

### 3 Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern

#### 3.1 Grundgleichungen aus der Elektrodynamik

Grundlage der Beschreibung des Verhaltens von Molekülen in elektrischen und magnetischen Feldern sind die Materialgleichungen der Maxwell-Theorie. Die Gleichung für die magnetische Induktion  $\mathbf{B}$  lautet

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}. \quad (3.01)$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ (H m}^{-1}\text{)}$$

bezeichnet die Permeabilitätskonstante (*permeability of vacuum*, Induktionskonstante),  $\mu_r$  ist die relative Permeabilitätskonstante, die gewöhnlich als Skalar die isotropen Eigenschaften des Mediums beschreibt.  $\chi$  ist die dimensionslose magnetische Suszeptibilität. Die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  in G (1) hat die Dimension einer Feldstärke, die sich zur magnetischen Feldstärke  $\mathbf{H}$  addiert. In einigen Lehrbüchern findet man die zu der elektrischen Polarisation  $\mathbf{P}$  analoge Definition einer magnetischen Polarisation  $\mathbf{J}$  mit  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{J}$ , wobei  $\mathbf{J}$  die Dimension von  $\mathbf{B}$  hat.

Für die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  bzw. die induzierte elektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  gilt

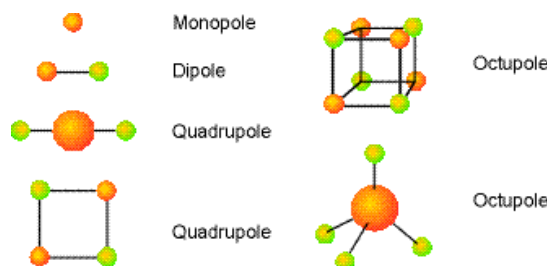
$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{P} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.02)$$

$$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2 = 8.8541878 \dots \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ (F m}^{-1}\text{)}$$

bezeichnet die Dielektrizitätskonstante (*permittivity of vacuum*, Influenzkonstante). Sowohl die relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  als auch die elektrische Suszeptibilität  $\chi_e$  müssen bei anisotropen Materialien als Tensor geschrieben werden. Aus G (3.02) folgt, dass die statische Polarisation von Gasen oder Flüssigkeit ohne elektrisches Feld null ist. Auch wenn Moleküle ein Dipolmoment haben, mittelt es sich in Gasen oder Flüssigkeiten durch die Bewegung aus.

#### 3.2 Elektrische Eigenschaften von Molekülen

**Definitionen elektrischer Pole:** Ein Monopol ( $n = 1$ ) besteht aus einer Ladung, die durch einen Skalar beschrieben wird. Ein Dipol ( $n = 2$ ) wird durch einen Vektor dargestellt. Er besteht aus zwei entgegengesetzten Ladungen, die sich kompensieren, also keinen Monopol darstellen. Ein Quadrupol besteht aus vier Ladungen ( $n = 4$ ), die sich ebenfalls zu null

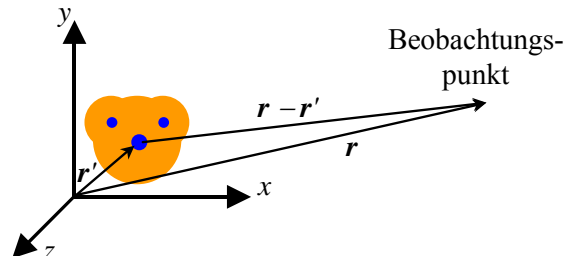


addieren, kein Dipolmoment haben und durch einen Tensor beschrieben werden. Ein Oktupol besteht aus 8 Ladungen ( $n = 8$ ), die weder Gesamtladung, Dipolmoment noch Quadrupolmoment haben und eine vierdimensionale Beschreibung erfordern.  $\text{CO}_2$  kann als Quadrupol und  $\text{CH}_4$  als Oktupol beschrieben werden, vgl. links Fig. 22.11 aus P. Atkins: Physical Chemistry, 6th Ed.

Das Wechselwirkungspotential zwischen  $n$ -Pol und  $n'$ -Pol ist  $V \approx r^{1-n-n'}$ . Es nimmt also mit der Zahl der beteiligten Ladungen ab, da sich mit zunehmendem Abstand die Wirkungen der Einzelladungen kompensieren.

**Multipolentwicklung von  $N$  Ladungen  $q_n$  mit  $\sum_{n=1}^N q_n = 0$**

Zur Erläuterung einiger Begriffe, wie Dipolmoment und Polarisierbarkeit, verwenden wir die sogenannte Multipolentwicklung, die das elektrische Potential  $V(\mathbf{r})$  einer Ladungsverteilung beschreibt. Die Ladungen  $q_n$  befinden sich an der Stelle  $\mathbf{r}'_n$ , wobei der Ursprung des Koordinatensystems möglichst innerhalb der Ladungsanordnung liegt. Das linke Bild des Wassermoleküls zeigt die Ladung des Sauerstoffkerns an der Stelle  $\mathbf{r}'$  und den Beobachtungspunkt (Aufpunkt) an der Position  $\mathbf{r}$ . Elektronenladungen sind orange (grau) gezeichnet.



$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}) 4\pi \epsilon_0 &= \sum_{n=1}^N \frac{q_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_n|} \\
 &= \sum_{n=1}^N q_n \left[ 1 - (x_n)_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{2!} (x_n)_i (x_n)_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} - \dots + \dots \right] \frac{1}{r} \\
 &\approx \phi^{(0)} + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} = \frac{1}{r} \sum_n q_n + \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} + \frac{1}{r^5} \sum_{i,j} \theta_{ij} x_i x_j .
 \end{aligned} \tag{3.03}$$

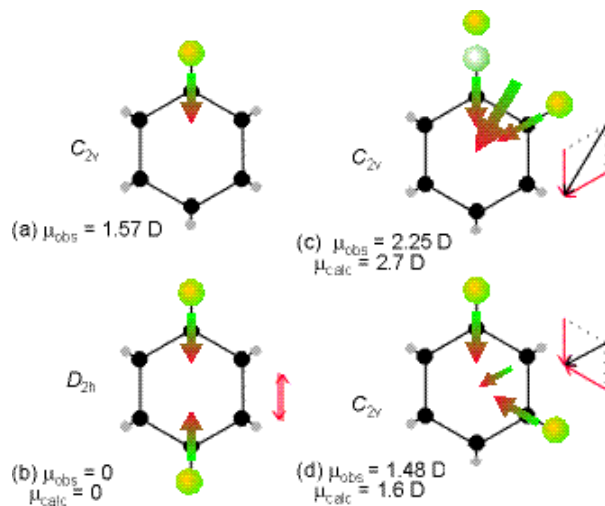
Der Faktor  $4\pi\epsilon_0$  ist links hinzugefügt worden, damit das Potential die SI-Einheit Volt hat. Das Potential ist in Gleichung (3.03) für große Entfernungen zwischen Beobachtungspunkt und Ladungsort, d.h.  $r = |\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'_n|$ , nach Potenzen von  $1/r$  entwickelt worden, indem nach den sogenannten Aufpunkt-Koordinaten  $\mathbf{r}$  differenziert wurde. Die Reihenentwicklung zeigt, dass man das Potential einer beliebigen Ladungsverteilung durch eine Summe von Multipolen darstellen kann.

Wir betrachten ein elektrisch neutrales Molekül, bei dem sich die positive Kernladung und die negative Elektronenladung kompensieren. Damit wird  $\phi^{(0)}$  (der erste Term der Entwicklung) null,  $\phi^{(1)}$  entspricht dem Dipolmoment und  $\phi^{(2)}$  dem Quadrupolmoment. Danach brechen wir die Entwicklung ab.  $\phi^{(1)}$  kann als  $\boldsymbol{\mu} \mathbf{r} / r^3$  oder  $\boldsymbol{\mu} \mathbf{e}_r / r^2$  geschrieben werden mit  $\mathbf{e}_r$  als Einheitsvektor in  $\mathbf{r}$ -Richtung.

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_n q_n \mathbf{r}_n \tag{3.04}$$

ist als das Dipolmoment einer Ladungsverteilung definiert. Er hängt bei der oben vorausgesetzten Neutralität der Ladungswolke nicht von der Wahl des Ursprungs des Koordinatensystems ab. Die Dimension des Dipolmoments ergibt sich als Asm. Die alte nach Peter Debye benannte cgs-Einheit mit  $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ Asm}$  ist noch in Gebrauch, weil die Dipolmomente kleiner Moleküle in der Größenordnung von 1 D liegen ( $\text{H}_2\text{O}$  1,85 D, HCl 1,08 D). Das Debye darf nicht verwechselt werden mit der atomaren Einheit  $ea_0 = 8,478 \times 10^{-30} \text{ Asm}$ , die sich auf den Betrag der Elementarladung  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ As}$  und den Bohr-Atomradius  $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} \text{ m}$  bezieht. Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül hat zehn positive Elementarladungen ( $q = 10 e$ ) in den Kernen und ebensoviel negative Elementarladungen in der Elektronenhülle. Eine Verschiebung des Schwerpunkts der Kernladungen gegen den der Elektronenladungen um den Abstand  $\mathbf{d}$  ergibt ein Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{d}$  von 1,85 D.

Der Vektor-Charakter von  $\mu$  erlaubt eine vektorielle Addition von Dipolmomenten verschiedener Segmente eines Moleküls. Ein Beispiel dafür sind die Halogen-substituierten Benzene. Man verwendet das experimentell bestimmte Dipolmoment des Mono-Halogen-Benzens und berechnet damit unter Annahme eines regelmäßigen Sechseck die poly-substituierten Benzene, vgl. linke Abbildung. Fig. 22.2 aus Atkins 6th Ed.



