in Gleichung (4.22) verwendet werden, um die „Zeemann-Energie“ für die NMR zu berechnen. Aufgrund des Faktors 1000 zwischen der Masse eines Elektrons und eines Protons, ist auch die auf diese Weise erhaltene Energie um den Faktor 1000 unterschiedlich zur ESR, was wiederum bedeutet, dass die ESR in einem gänzlich verschiedenen Frequenzbereich gemessen wird, als die NMR. Wird die NMR mit Radiowellen durchgeführt, werden zur Durchführung der ESR Mikrowellen benötigt.

4.2.1 Auswahlregel

Die speziellen Auswahlregeln für die ESR sind unverwunderlicherweise $\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ (das bedeutet es werden in der ESR keine Kernübergänge angeregt). Außerdem muss auch bei der ESR magnetische Resonanz auftreten, sodass die Resonanzbedingung $h\nu = g_e\mu_B B_0$ erfüllt sein muss.

4.2.2 Experimentelle Aspekte

Aufgrund des g-Faktors ist das magnetische Moment eines Elektronenspins deutlich größer, als das eines Kernspins, sodass die benötigten Magnetfeldstärken deutlich geringer sind (für die meisten Fälle genügt $b_0 \leq 1$ T), was den Einsatz von Elektromagneten statt supraleitender Magnete ermöglicht.

Das bedeutet außerdem, dass nun das Magnetfeld sehr einfach durchstimmbar ist, sodass wieder auf „klassische Weise“ spektroskopiert werden kann und keine Pulssequenzen verwendet werden müssen. Darüber hinaus ermöglicht dies ein Verfahren, das die Sensibilität der Messung extrem steigern kann: **Signalmodulation**

Signalmodulation

Bei der Signalmodulation wird das verwendete Magnetfeld B_0 moduliert. Das bedeutet, dass es nicht länger zeitlich konstant ist ($B(t) = B_0$), sondern sich über die Zeit hinweg ändert, bzw. genauer gesagt schwingt es um seinen ohne die Modulation konstanten Wert B_0 : $B(t) = B_0 + b_0 \sin(f_0 t)$. f_0 ist hierbei die **Modulationsfrequenz** und b_0 die Modulationsamplitude.

Resultiert ein konstantes Magnetfeld in einer Signalintensität $I(t) = I_0$, so bewirkt ein modulierte Magnetfeld auch eine modulierte Signalintensität, die im einfachsten Falle z.B. als $I(t) = I_0 + i_0 \sin(f_0 t)$ beschrieben werden kann. Essentiell wichtig ist, dass das Signal die selbe Modulationsfrequenz aufweist, wie das modulierte Magnetfeld.

In der Realität wird aber neben dem gewünschten Signal noch Rauschen detektiert werden, das insbesondere bei der Detektion von Mikrowellen schwer zu unterbinden ist (sehr viele Funktechnologien verwenden Mikrowellen). Das bedeutet, dass

sich das detektierte Signal $S_D(t)$ zu einem Anteil aus dem Messsignal $M(t)$ und zum Anderen aus dem Rauschen $R(t)$ besteht. Für ein moduliertes Messsignal gilt also

$$S_D(t) = M(t) + R(t) = M_0 + m_0 \sin(f_0 t) + R(t)$$

Damit ist zunächst nicht viel gewonnen, aber was nun mit dem detektierten Signal S_D gemacht werden kann, ist eine sogenannte **Demodulation**. Hierfür wird das detektierte Signal mit dem Modulationssignal (also einfach der zur Modulation verwendeten Sinusfunktion in diesem Beispiel) multipliziert. Es ergibt sich somit

$$S_D(t) \cdot \sin(f_0 t) = M_0 \sin(f_0 t) + m_0 \sin^2(f_0 t) + R(t) \cdot \sin(f_0 t)$$