Nun noch zum letzten Beitrag in G (3.03):

$\phi^{(2)}$  ist das Potential eines im Ursprung befindlichen Quadrupols mit dem Quadrupolmoment

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N q_n \left[ 3(x_n)_i (x_n)_j - r_n^2 \delta_{ij} \right], \quad (3.05)$$

wobei  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Symbol bezeichnet. Aus G (3.05) ist ersichtlich, dass der Quadrupol-Tensor spurlos ist. Zwar werden molekulare Quadrupole und Multipole höherer Ordnung in dieser Vorlesung nicht weiter betrachtet. Aber Kernquadrupole spielen in der Spektroskopie eine wesentliche Rolle.

Obwohl magnetische Einzelladungen nicht existieren, kann man eine zu G (3.03) analoge Beziehung für das magnetische Potential aufschreiben. Wichtig ist das ebenfalls mit  $\mu$  bezeichnete magnetische Moment, das gemeinsam mit dem elektrischen Dipolmoment einen Bestandteil der elektromagnetischen Dipolstrahlung darstellt und im Kapitel 3.5 über die magnetischen Eigenschaften behandelt werden wird.

Aussagen darüber, ob ein Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt oder nicht, werden durch Symmetriebetrachtungen in Kapitel 4 gemacht werden. (Kubische Symmetriegruppen und die Gruppen  $D$  weisen auf nicht-polare Moleküle hin.)

Hat ein molekularer Baustein eines Dielektrikums kein permanentes Dipolmoment, z. B.  $\text{CO}_2$ , kann durch die elektrische Polarisierbarkeit  $\alpha$  (Dimension:  $\text{Asm}^2/\text{V}$ ) unter dem Einfluss einer äußeren elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  ein Dipolmoment  $\mu_{\text{ind}}$  induziert werden. Der entsprechende Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$  wird durch

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (3.06)$$

definiert. Dieser linear vom Feld abhängende Effekt ist ausreichend für die Betrachtung geringer Feldstärken.

Hat man es wie bei Lasern mit hohen Feldstärken zu tun ist eine Gleichung

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}^2 + \gamma \mathbf{E}^3 + \dots \quad (3.07)$$

die Grundlage der Betrachtung von Effekten der nichtlinearen Optik (NLO). Der  $\beta$ -Term wird Hyperpolarisierbarkeit genannt. Wir betrachten in dieser Vorlesung nur die linearen Effekte.

$\alpha$  hat die Dimension  $\text{Asm}/(\text{V}/\text{m})$ , also  $\text{Asm}^2 \text{V}^{-1}$ . Diese unhandliche SI-Einheit konnte die (modifizierte) cgs-Einheit  $\alpha'$  nicht verdrängen, die die Dimension  $10^{-24} \text{cm}^3 = \text{\AA}^3$  hat. Es gilt

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3.08)$$

Isotrope Werte für  $\alpha'/\text{\AA}^3$  sind  $\text{CCl}_4$ : 10,5,  $\text{H}_2$ :0,82,  $\text{H}_2\text{O}$ : 1,48,  $\text{HCl}$ : 2.63. Ein sehr anisotropes Molekül ist Benzol mit den Werten isotrop: 10,3, senkrecht: 6,7, parallel: 12,8.

Das **Verhältnis der Größe vom induzierten zum permanenten Dipolmoment** wird am Beispiel des Wassers deutlich: Für Wasser hatten wir ein permanentes Dipolmoment von 1,8 D bzw.  $6,2 \times 10^{-30} \text{Asm}$  angegeben. Die Polarisierbarkeit von Wasser war mit  $\alpha' = 1,48 \text{\AA}^3$  angegeben. Letzterer Zahlenwert ist mit  $4\pi\epsilon_0 \times 10^{-30} \approx 1,11 \times 10^{-40}$  zu multiplizieren und ergibt damit  $1,64 \times 10^{-40} \text{Asm}^2 \text{V}^{-1}$ . Multiplizieren wir das mit einer relativ hohen Feldstärke von  $10^7 \text{V m}^{-1}$ , ergibt sich mit  $1,64 \times 10^{-33} \text{Asm}$  eine um mehr als drei Größenordnungen (gegenüber dem permanenten) kleineres induziertes Dipolmoment.

Für den Zusammenhang von induzierter Polarisation  $\mathbf{P}$  und induzierten Dipolmomenten  $\mu_i$  von  $N$  Teilchen pro Volumeneinheit gilt allgemein der erste Teil der Gleichung

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i = \frac{N}{V} \alpha \mathbf{E}, \quad (3.09)$$

während das zweite Gleichheitszeichen nur für identische Teilchen gilt, die sich nicht gegenseitig beeinflussen. Unpolare Moleküle haben nur eine Verschiebungspolarisierbarkeit. Für Gase gibt es keine gegenseitige Beeinflussung der induzierten Dipolmomente  $\mu_{\text{ind}}$  und es gilt

$$\mathbf{P} = \frac{N_A \rho}{M} \alpha \mathbf{E} \quad (3.10)$$

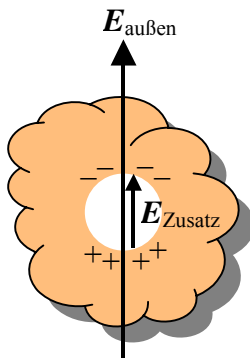
mit der Avogadro-Zahl  $N_A$ , der Dichte  $\rho$  und der Molmasse  $M$ . Aus G (3.10) und G (3.02) folgt

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N_A \rho}{M \epsilon_0} \alpha. \quad (3.11)$$

Damit kann man bei bekannter Dichte  $\rho$  und der Molmasse  $M$  aus den Kapazitäten eines leeren ( $C_0$ ) und mit dem Gas gefüllten Kondensators ( $C$ ) mittels

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (3.12)$$

die Polarisierbarkeit  $a$  der Moleküle bestimmen.



In einem Medium höherer Dichte erzeugen die Dipole am Ort der Nachbardipole ein Zusatzfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist. Dies Feld ist Geometrie-abhängig. Lorentz hat für einen kugelförmigen Hohlraum im Dielektrikum mit der isotropen Polarisation  $P$  berechnet, dass das lokal im Hohlraum wirkende Feld  $E_{\text{Lokal}}$  gegenüber dem äußeren Feld  $E$  um das Zusatzfeld  $P/3\epsilon_0$  erhöht wird, vgl. Abbildung links.

Damit ändert sich G (3.10) zu

$$P = \frac{N_A \rho}{M} \alpha \left( E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right)$$

Mit G (3.02) kann  $E$  ersetzt werden:

$$\frac{PM}{N_A \rho} = \alpha \left( \frac{P}{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)} + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) = \frac{P(\epsilon_r + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)} \alpha. \quad (3.14)$$

Durch Umstellung ergibt sich die Clausius-Mosotti-Gleichung

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha \equiv P_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha', \quad (3.15)$$

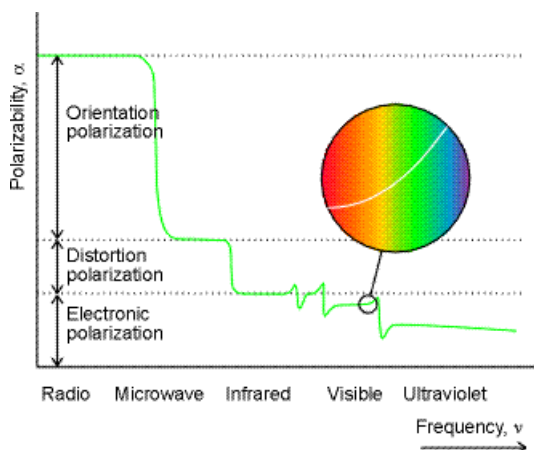
die die makroskopischen Parameter  $\epsilon_r$ ,  $\rho$  und  $M$  mit der molekularen Größe  $\alpha$  verknüpft und außerdem die auf ein Mol bezogene molare Polarisierbarkeit  $P_m$  definiert.

Bisherige Betrachtungen beziehen sich auf statische Felder. Ersetzen wir das statische elektrische Feld durch ein Feld, das mit der Frequenz  $\nu$  oszilliert, folgt die Magnetisierung dem Feld nur dann, wenn sich die Ladungen schnell genug umorientieren können.

Die Elektronenpolarisation (*electronic polarizability*) durch Verschieben des positiv geladenen Kerns gegen die negative Elektronenhülle (in Molekülen aber auch in kugelsymmetrischen Atomen) stellt sich in weniger als  $10^{-14}$  s ein.

Die Polarisation durch Verschiebung bzw. Schwingung Ionen in einem Molekül oder Gitter (Ionenpolarisation, *distortion polarization*) ist mit ca.  $10^{-11}$  s etwas langsamer. Beide Anteile werden als Verschiebungspolarisation zusammengefasst.

Wesentlich langsamer (und deshalb ohne Einfluss auf den Brechungsindex im optischen Bereich) stellt sich die Orientierungspolarisation (paraelektrische Polarisation, *orientation polarization*) ein. Sie entsteht durch das Ausrichten von permanenten molekularen Dipolen, die auch ohne Anlegen eines äußeren Feldes vorhanden sind. Die dielektrische Relaxation der Orientierungspolarisation kann im Hochfrequenzbereich experimentell untersucht werden und ergibt Aussagen über die Dynamik der Systeme. Die Abbildung links, Fig. 22.4 von Atkins 6th Ed., demonstriert Ursachen und Frequenzbereiche der Polarisation. Sie zeigt zusätzlich, dass die Polarisation auch mit zunehmender Frequenz steigen kann.



Die dielektrische Relaxation der Orientierungspolarisation kann im Hochfrequenzbereich experimentell untersucht werden und ergibt Aussagen über die Dynamik der Systeme. Die Abbildung links, Fig. 22.4 von Atkins 6th Ed., demonstriert Ursachen und Frequenzbereiche der Polarisation. Sie zeigt zusätzlich, dass die Polarisation auch mit zunehmender Frequenz steigen kann.

In Kapitel 3.3 wird gezeigt werden, dass für den Brechungsindex (*refractive index*)  $n_r = c_0/c$  die sogenannte Maxwell-Beziehung  $n_r^2 = \epsilon_r$  gilt. Damit kann man dann die Clausius-Mossotti-Beziehung, G (3.15), in der Form

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_m \quad (3.16)$$

schreiben. Eine optische Anregung sollte nach den bisherigen Ausführungen eine geringere Polarisation und nach G (3.16) einen geringeren Brechungsindex mit zunehmender Frequenz haben, da bei höheren Frequenzen die Ionenpolarisation der Frequenz nicht folgen kann.

Table 22.2 Refractive indices relative to air at 20°C

	434 nm	589 nm	656 nm
Benzene	1.5236	1.5012	1.4965
Carbon tetrachloride	1.4729	1.4676	1.4579
Carbon disulfide	1.6748	1.6276	1.6182
Ethanol	1.3700	1.3618	1.3605
KCl(s)	1.5050	1.4904	1.4973
KI(s)	1.7035	1.6664	1.6581
Methanol	1.3362	1.3290	1.3277
Methylbenzene	1.5170	1.4955	1.4911
Water	1.3404	1.3330	1.3312

Das Experiment zeigt jedoch in einigen Fällen eine entgegengesetzte Abhängigkeit, wie die linke Tabelle, Tab. 22.2 aus Atkins, zeigt. Diese Dispersion (zunehmende Polarisation bzw. zunehmender Brechungsindex für zunehmende Frequenz hat ihre Ursache darin, dass die Frequenz des eingestrahlten Lichtes in der Nähe einer Resonanzfrequenz des betrachteten Systems liegt. Sie wird Gegenstand von Kapitel 3.3 sein.

Wir kommen nun auf die **polaren Moleküle** zurück:

Während die Verschiebungspolarisation dielektrischer Substanzen kaum temperaturabhängig ist, beobachtet man für die Orientierungspolarisation polarer Moleküle in paraelektrischen Substanzen eine starke Temperaturabhängigkeit.

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation wurde erstmals von Paul Langevin 1900 durchgeführt:

Ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment  $\mu$  und einem Winkel  $\theta$  zum angelegten äußeren elektrischen Feld  $E$  liefert einen Beitrag  $\mu \cos \theta$  zum makroskopischen Dipolmoment bzw. einen Betrag von  $-\mu E = -\mu E \cos \theta$  zur Gesamtenergie (Energie =  $-\mu E$ ). Die Boltzmann-Statistik liefert als Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{Boltzmann}}$  für das Auftreten der Orientierung im Winkel  $\theta$

$$P_{\text{Boltzmann}} = \frac{\exp(x \cos \theta)}{\int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \, d\theta} \quad \text{mit} \quad x = \frac{\mu E}{kT}. \quad (3.17)$$

Das Integral im Nenner normiert die Wahrscheinlichkeit über alle möglichen Anordnungen auf eins. Als mittleres Dipolmoment in Feldrichtung ergibt sich aus G (3.17)

$$\langle \mu \rangle = \int_0^\pi \mu P_{\text{Boltzmann}} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{\mu \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \cos \theta \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \, d\theta}. \quad (3.18)$$

Mit den Substitutionen  $y = \cos\theta$  und  $dy = -\sin\theta d\theta$  wird

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu \int_{-1}^1 y \exp(xy) dy}{1 \int_{-1}^1 \exp(xy) dy}. \quad (3.19)$$

Aus Integraltafeln verwenden wir

$$\int_{-1}^1 y e^{xy} dy = \frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2} \quad \text{und} \quad \int_{-1}^1 e^{xy} dy = \frac{e^x - e^{-x}}{x}. \quad (3.20)$$

Aus G (3.19) und G (3.20) folgt

$$\langle \mu \rangle = \mu L \quad \text{mit} \quad L = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{und} \quad x = \frac{\mu E}{kT}. \quad (3.21)$$

mit  $L$  als Langevin-Funktion. Multiplizieren wir für Wasser das Dipolmoment  $6,2 \times 10^{-30}$  Asm der relativ hohen Feldstärke von  $10^7$  V m<sup>-1</sup>, ergeben sich  $6,2 \times 10^{-23}$  VAs, die mit  $kT = 4,14 \times 10^{-21}$  VAs bei Raumtemperatur zu vergleichen sind. der Parameter  $x$  in G (3.21) ist also eine sehr kleine Zahl, weshalb der  $\coth x$  in G (3.21) nur bis zum linearen Glied (2. Glied) entwickelt und die Langevin-Funktion durch  $L \approx x/3 = \mu E/3kT$  ersetzt werden kann (Hochtemperatur-Näherung). Es folgt

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2 E}{3kT} \quad (3.22)$$

und mit der Teilchenzahl pro Volumen  $N_A \rho / M$  die Orientierungspolarisation

$$P_{\text{Orientierung}} = \frac{N_A \rho}{M} \frac{\mu^2 E}{3kT}. \quad (3.23)$$

Eine solche Gleichung wurde zuerst als Curie-Gesetz für den temperaturabhängigen Paramagnetismus hergeleitet.

Angewendet auf paraelektrische Substanzen können wir nun für die Summe aus dielektrischer und paraelektrischer Polarisation anstelle von G (3.10) schreiben

$$P_{\text{Orientierung+Verschiebung}} = \frac{N_A \rho}{M} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_r = 1 + \frac{N_A \rho}{\varepsilon_0 M} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.24)$$

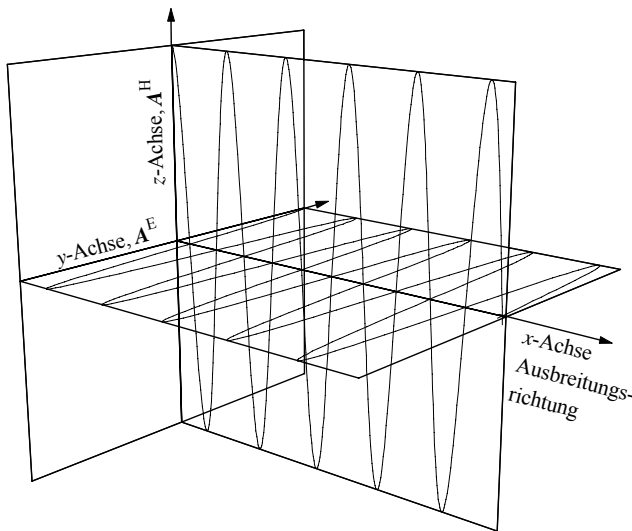
Die gleiche Überlagerung beider Effekte macht aus der Clausius-Mosotti-Gleichung, G (3.15),

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \equiv P_m. \quad (3.25)$$

G (3.25) ist die Debye-Gleichung. Misst man die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante und trägt die molare Polarisation gegen  $1/T$  auf, ergibt sich nach G (3.25) als Steigung  $\mu$  und als Achsenabschnitt  $\alpha$ . Für Gase ist  $1 - \varepsilon_r$  im Promille-Bereich, für Wasser bei 300 K ist  $\varepsilon_r = 78,5$ .

### 3.3 Absorption, Dispersion, Brechung

Die Eigenschaften der Absorption, Dispersion und Brechung waren durch optische Untersuchungen seit langem bekannt. Erst im Jahre 1886 hat jedoch Heinrich Hertz die Existenz der elektromagnetischen Wellen und ihre Wesensgleichheit mit den Lichtwellen experimentell nachgewiesen. Damit wurde die in den Jahren 1861 bis 1864 von James Clerk Maxwell aufgestellte elektromagnetische Theorie des Lichtes die Grundlage zur Untersuchung dieser Erscheinungen. Wie der Name sagt, bestehen elektromagnetische Wellen aus zwei Komponenten. Untenstehende Abbildung erläutert das am Beispiel einer linear polarisierten Welle, die sich in einem homogenen isotropen Medium in  $x$ -Richtung ausbreitet. Die elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$  oszilliert in der  $x$ - $y$ -Ebene, die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$  senkrecht dazu in der  $x$ - $z$ -Ebene. Beide Schwingungen haben die gleiche Frequenz  $\nu$  bzw. den gleichen Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$ , der in diesem Fall nur die  $x$ -Komponente  $k_x = 2\pi/\lambda$  hat. Ebenfalls nur jeweils eine Komponente haben die Amplitudenvektoren  $\mathbf{A}^E$  und  $\mathbf{A}^H$ . Folgende Gleichungen beschreiben die Ausbreitung der linear polarisierten Welle:



$$E_y = A_y^E \cos(k_x x - 2\pi \nu t), \quad (3.26)$$

$$H_z = A_z^H \cos(k_x x - 2\pi \nu t).$$

Ausbreitungsrichtung und Richtung der elektrischen Feldstärke bestimmen definitionsgemäß die Polarisationsebene des Lichtes, in diesem Fall ist es die  $x$ - $y$ -Ebene. Die linke Abbildung zeigt eine linear polarisierte elektromagnetische Welle, die sich in  $x$ -Richtung ausbreitet.