Im letzten Schritt wird das so demodulierte Signal über eine Zeit Δt gemittelt, wobei $\Delta t \gg \frac{1}{f_0}$ gelten muss. Hierfür muss beachtet werden, dass der Mittelwert einer Funktion über das Integral

$$\bar{f} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} f(t) dt$$

gegeben ist. Das über das Zeitintervall gemittelte Signal lautet somit

$$\overline{S_D} = \frac{1}{\Delta t} \left[M_0 \int_t^{t+\Delta t} \sin(f_0 t) dt + m_0 \int_t^{t+\Delta t} \sin^2(f_0 t) dt + \int_t^{t+\Delta t} R(t) \cdot \sin(f_0 t) dt \right]$$

Der Mittelwert von $\sin^2(x)$ ist genau $\frac{1}{2}$ und der von $\sin(x)$ ist null, sodass sich letztlich folgender Ausdruck notieren lässt

$$\overline{S_D} = \frac{m_0}{2} + \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} R(t) \cdot \sin(f_0 t) dt$$

Beim Mittelwert des Rauschens kommen nun zwei Dinge ins Spiel: Die Fourier-Theorie, die besagte, dass sich eine Funktion stets als (unendliche) Summe von Sinus- und Cosinusfunktionen schreiben lässt, und die Orthogonalität von trigonometrischen Funktionen (unterschiedlicher Frequenz). Letzteres besagt, dass für geeignete Integrationsintervalle Folgendes gilt:

$$\begin{aligned} \int_a^b \sin(mx) \sin(nx) dx &= 0 && \text{für } n \neq m \\ \int_a^b \sin(mx) \cos(nx) dx &= 0 && \text{für alle } n, m \end{aligned}$$

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

Für das hier gezeigte Beispiel bedeutet dies, dass im Mittelwert des Rauschens (berechnet über obiges Integral) nur das Rauschen übrig bleibt, das die gleiche oder eine sehr ähnliche Frequenz, wie die Modulation aufweist. Das restliche Rauschen wird annähernd zu Null heraus gemittelt (nur annähernd, da die Integrationsgrenzen für die Orthogonalitätsbedingung nicht für alle Frequenzen perfekt gewählt sein kann). Ist also r_0 der Koeffizient des Rauschens mit der benötigten Frequenz in der Fourier-Reihe des Rausch-Signals, so ergibt sich der Mittelwert des gemessenen Signals zu

$$\overline{S_D} = \frac{m_0}{2} + \frac{r_0}{2}$$

Wird die Modulationsfrequenz nun so gewählt, dass $m_0 > r_0$ gilt, so kann über diese Mittlung fast das gesamte Rauschen aus dem Signal entfernt werden, was es sogar ermöglicht das Signal aus Rauschen heraus zu extrahieren, wenn das Rauschen eine um ein Vielfach höhere Intensität, als das Signal selbst aufweist.

Um die gewünschte Signalmodulationsamplitude m_0 zu bekommen muss der Mittelwert also nur noch mit 2 multipliziert werden (Wenn davon ausgegangen wird, dass r_0 vernachlässigbar klein ist).

Um eine solche Signalmodulation in der Praxis durchzuführen kann ein Aufbau, wie in Abb. 4.14 verwendet werden.

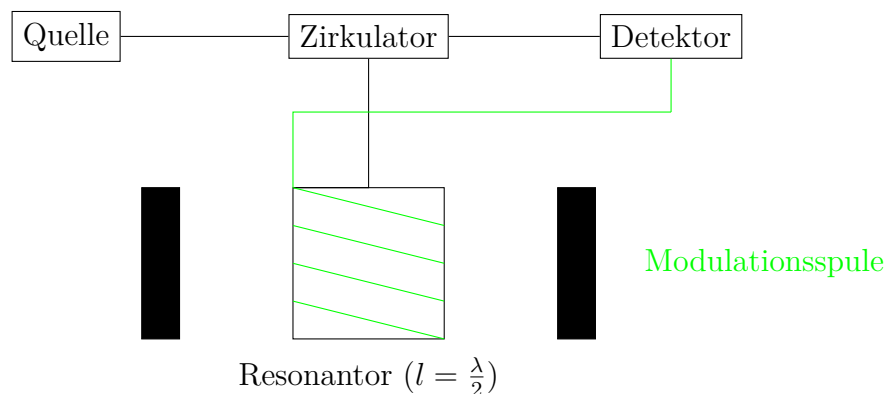


Abbildung 4.14: Experimenteller Aufbau zur Durchführung einer Signalmodulation. In schwarz sind die verwendeten Magnete eingezeichnet.

In diesem Aufbau wird die einfallende Strahlung durch eine Zirkulator in den Resonator geleitet, in dem sich auch die zu spektroskopierende Probe befindet. Im Resonator herrscht ein statisches Magnetfeld und außerdem wird in ihm das

Modulationsfeld durch eine vom Detektor gesteuerte Modulationsspule erzeugt. Nachdem die Strahlung im Resonator auf die Probe getroffen ist, geht sie zurück in den Zirkulator, der sie diesmal zum Detektor leitet. Dieser führt dann eine Lock-in-Detektion durch. Da die Modulationsspule vom Detektor gesteuert wird, kennt dieser die Modulationsfrequenz zu jedem Zeitpunkt, was für die Demodulation unerlässlich ist.

Lock-in-Detektion + Aussehen der Spektren

In der sogenannten **Lock-in-Detektion** wird sich die Signalmodulation zu Nutze gemacht, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, lässt sich über die Signalmodulation aber nicht mehr das absolute Messsignal M_0 bestimmen, sondern lediglich seine Modulationsamplitude. Wie sich hier jedoch heraus stellen wird, ist das vollkommen ausreichend.

Um dies zu verstehen, muss zunächst einmal betrachtet werden, wie die Modulationsamplitude überhaupt zustande kommt.

In Abb. 4.15 ist ein beispielhaftes Absorptionsspektrum eines ESR-Experiments zu erkennen. Hieraus lässt sich ablesen, dass bei einer gegebenen Magnetfeldstärke B_0 eine Signalintensität I_0 zu beobachten ist. Eine Variation des Magnetfelds führt auch zu einer Änderung in der gemessenen Absorption.

Wird das Magnetfeld moduliert, so schwingt das Magnetfeld zeitlich ein wenig um den Wert B_0 herum, sodass auch das gemessene Signal eine zeitliche Schwingung vollführt. Und zwar in genau der selben Frequenz. Dieser zeitliche Verlauf des detektierten Signals ist ebenfalls in Abb. 4.15 dargestellt⁵.

⁵Dass das Signal während der Schwingung nach oben immer gleich stark, wie nach unten abweicht, ist eine idealisierte Darstellung und im Allgemeinen nicht korrekt. Für die weitere Vorgehensweise ist dies aber irrelevant, da die Unterschiede bei einer geeigneten Modulationsfrequenz vernachlässigbar klein sind.