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  der Welle setzen wir in G (3.26) eine konstante Phase, z. B. null, für das Argument der  $\cos$ -Funktion ein. Dann bilden wir  $dx/dt$  und erhalten

$$c = \lambda \nu = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \mu_r}} = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}. \quad (3.27)$$

Daraus ergibt sich die Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  als Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im Vakuum, in dem  $\epsilon_r = \mu_r = 1$  ist.

Die Energiedichte  $w$  (Energie pro Volumen) ist  $ED$  bzw.  $BH$  für ein elektrisches bzw. magnetisches Feld. Das Zeitmittel von  $\cos^2 \omega t$  ist  $1/2$ . Damit ergibt sich für die Energiedichte einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle

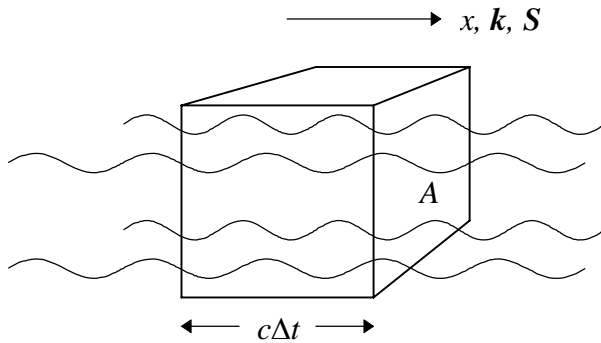
$$w = 1/2 \epsilon_r \epsilon_0 E_y^2 + 1/2 \mu_r \mu_0 H_z^2. \quad (3.28)$$

Der Poynting-Vektor  $\mathbf{S}$ , der die auf die Einheitsfläche bezogene Energiestromdichte bezeichnet, zeigt in  $x$ -Richtung und ergibt sich als Produkt aus Energiedichte und Lichtgeschwindigkeit:

$$S_x = wc. \quad (3.29)$$

Daraus folgt die wichtige Aussage, dass der Energiefluss der Strahlung in Ausbreitungsrichtung von den Quadraten der Amplituden der Feldstärken abhängt.





Die linke Abbildung zeigt den Energiefluss einer elektromagnetischen Welle, die sich in  $x$ -Richtung ausbreitet. Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Poynting-Vektor  $\mathbf{S}$  zeigen ebenfalls in  $x$ -Richtung. In der Zeit  $\Delta t$  fließt die im Quader eingeschlossene Energie durch die Fläche  $A$ . Wählt man für  $\Delta t$  eine Sekunde und für  $A$  die Einheitsfläche, ergibt sich aus einer Energiedichte eine Leistungsdichte gleichen Zahlenwerts.

Beim Durchgang durch ein Medium mit dem Brechungsindex  $n > 1$  verringert sich die als Produkt von Wellenlänge und Geschwindigkeit definierte Phasengeschwindigkeit  $c = \lambda \nu$  gegenüber der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  auf  $c = c_0/n$ . Im Folgenden wird gezeigt, dass die Frequenzabhängigkeit von  $n$  eine Dispersion ergibt, die durch ein klassisches Modell erläutert werden kann. Der Imaginärteil eines komplexen Brechungsindex beschreibt dann die Dämpfung der elektromagnetischen Welle.

Wir betrachten ein elektrisches Feld mit dem Amplitudenvektor  $\mathbf{A}^E = (0, E_0, 0)$  und führen mit  $\exp(i\omega t)$  anstelle  $\cos \omega t$  in G (3.26) eine komplexe Zeitabhängigkeit ein. Die Differentialgleichung für die durch das äußere Feld erzwungene Schwingung eines gedämpften Oszillators mit der Masse  $m$ , der Ladung  $q$  und der Eigenfrequenz  $\omega_0$  ist

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + m\gamma \frac{dy}{dt} + m\omega_0^2 y = q E_0 \exp(i\omega t), \quad (3.30)$$

wobei  $\gamma$  eine Dämpfungskonstante ist. Ein exponentieller Lösungsansatz  $y = y_0 \exp(i\omega t)$  ergibt

$$y_0 = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3.31)$$

als komplexe Schwingungsamplitude. Es entsteht ein induziertes elektrisches Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$  in  $y$ -Richtung

$$\mu_y = q y = \frac{q^2 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \exp(i\omega t). \quad (3.32)$$

Mit  $N$  Oszillatoren pro Einheitsvolumen ergibt sich für die induzierte elektrische Polarisati-on als

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} = N \boldsymbol{\mu} \quad (3.33)$$

und damit eine komplexe Suszeptibilität

$$\chi_e = \frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.35)$$

Weil im Vakuum  $\mu_r = \varepsilon_r = 1$  gilt, folgt aus der Definition  $n = c_0/c$  und G (3.27)

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}. \quad (3.36)$$

Da wir keine ferromagnetischen Stoffe in Betracht ziehen, kann mit ausreichender Genauigkeit  $\mu_r = 1$  gesetzt werden, und es ergibt sich die Maxwell-Beziehung

$$n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi_e}. \quad (3.37)$$

Zu beachten ist, dass diese Größen frequenzabhängig sind. Zum Beispiel liefert die oben schon erwähnte Orientierungspolarisation keinen Beitrag zur Suszeptibilität im optischen Frequenzbereich. Aus den Gleichungen (3.35) und (3.37) folgt, dass auch der Brechungsindex eine komplexe Größe darstellt:

$$n^2 = 1 + \frac{q^2 N}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.38)$$

Zur Aufteilung in Real- und Imaginärteil werden in der Literatur unterschiedliche Konventionen benutzt. Wir schreiben:

$$n = n' - i n''. \quad (3.39)$$

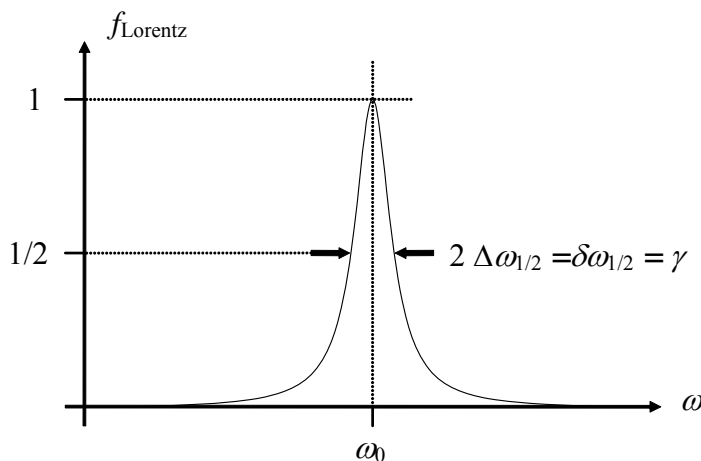
Für  $n \approx 1$ , was in gasförmigen Medien gut erfüllt ist, kann  $n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \approx 2(n - 1)$  gesetzt werden. In Resonanznähe gilt  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$  bzw.  $\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0 \approx 2\omega$ . Damit wird

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{4\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.40)$$

und

$$n'' = \frac{Nq^2}{8\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (3.41)$$

Der frequenzabhängige Quotient in G (3.41) wird durch eine Lorentzkurve beschrieben. Als Lorentz-Kurve wird allgemein eine Funktion  $y = 1/(1 + x^2)$  bezeichnet. Der Parameter  $\gamma$  entspricht der vollen Halbwertsbreite dieser Kurve.



Links sind Lorentz-Kurve und deren Halbwertsbreiten  $\Delta\omega_{1/2}$  und  $\delta\omega_{1/2}$  (*fwhm* = engl. *full width at half maximum*) dargestellt.

Die Bedeutung von Real- und Imaginärteil kann man durch folgende Überlegung veranschaulichen: Analog zu G (3.26) gilt für eine sich in  $x$ -Richtung ausbreitende Welle

$$E_y = A_y^E \exp [i(\omega t - k_x x)]. \quad (3.42)$$

Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  kann durch  $n\mathbf{k}_0$  ersetzt werden, wobei  $\mathbf{k}_0$  mit  $|\mathbf{k}_0| = \omega/c_0$  der Wellenvektor im Vakuum ist. Aus den Gleichungen (3.39) und (3.42) folgt dann

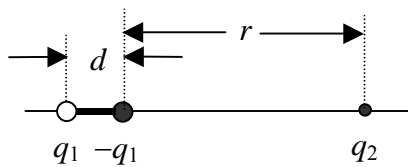
$$E_y = A_y^E \exp[i(\omega t - k_{0x} \{n' - in''\} x)] = A_y^E \exp[-n''x\omega/c_0] \exp[ik_{0x} (c_0 t - n'x)]. \quad (3.43)$$

Der erste Exponent auf der rechten Seite der G (3.43) beschreibt eine Dämpfung der Welle. Später wird gezeigt werden, wie die hier durch den Imaginärteil des Brechungsindex  $n''$  beschriebene Absorption mit dem experimentell bestimmbar Extinktionskoeffizienten zusammenhängt. Der zweite Exponent beschreibt die Dispersion. Im Zusammenhang mit G (3.40) ergibt sich daraus die Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Frequenz.

### 3.4 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Elektrische Eigenschaften der Moleküle sind für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen ebenso substantiell wie für Absorption und Dispersion. Während sich die abstoßenden Kräfte nicht ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkung beschreiben lassen, sind die van-der-Waals-Kräfte ausgehend von der Coulomb-Wechselwirkung beschreibbar. Die potentielle Energie **zweier Punktladungen  $q_1$  und  $q_2$**  im Abstand von  $r$  ist

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (3.44)$$



Als nächstes ist die Wechselwirkung eines **ortsfesten Dipols  $\mu_1 = d q_1$  mit einer Ladung  $q_2$**  im Abstand  $r$  zu berechnen. Wir betrachten ein einfaches Modell mit einer Ladung auf der Achse des Dipolmomentes, siehe links. Für  $d \ll r$  und  $x = d/r \ll 1$  ergibt sich aus der Überlagerung der Anziehung und Abstoßung der Einzelladungen

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{-q_1 q_2}{r} + \frac{q_1 q_2}{r+d} \right) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( -1 + \frac{1}{1+x} \right) \approx -\frac{q_1 q_2 x}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.45)$$

Dabei wurde die Reihe

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \dots \quad (3.46)$$

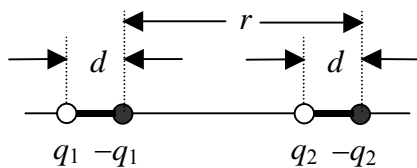
nach dem linearen Glied abgebrochen.

Man sieht aus der Abbildung und G (3.45), dass bei senkrechter Anordnung von Dipolmoment und Abstandsvektor das Potential null wird. Für alle von der senkrechten Anordnung abweichenden Geometrien ergibt sich jedoch ein Beitrag proportional zu  $r^{-2}$ .

Das ändert sich, wenn der **Dipol frei rotieren** kann, z. B. um eine Achse senkrecht zu  $r$ . Wir bezeichnen die Kernladungen mit  $-q_1$  und lassen den Schwerpunkt der Elektronenladungen  $q_1$  im Abstand  $d$  um den ortsfesten Schwerpunkt der Kernladungen rotieren. Die Rotation ersetzen wir durch die beiden extremen Lagen. Eine Lage entspricht obiger Abbildung und bei der anderen Lage ist die Ladung  $q_1$  im Abstand  $r - d$  von der Ladung  $q_2$  auf der Dipolachse. Wir addieren die Potentiale der beiden Anordnungen und müssen das Resultat durch zwei teilen, um ein mittleres Potential zu erhalten. Dazu ist die Summe in der Klammer in G (3.45) zu erweitern:

$$\left(-1 + \frac{1}{1+x}\right) \Rightarrow \left(\left[-1 + \frac{1}{1+x}\right] + \left[-1 + \frac{1}{1-x}\right]\right) \quad (3.47)$$

Bei Entwicklung der Brüche mit G (3.46) fallen nun die Glieder nullter und erster Ordnung in G (3.47) weg, und es bleiben die geraden Glieder ab zweiter Ordnung, d. h.  $d^2/r^2$ . Eingesetzt in G (3.45) ergibt das eine Abhängigkeit von  $r^{-3}$ . Rotationen der Wechselwirkungspartner erhöhen also die negative Potenz der Abstandsabhängigkeit des Potentials. Der Sachverhalt, dass das Potential aus G (3.45) durch die Rotation mit dem Faktor  $d/r \ll 1$  multipliziert worden ist, weist auch auf die Verringerung des Wechselwirkungspotentials mit zunehmender negativer Potenz des Abstandes hin.



Als weiteres Beispiel berechnen wir noch die potentielle **Energie zweier ortsfester Dipole** auf einer Achse entsprechend der linken Abbildung. Man sieht leicht, dass die Summe der Ladungen gerade den Ausdruck ergibt, den wir aus anderem Anlass auf der rechten Seite von G (3.47) aufgeschrieben haben. Es bleibt der quadratische Term übrig und wir erhalten

$$V = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.48)$$

Bei **frei beweglichen Dipolen** wächst die negative Potenz der Abstandsabhängigkeit auf sechs. Die Begründung erfolgt nicht analog zu obigem Beispiel (Punktladung und beweglicher Dipol), sondern durch Betrachtung der durch die Boltzmann-Verteilung gegebenen Wahrscheinlichkeiten für die unterschiedliche Anordnung zweier Dipole, die bei obigem Beispiel vernachlässigt wurde.

Die Wechselwirkung zwischen einem **permanenten Dipolmoment** und einem **durch das permanente Dipolmoment im Nachbarmolekül induziertem Dipolmoment** kann durch G (3.48) beschrieben werden, wenn wir für  $\mu_1$  das permanente und für  $\mu_2$  das induzierte Dipolmoment einsetzen. Nun gilt aber für das induzierte Dipolmoment die allgemeine Beziehung

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad \text{und damit} \quad \mu_2 = \alpha_2 E, \quad (3.49)$$

wobei  $E$  das vom Molekül 1 durch das permanente Dipolmoment erzeugte Feld ist.

In gleicher Weise wie der Addition der Potentiale in G (3.45) lässt sich aus der bekannten Gleichung der elektrischen Feldstärke einer Punktladung

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.50)$$

die elektrische Feldstärke eines Dipols berechnen. Man beachte:  $(1+x)^{-2} = 1 - 2x + 3x^2 - \dots$   
Es ergibt sich

$$E = \frac{2\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.51)$$

G (3.51) mit G (3.49) in G (3.48) eingesetzt ergibt

$$V = -\frac{2\mu_1\alpha_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{2\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2'}{\pi\epsilon_0 r^6}, \quad (3.52)$$

wobei  $\alpha'$  die in G (3.08) eingeführte cgs-Einheit der Polarisierbarkeit ist. Da das induzierte Dipolmoment stets dem permanenten gleichgerichtet ist, hat die Beweglichkeit der Moleküle keinen Einfluss auf  $V(r)$ .

Die **elektrische Wechselwirkung unpolarer Moleküle** entsteht durch Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung von Molekülen oder Edelgasen. Wir betrachten ein Molekül 1, das durch Fluktuationen der Elektronendichte ein zeitlich veränderliches Dipolmoment besitzt. Obwohl sich dieses Moment über kurze Zeiträume ausmittelt, erzeugt es ein ständig gleichgerichtetes induziertes Moment im Nachbarmolekül 2, wodurch eine permanente anziehende Wechselwirkung mit einer  $r^{-6}$ -Abhängigkeit entsteht. Die Stärke der Wechselwirkung hängt auch von der Polarisierbarkeit des Moleküls 1 ab, da sie die Entstehung des fluktuierenden Dipolmoments begünstigt. Diese von Fritz London erstmals beschriebene Dispersionswechselwirkung lässt sich durch die empirisch gefundene London-Formel beschreiben:

$$V = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{r^6} \frac{1}{I_1 + I_2} \alpha_1' \alpha_2'. \quad (3.53)$$

$I_1$  und  $I_2$  bezeichnen die Ionisierungsenergien der beiden Moleküle.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Abstandsabhängigkeiten  $f(r)$  und Energiebeiträge  $E$  für die Wechselwirkung zwischen Molekülen:

Wechselwirkung	$f(r)$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	Kommentar
Ion-Ion	$1/r$	250	nur für Ionen
Ion-Dipol	$1/r^2$	15	
Dipol-Dipol	$1/r^3$	2	fixierte polare Moleküle
	$1/r^6$	0,6	rotierende polare Moleküle
London (Dispersion)	$1/r^6$	2	alle Moleküle

Abstoßende Beiträge der zwischenmolekularen Wechselwirkung können durch Hinzufügung eines Terms mit einer großen ( $> 6$ ) negativen Potenz des Abstandes berücksichtigt werden. Das Lenard-Jones-Potential wird häufig in der Form

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3.54)$$

angegeben. Für  $n$  wird oft 12 eingesetzt, auch Werte bis 8 wurden verwendet. Eine Exponentialfunktion  $\exp(-C/r)$  ergibt jedoch eine bessere Beschreibung für das Abklingen der Orbitale oder deren Überlappung, die die Ursache der Abstoßung ist.

### 3.5 Magnetische Eigenschaften

Grundlage ist die am Anfang von Kapitel 3 stehende Maxwell-Gleichung

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} . \quad (3.01)$$

Für die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  wird manchmal auch  $\kappa$  geschrieben.  $\chi_m$  soll nicht für die magnetische Suszeptibilität sondern für die molare magnetische Suszeptibilität stehen, es gilt  $\chi_m = V_m \chi$ . Da die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  analog zu den elektrischen Eigenschaften der Summe der magnetischen Momente pro Volumen entspricht, ergibt sich die Dimension  $\text{Am}^2$  für die mikroskopischen magnetischen Momente. Für mit Elektronen- oder Kerneigenschaften verbundene magnetische Momente verwendet man meist  $\boldsymbol{\mu}$ , während magnetische Momente von Molekülen meist mit  $\mathbf{m}$  bezeichnet werden. Als natürliches mikroskopisches Moment sind das nach Niels Bohr benannte (Elektronen-)Magneton  $\mu_B \approx 9,274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$  (magnetisches Moment eines Elektrons mit der Bahnquantenzahl  $m_l = 1$  oder der Spinquantenzahl  $m_s = 1/2$ ) und das Kernmagneton  $\mu_N = \mu_B m_e/m_n \approx 5,051 \times 10^{-27} \text{ A m}^2$  im Gebrauch.