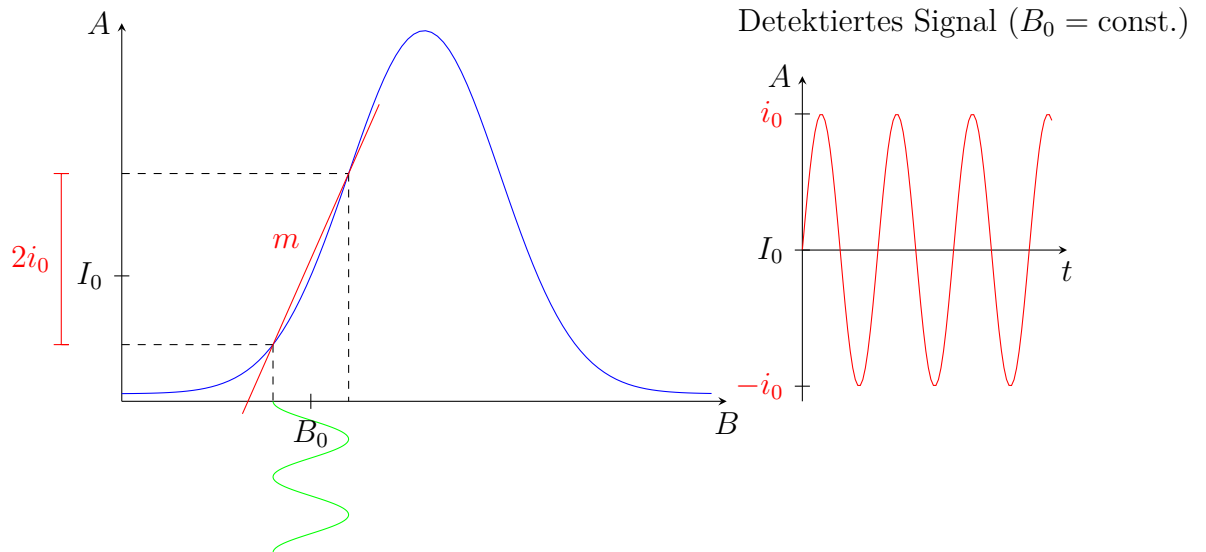


Abbildung 4.15: Schema zum Zustandekommen der Modulationsamplitude im detektierten Signal aufgrund eines modulierten Magnetfelds. Links in Blau ist das beispielhafte Absorptionsspektrum eines ESR-Experiments dargestellt und rechts das Signal, welches bei einem konstantem Magnetfeld B_0 gemessen wurde, welches aber zusätzlich über die Zeit moduliert wurde, sodass auch das Signal eine Modulation um I_0 aufweist.

Über eine Demodulation des so erhaltenen Signals bei der gegebenen Magnetfeldstärke, lässt sich die Amplitude i_0 des modulierten Detektorsignals bestimmen. Hieraus kann dann die Peak-to-Peak-Absorptionsdifferenz $\Delta A = 2i_0$ berechnet werden. Mit Hilfe der Modulationsamplitude b_0 kann außerdem die hierfür verantwortliche Magnetfeldstärkendifferenz $\Delta B = 2b_0$ erhalten werden.

Aus diesen beiden Differenzen kann nun näherungsweise die Steigung der Absorption $\frac{dA}{dB} \approx m = \frac{\Delta A}{\Delta B}$ an der Stelle B_0 bestimmt werden ⁶.

Wird dieses Verfahren für verschiedene Magnetfeldstärken B_0 wiederholt, kann somit die Ableitung des Absorptionsspektrums aufgezeichnet werden. Somit wird also bei einer so gestalteten Messung stets die Ableitung der Absorption bestimmt. Da die Lock-in-Detektion in der ESR der Normalfall ist, werden kontinuierliche ESR-Spektren deswegen stets in ihrer abgeleiteten Form (also so, wie sie gemessen

⁶Je kleiner die Modulationsamplitude b_0 , desto besser wird diese Näherung

wurden) dargestellt.

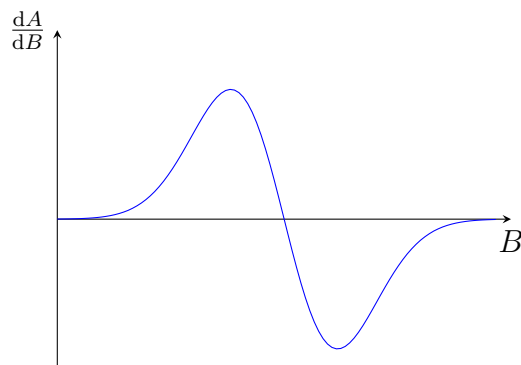


Abbildung 4.16: Beispielhaftes ESR-Spektrum in der üblichen Darstellungsform

4.2.3 g-Faktor-Anisotropie

Bisher wurde einfach davon ausgegangen, dass die Elektronen der spektroskopierten Moleküle keinen Bahndrehimpuls mehr aufweisen. Dies ist in der Regel auch eine gute Näherung, aber ganz Null ist der Bahndrehimpuls oft dann doch nicht. In Verbindungen ist die für den Bahndrehimpuls erforderliche „Kreisbewegung“ eine Rotation durch verschiedene, nicht vollständig entartete Orbitale (oft d-Orbitale).

Je weiter die an dieser „Rotation“ beteiligten Orbitale energetisch auseinander liegen, desto mehr Energie ist für diese nötig. Diese „Kreisbewegung mit Energiestrafe“ verursacht eine Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) des g-Faktors.