Für diamagnetische Stoffe hat  $\chi$  ein negatives, für paramagnetische ein positives Vorzeichen. Einige ppm-Werte (mit  $10^{-6}$  multiplizieren) sind bei 300 K (nach Tab. 3.4 HWM):

Diamagnetische Stoffe		Paramagnetische Stoffe	
H <sub>2</sub>	-0,002	O <sub>2</sub>	1,86
H <sub>2</sub> O	-9,0	O <sub>2</sub> (flüssig bei 90 K)	3 620
NaCl	-13,9	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 8H <sub>2</sub> O	632 000
Cu	-7,4	Al	21,2
Bi	-153	CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	176

Die meisten Moleküle sind nicht paramagnetisch, da sie nur abgesättigte Elektronenschalen haben. Der Diamagnetismus entsteht durch ein im äußeren Feld  $\mathbf{B}$  induziertes magnetisches Moment der Elektronen, das nach der Lenz-Regel dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Die magnetische Polarisierbarkeit wird analog zur elektrischen,  $G$  (3.06), durch

$$\mathbf{m}_{\text{ind}} = \xi \mathbf{B} \quad (3.55)$$

mit der Magnetisierbarkeit (*magnetizability*, magnetischen Polarisierbarkeit)  $\xi$ , manchmal auch  $\beta$ , beschrieben. Außerdem gilt

$$\mathbf{m}_{\text{ind}} N_A/V_{\text{mol}} = \mathbf{M} = \chi \mathbf{H} = \chi \mathbf{B}/\mu_0 \mu_r \quad \text{und mit } \mu_r \approx 1 \quad \xi N_A/V_{\text{mol}} = \chi/\mu_0. \quad (3.56)$$

Für Wasserstoffgas folgt aus  $\chi = -2 \times 10^{-9}$  (s. Tabelle oben) im Feld von 1 T der Wert  $m_{\text{ind}} = -3 \times 10^{-30} \text{ Am}^2$ . Damit ist die induzierte Magnetisierung um mehr als sechs Zehnerpotenzen kleiner als das Bohr-Magneton. Eine weitere Analogie zu den elektrischen Eigenschaften in G (3.24) findet sich in der Beziehung, die den Beitrag der Moleküle ohne eigenes Moment und den temperaturabhängigen Beitrag der Moleküle mit permanentem magnetischem Dipolmoment zusammenfasst:

$$\chi_m = N_A \mu_0 \left( \xi + \frac{m^2}{3kT} \right). \quad (3.57)$$

Wir finden in G (3.57) das empirisch gefundene Curie-Gesetz mit  $\chi_m = A + C/T$ .

Alle Moleküle besitzen einen diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität. Er entsteht durch die zirkulierenden Ströme in den im Grundzustand der Moleküle besetzten Orbitalen. Schließt die Zirkulation auch gewöhnlich unbesetzte Orbitale ein, entsteht ein Temperatur-unabhängiger (van Vleck-) Paramagnetismus. Falls das Molekül ungepaarte Elektronen enthält, dominiert der temperaturabhängige Spin-Paramagnetismus. Er ist Grundlage der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR, EPR) und soll hier etwas ausführlicher erklärt werden.

Ein Stoff wird als paramagnetisch bezeichnet, wenn er ohne äußeres Magnetfeld kein makroskopisches magnetisches Moment hat, sich aber im Magnetfeld ein solches Moment in Feldrichtung ergibt. Man kann sich das so vorstellen, dass die stochastisch orientierten mikroskopischen magnetischen Dipol-Momente in den Paramagnetika durch das Anlegen eines äußeren Feldes orientiert werden. Die Existenz eines solchen magnetischen Moments ist gleichbedeutend mit der Existenz nicht abgesättigter Elektronenschalen bzw. der Existenz ungepaarter Elektronen. Gepaarte Elektronen haben gleiche Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$ , aber entgegengesetzte Spinquantenzahlen  $s = +1/2$  und  $s = -1/2$ . Für Atome oder Moleküle mit nur abgesättigten Elektronenschalen sind alle Elektronen gepaart, d.h. die resultierenden Bahn- und Spinnmomente sind null. Um solche Teilchen mit EPR untersuchen zu können, werden sie z. B. durch Bestrahlung zeitweise in einen paramagnetischen Grundzustand überführt (z. B. Bildung freier Radikale oder Triplettzustände).

Elektronenspin-Paramagnetismus ermöglicht die EPR-Spektroskopie folgender Substanzen:

- a) Freie Radikale in Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die definitionsgemäß ein Atom, Molekül oder Ion mit einem ungepaarten Elektron darstellen, z. B.  $\text{CH}_3$ . (Die im Weiteren genannten Spezies sind aus der Definition eines freien Radikals ausgenommen.) Freie Radikale sind nicht stabil. Sie existieren mit einer endlichen Lebensdauer und können durch Bestrahlung hergestellt werden.
- b) Die natürlich existierenden Ionen der Übergangsmetalle, die im Periodensystem den 3d-, 4d-, 5d-, 4f- und 5f-Gruppen angehören. Bekanntlich stellen sie mehr als die Hälfte der Elemente des bekannten Periodensystems dar. Die Palette der unterschiedlich positiven bis negativen Ionen enthält bis zu 7 ungepaarte Elektronen.

Zur Beschreibung des Bahn- und Spinmagnetismus beginnen wir mit einer klassischen Betrachtung und gehen dann zu quantenmechanischen Größen über:

Das mit der Kreisfrequenz  $\omega$  auf einer Kreisbahn mit dem Radius  $r$  umlaufendes Elektron entspricht einem Strom  $I = -e\omega/2\pi$  mit  $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$  C als Betrag der Elementarladung. Allgemein ist das magnetische Moment eines Stromes  $I$ , der die Fläche  $A$  umfließt,  $\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{A}$ . Mit  $A = r^2\pi$  ist  $\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2} e \omega r^2$ . Mit  $L = m_e r^2 \omega$  für den Drehimpuls (Elektronenmasse  $m_e \approx 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg) ergibt sich für den Bahnmagnetismus das vom Bahndrehimpuls  $L$  abhängende magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L}. \quad (3.58)$$

Für den Spinmagnetismus gehen wir von einer rotierenden Kugel (Rotationsachse geht durch Schwerpunkt) mit der Masse  $m_e$  und der Ladung  $-e$  aus. Diese Kugel teilen wir in beliebig kleine Volumensegmente auf, wobei das Verhältnis von Segmentladung durch Segmentmasse von der Segmentgröße unabhängig ist. Danach führen wir für alle Segmente gleiche Betrachtungen wie für das Elektron auf der Kreisbahn durch. Bei der anschließenden Summierung hängen die Einzelbeiträge nicht vom Abstand  $r$  der Teilladung vom Mittelpunkt ab. Es ergibt sich analog zu G (3.58) für das Dipolmoment des Spin-Magnetismus

$$\boldsymbol{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{S}, \quad (3.59)$$

wobei  $\mathbf{S}$  den Eigendrehimpuls (Spin) des Elektrons darstellt.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass wegen der Quantelung des Drehimpulses für dessen Betrag

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \text{bzw.} \quad |\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}. \quad (3.60)$$

gilt, wobei  $\ell$  die Bahndrehimpulsquantenzahl und  $s$  die Spinquantenzahl bezeichnen. Die Komponenten in Richtung eines äußeren Magnetfelds in  $z$ -Richtung sind

$$L_z = \ell_z \hbar \equiv m_\ell \hbar \equiv m \hbar \quad \text{bzw.} \quad S_z = m_s \hbar \equiv s \hbar. \quad (3.61)$$

Es gibt  $2\ell+1$  Richtungsquantenzahlen (magnetische Quantenzahlen) für den Bahnmagnetismus

$$m_\ell \equiv m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (3.62)$$

und nur zwei Richtungsquantenzahlen für den Elektronenspin-Magnetismus

$$m_s \equiv s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \quad (3.63)$$

wobei der Gebrauch von  $s$  sowohl für die Elektronenspin-Quantenzahl  $+\frac{1}{2}$  als auch für deren Richtungsquantenzahlen  $\pm\frac{1}{2}$  Anlass zur Verwechslung geben kann.



Betrachten wir die  $z$ -Komponente des magnetischen Moments in G (3.58) und setzen für den Drehimpuls  $L_z$  mit  $\hbar$  den niedrigsten von null verschiedenen Wert aus G (3.61) ein, ergibt sich als elementare Einheit des magnetischen Bahnmoments in einem äußeren Magnetfeld das sogenannte Bohr-Magneton

$$\mu_B = -\frac{e}{2m_e} \hbar \approx 9,274 \times 10^{-24} \frac{\text{Jm}^2}{\text{Vs}}. \quad (3.64)$$

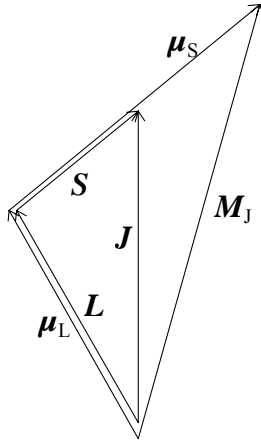
Auf der Basis des Bohr-Magneton wird nun der für die EPR wichtige  $g$ -Faktor für eine beliebige Richtungsquantenzahl  $m$  allgemein eingeführt:

$$|\boldsymbol{\mu}| = g\mu_B \sqrt{m(m+1)}. \quad (3.65)$$

Im Weiteren verwenden wir die im nächsten Kapitel 4 erklärten kleinen Buchstaben für die Quantenzahlen einzelner Elektronen und große für die Gesamt-Quantenzahlen mehrerer Elektronen in einer Schale. Aus dem Vergleich von G (3.65) mit G (3.58) und G (3.60) folgt unmittelbar, dass für den Bahnmagnetismus  $g_L = 1$  gilt. Das wurde mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$  experimentell nachgewiesen. Für den Spinmagnetismus des freien Elektrons würden die Gleichungen (3.59), (3.60) und (3.65) einen gleichen  $g$ -Faktor ergeben, was mit experimentellen Befunden nicht übereinstimmt. Schon wenn wir in G (3.59) für den Elektronenspin  $S$  mit G (3.62) und G (3.63) die Größe  $\frac{1}{2}\hbar$  einsetzen würden, ergibt sich ein Widerspruch zu der experimentell gesicherten Erkenntnis, dass das zur Spinquantenzahl  $s = \frac{1}{2}$  gehörende magnetische Eigenmoment des Elektrons einem ganzen Bohr-Magneton entspricht, also etwa ebenso groß ist wie das zur Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell = 1$  gehörige. Offensichtlich führt die im Falle des Bahnmagnetismus erfolgreiche klassische Betrachtung zu falschen Resultaten für den Spinmagnetismus. Dieses Versagen des klassischen Modells bezeichnete man als magnetomechanische Anomalie des freien Elektrons. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde 1928 von Paul Adrien Maurice Dirac durch die relativistisch quantenmechanische Beschreibung des Elektrons wieder hergestellt. Der gegenwärtig gesicherte Wert für den  $g$ -Faktor des freien Elektrons ist  $g_e \approx 2,002319304$ .

Die magnetische Resonanz beruht auf dem Zeeman-Resonanzeffekt, d. h. auf Übergängen zwischen Zuständen, die durch magnetische Aufspaltung eines Zustandes, gewöhnlich des Grundzustandes, entstehen. Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle kurz darauf eingegangen werden, was in der optischen Spektroskopie als normaler bzw. anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet wird:

Der sogenannte normale Zeeman-Effekt tritt bei Singulettzuständen auf, für die der Gesamtspin  $S = 0$  ist. Es gilt  $\mathbf{J} = \mathbf{L}$ , alle Zustände sind  $2L+1$ -fach aufgespalten, wobei der Abstand zwischen benachbarten Niveaus nur vom äußeren Magnetfeld abhängt. Für die Änderung der Richtungsquantenzahlen  $M$  bei einem Übergang gilt  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Daraus ergeben sich für optische Übergänge mit  $\Delta L = 1$  drei Linien, das sogenannte normale Zeeman-Triplett. Für die aus historischen Gründen als anomalen Zeeman-Effekt bezeichneten Aufspaltungen der Nicht-Singulett-Atome gilt die Russel-Saunders-Kopplung für die Addition von Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin:  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Die magnetischen Momente  $\boldsymbol{\mu}_L$  bzw.  $\boldsymbol{\mu}_S$  zeigen entsprechend G (3.58) bzw. (3.59) in Richtung von  $\mathbf{L}$  bzw.  $\mathbf{S}$ . Wegen der unterschiedlichen Werte von  $g_L$  und  $g_e$  zeigt  $\boldsymbol{\mu}_J$  nun jedoch nicht in die Richtung von  $\mathbf{J}$ .



Die linke Abbildung zeigt die Vektorzusammensetzung beim anomalen Zeeman-Effekt. Wegen der  $L$ - $S$ -Kopplung gilt  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Die magnetischen Momente  $\boldsymbol{\mu}_L$  und  $\boldsymbol{\mu}_S$  sind parallel zu ihren jeweiligen Drehmomenten und addieren sich zu  $\mathbf{M}_J$ , das nicht parallel zu  $\mathbf{J}$  ist. Die in den Gleichungen (3.66) bis (3.69) betrachtete Größe  $|\boldsymbol{\mu}_J|$  ist jedoch nicht der Betrag von  $\mathbf{M}_J$  sondern dessen Projektion auf die  $\mathbf{J}$ -Achse.

Für die Beträge der magnetischen Momente folgt aus G (3.65)

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\mu}_L| &= g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)}, \\ |\boldsymbol{\mu}_S| &= g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)}, \\ |\boldsymbol{\mu}_J| &= g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Der resultierende Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ist zeitlich konstant.  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  präzedieren um  $\mathbf{J}$ , so dass von ihren magnetischen Momenten nur ihre zu  $\mathbf{J}$  parallelen Komponenten wirksam werden. Daraus folgt

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)} \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)} \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) \quad (3.67)$$

Mit Hilfe des Kosinussatzes ergibt sich für die Winkel zwischen  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  bzw.  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{J}$

$$\cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) = \frac{|\mathbf{L}|^2 + |\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{S}|^2}{2|\mathbf{L}||\mathbf{J}|} \quad \text{bzw.} \quad \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) = \frac{|\mathbf{S}|^2 + |\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{L}|^2}{2|\mathbf{S}||\mathbf{J}|}. \quad (3.68)$$

Mit  $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}$ , vgl. G (3.60) und den entsprechenden Gleichungen für  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{J}$  wird

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = \mu_B \frac{J(J+1)(g_e + g_L) + \{S(S+1) - L(L+1)\}(g_e - g_L)}{2\sqrt{J(J+1)}}. \quad (3.69)$$

Verbindet man G (3.69) mit der unteren Zeile in G (3.66) und setzt weiterhin  $2g_L = g_e = 2$ , erhält man den Faktor

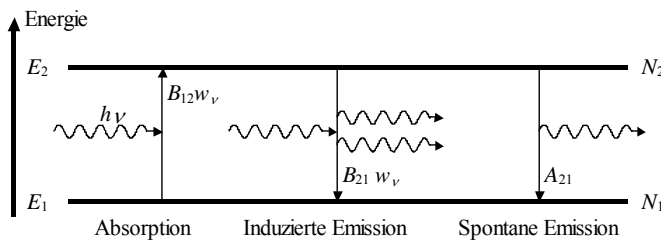
$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (3.70)$$

der nach Alfred Landé benannt worden ist. Er hatte den Faktor nach der Bohr-Sommerfeld-Quantenmechanik mit den Quantenzahlen  $J^2$  anstelle  $J(J+1)$  usw. abgeleitet.  $g_J$  ist der  $g$ -Faktor für den anomalen Zeeman-Effekt. Wenn starke Magnetfelder die  $L$ - $S$ -Kopplung stören, präzedieren  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  direkt um das äußere Magnetfeld. Infolge dieses nach Friedrich Paschen und Ernst Back benannten Effekts werden bei optischen Übergängen wieder die einfachen Aufspaltungen wie für den normalen Zeeman-Effekt beobachtet.

### 3.6 Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, Spontane und induzierte Übergänge, Strahlungsgleichungen

Ein spontanes Ereignis bedarf keines Anstoßes von außen, um ausgelöst zu werden. Das Licht thermischer Strahler, das wir visuell wahrnehmen, entsteht dadurch, dass eine Substanz bei hohen Temperaturen spontan Lichtquanten aussendet. Ein induziertes oder stimuliertes Ereignis erfolgt nur nach einem Anstoß von außen. Demnach ist ein Absorptionsvorgang immer induziert (stimuliert). Aber auch ein Emissionsvorgang kann induziert werden, wenn von außen eine Frequenz eingestrahlt wird, die der des emittierenden Übergangs entspricht.

Wir betrachten zwei Energieniveaus eines isolierten Teilchens, siehe unten. Da die folgenden Betrachtungen für zwei beliebige Zustände gelten, kann man sie allgemein mit  $i$  und  $j$  bezeichnen. Hier und in den nächsten beiden Abschnitten setzen wir  $i = 1$  und  $j = 2$ . Es sei  $E_2 > E_1$  und  $E_2 - E_1 = h\nu$ , wobei  $h \approx 6,626 \times 10^{-34}$  Js die Planck-Konstante ist. Die Besetzungszahlen der Zustände sind  $N_2$  und  $N_1$ .



Die Zahl der Teilchen, die vom Zustand 1 in den Zustand 2 übergehen, ist

$$-dN_1 = B_{12} w_\nu N_1 dt, \quad (3.71)$$

wobei  $B_{12} w_\nu$  die Absorptionswahrscheinlichkeit mit der spektralen Energiedichte  $w_\nu$  bezeichnet.

Die von den Teilchen beim Übergang absorbierte Energie wird durch

$$dW_{\text{abs}} = h\nu dN_1 \quad (3.72)$$

und die als Strahlung beim Übergang von 2 nach 1 emittierte Energie durch

$$dW_{\text{em}} = h\nu dN_2 \quad (3.73)$$

beschrieben. Für die Bilanz der Teilchen, die von 2 nach 1 gehen, muss zusätzlich zur induzierten Übergangswahrscheinlichkeit  $B_{21} w_\nu$  eine spontane Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{21}$  berücksichtigt werden:

$$-dN_2 = (B_{21}w_\nu + A_{21}) N_2 dt. \quad (3.74)$$

$B_{12}$  und  $B_{21}$  sind die Einstein-Koeffizienten für Absorption und induzierte Emission. Mit Hilfe dieser Koeffizienten konnte Albert Einstein 1917 einen einfachen und gut gesicherten Beweis der Strahlungsformel erbringen, die bereits Ende 1900 von Max Planck durch eine Interpolation (des Verhaltens der zweiten Ableitung der Entropie nach der Energie) zwischen dem Wien-Strahlungsgesetz und dem Rayleigh-Jeans-Strahlungsgesetz abgeleitet worden war.

Die Wahrscheinlichkeit  $A_{21}$  hängt nicht von äußeren Feldern ab. Die Wahrscheinlichkeit eines induzierten Übergangs ist dagegen das Produkt des  $B$ -Koeffizienten mit der spektralen Energiedichte der äußeren Felder im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$ . Die spektrale Energiedichte  $w_\nu$  hat die Dimension Energie pro Volumen und Frequenz.