Quantitativ ergibt sich diese aus einer Störungsrechnung zweiter Ordnung zu

$$g_{rr} = g_e + 2\lambda \sum_m \frac{\langle m | \hat{l}_r | 0 \rangle \langle 0 | \hat{l}_r | m \rangle}{E_m - E_0} \quad r = x, y, z$$

g_e ist dabei der „normale“ g-Faktor freier Elektronen und λ die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung. In dieser Gleichung ist zu erkennen, dass die Störung des g-Faktors mit abnehmender Energiedifferenz der Orbitale zunimmt (also durch Ermöglichung eines Bahndrehimpulses).

Dies bedeutet, dass der g-Faktor nun als Matrix mit den Diagonalelementen g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} beschrieben werden muss. Da der g-Faktor aber gemäß Gleichung (4.22)

4 Magnetische Resonanzspektroskopie

direkt mit der Energie der Zeemann-Aufspaltung zu tun hat, ist diese nun ebenfalls anisotrop.

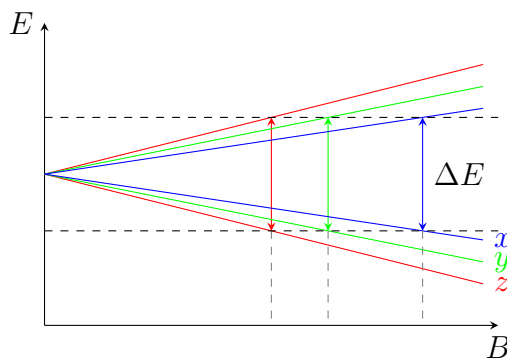


Abbildung 4.17: Auswirkungen der g -Wert-Anisotropie auf die Zeemann-Aufspaltung

Wie in Abb. 4.17 zu erkennen, ist die Magnetfeldstärke, bei der magnetische Resonanz auftritt, nun abhängig von der Ausrichtung des Moleküls. Dieser Effekt ist aber nur in Festkörpern zu beobachten, da sich die Anisotropie sonst durch schnelle Rotationen der Moleküle in der Probe wieder heraus mittelt.

In Abb. 4.17 ist aber ebenfalls zu erkennen, dass diese Anisotropie erst bei höheren Magnetfeldern eine nennenswerte Rolle spielt.

Im Spektrum macht sich die Anisotropie durch zusätzliche Peaks bemerkbar. Die genaue Form dieser zusätzlichen Peaks hängt von der Art der Anisotropie ab und soll hier nicht weiter vertieft werden.

4.2.4 Hyperfeinkopplung

Aufgrund der Natur von Drehimpulsen, koppeln Elektronenspins auch mit den sie umgebenden Kernspins, was zu einer weiteren Aufspaltung der Zustände und somit Peak-Mustern im Spektrum führt. Letztere verhalten sich dabei analog zu den Kopplungsmustern aus der NMR. Diese Kopplung zwischen Elektronen und Kernen wird als **Hyperfeinkopplung** bezeichnet.

Diese Kopplung lässt sich durch die Änderung des lokalen Magnetfelds $B_{\text{lok}} = B_0 + am_I$ beschreiben (vgl. Abschirmung in der NMR), wobei a die **Hyperfein-**

4.2 Elektronenspinresonanz (ESR)

kopplungskonstante ist. Um die Auswirkung auf die Resonanzfrequenzen zu sehen, muss einfach in Gleichung (4.7) B_0 durch dieses lokale Magnetfeld ersetzt werden.

Je nach Orientierung der koppelnden Kerne, erfährt der ursprüngliche Peak nun also eine Aufspaltung zu höheren und niedrigeren Energien.

Mechanistisch verläuft die Hyperfeinkopplung analog zur J-Kopplung in der NMR.

Da der Wert der Hyperfeinkopplungskonstante von der Spindichte ρ abhängt, kann diese mit Hilfe der ESR an verschiedenen Stellen im Molekül bestimmt werden. Für aromatische Systeme kann hierfür die sogenannte **McConnell-Gleichung** verwendet werden:

$$a = Q\rho \quad (4.23)$$

Q ist dabei ein empirischer Faktor im Bereich $2,0 \text{ mT} \leq Q \leq 2,5 \text{ mT}$.