Oft wird anstelle dieser Größe die spektrale Strahldichte (Strahlungsdichte)  $L_\nu$  verwendet.  $L_\nu$  entspricht der Leistung, die im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  pro Flächeneinheit in einen Kegel mit dem Raumwinkel  $\Omega=1$  ausgestrahlt wird. Der Raumwinkel  $\Omega=1$  ist dadurch definiert, dass er auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius 1 m eine Fläche von  $1 \text{ m}^2$  aus der Gesamtoberfläche von  $4\pi \text{ m}^2$  ausschneidet. Der Öffnungswinkel des entsprechenden Kegels ist etwa  $66^\circ$ . Im Vakuum gilt mit der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$ :

$$L_\nu = w_\nu c_0 / 4\pi. \quad (3.75)$$

Die Einstein-Ableitung geht von einem abgeschlossenen Hohlraum im Wärmebad mit der Temperatur  $T$  aus. Wegen des Gleichgewichts sind für beliebige zwei Zustände, zwischen denen Übergänge stattfinden, die Zahlen der absorbierten und emittierten Energiequanten gleich.  $w_\nu$  entspricht in diesem Fall der spektralen Energiedichte eines schwarzen Körpers, die mit  $\rho_\nu$  bezeichnet wird.

Aus  $(A_{21} + B_{21} \rho_\nu) N_2 = B_{12} \rho_\nu N_1$  folgt

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \rho_\nu}{A_{21} + B_{21} \rho_\nu} \quad (3.76)$$

Andererseits gilt für das System die Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right] = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]. \quad (3.77)$$

$k$  bezeichnet die Boltzmann-Konstante und  $h$  ist das Planck-Wirkungsquantum. Die statistischen Gewichte  $g_{1,2}$  sind im weiteren  $g_1 = g_2 = 1$  gesetzt, d. h. eine Entartung der Energieniveaus wird nicht berücksichtigt. Aus Gleichungen (3.76) und (3.77) ergibt sich

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{\frac{h\nu}{kT}} - B_{21}}. \quad (3.78)$$

In Gleichung (3.78) ist über das Verhältnis zwischen  $B_{12}$  und  $B_{21}$  noch keine Festlegung getroffen. Macht man aber die plausible Annahme, dass für  $T \rightarrow \infty$  auch  $\rho_\nu \rightarrow \infty$  gelten muss, ergibt sich aus G (3.78) die Relation  $B_{12} = B_{21}$ . Für die Bestimmung des Verhältnisses zwischen  $A_{21}$  und  $B_{21}$  wird das im Juni 1900 von Lord Rayleigh und James Hopwood Jeans aufgestellte Strahlungsgesetz herangezogen. Im niederfrequenten Bereich ( $h\nu \ll kT$ ) muss G (3.78) mit dem Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c_0^3} \quad (3.79)$$

übereinstimmen, das wir weiter hinten mit klassischer Physik bzw. mit klassischer Statistik herleiten werden. Mit  $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + h\nu/kT$  für  $h\nu \ll kT$  ergibt sich unter Beachtung von  $B_{12} = B_{21}$  aus G (3.78)

$$\rho_\nu = \frac{A_{21} kT}{B_{21} h\nu}. \quad (3.80)$$

Aus den Gleichungen (3.79) und (3.80) folgt damit das für beliebige Relationen von  $h\nu$  zu  $kT$  gültige Verhältnis des spontanen zum induzierten Übergangskoeffizienten

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3}. \quad (3.81)$$

G (3.81) in (3.78) eingesetzt ergibt die berühmte Planck-Strahlungsformel:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (3.82)$$

Verwendet man anstelle der frequenzabhängigen Energiedichte  $\rho_\nu d\nu$  die wellenlängenabhängige Energiedichte  $\rho_\lambda d\lambda$ , ergibt sich im Vakuum unter Beachtung von  $\nu = c_0/\lambda$  und  $d\nu = -c_0/\lambda^2 d\lambda$

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi h c_0}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc_0}{\lambda kT}} - 1}. \quad (3.83)$$

Das für  $h\nu \ll kT$  gültige Rayleigh-Jeans-Gesetz ist bei Einsteins Ableitung der Planck-Strahlungsgleichung verwendet worden. Andere Strahlungsgesetze sind aber nicht verwendet worden und können im Rahmen der Einstein-Ableitung als Schlussfolgerung aus der Planck-Strahlungsgleichung präsentiert werden:

Für  $h\nu \gg kT$  gilt  $\exp(h\nu/kT) \gg 1$ , und es ergibt sich aus G (3.82) als Spezialfall das bereits 1896 von Wilhelm Wien in dieser Form (bis auf die später bestimmten Faktoren  $8\pi h/c_0^3$  und  $h/k$ ) abgeleitete und nach ihm benannte Wien-Strahlungsgesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (3.84)$$

Bildet man von Gleichung (3.83) die erste Ableitung nach der Wellenlänge und setzt sie null, erhält man ein Maximum der spektralen Energiedichte des schwarzen Körpers bei  $\lambda_{\max}$ . Die Wellenlänge folgt der Beziehung

$$\lambda_{\max} T = \text{const.} \approx \frac{h c_0}{k 4,9651} \approx 2,8978 \text{ mm K} \quad (3.85)$$

und beschreibt eine Verschiebung des Maximums der Intensitätsverteilung mit wachsender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen hin. (Die Zahl 4,9651 ist die in der letzten Dezimale gerundete Nullstelle der Ableitung; entsprechend ist die Zahl 2,8978 gerundet.) Dieses von Wien 1893 abgeleitete *Verschiebungs-Gesetz* war die Grundlage für seine Überlegungen zur Aufstellung der ersten Form des *Strahlungs-Gesetzes*. Bei 300 K liegt das Maximum der Strahlung des schwarzen Körpers bei ca. 10  $\mu\text{m}$  im Infrarot. Erst bei etwa 4000 K rückt es ins sichtbare Spektrum.

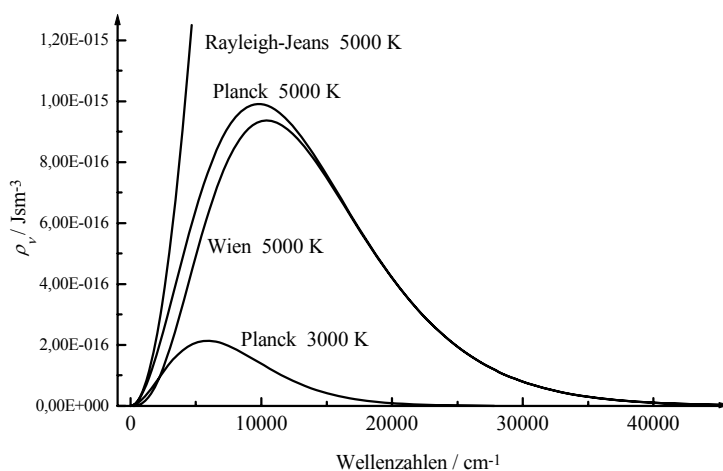
Aus den Gleichungen (3.83) und (3.85) ergibt sich das Gesetz

$$\rho_{\lambda}^{\max} = \text{const.} \cdot T^5 \quad (3.86)$$

für die Energiedichte im Bereich des Maximums. Der Vollständigkeit halber wird noch das von Josef Stephan 1878 experimentell gefundene und von Ludwig Eduard Boltzmann thermodynamisch begründete Stefan-Boltzmann-Gesetz genannt, das sich aus der Integration von G (3.83) ergibt:

$$\int_0^{\infty} \rho_{\lambda} d\lambda = T^4 \frac{8\pi^6 k^4}{15 c_0^3 h^3} = \sigma T^4. \quad (3.87)$$

Die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers ist der vierten Potenz der Temperatur proportional. Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei obigen Gleichungen Energiedichten verwendet worden sind. Zur Umrechnung in die häufig in der Literatur anzutreffenden Strahldichten ist G (3.75) zu verwenden. Zum Beispiel wandelt sich in G (3.87) bei Verwendung von  $L_{\lambda}$  an Stelle von  $\rho_{\lambda}$  der Faktor  $\sigma$  in  $2\pi^5 k^4 / (15c_0^2 h^3) \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  um.



Links ist die Frequenzabhängigkeit der spektralen Energiedichte des schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 5000 K nach den Gesetzen von Wien, Rayleigh-Jeans und Planck dargestellt. Anstelle der Frequenz  $\nu$  ist die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \nu/c_0$  aufgetragen. Zusätzlich ist der Verlauf nach Planck für die Temperatur von 3000 K angegeben. Der sichtbare Bereich des Spektrums liegt zwischen  $13000 \text{ cm}^{-1}$  und  $26000 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei Verwendung der Einstein-Koeffizienten ergibt sich aus einer Umstellung von G (3.80) das Verhältnis von spontaner zu induzierter Emissionswahrscheinlichkeit

$$\frac{A_{21}}{B_{21} \rho_{\nu}} = \frac{h\nu}{kT}. \quad (3.88)$$

Für eine Temperatur von 300 K liegt das Gleichgewicht zwischen beiden Wahrscheinlichkeiten bei  $\nu = k \cdot 300 \text{ K} / h \approx 6,25 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ , bzw.  $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$  oder  $\lambda = 48 \mu\text{m}$ , also im fernen Infrarot. Das gilt für den schwarzen Strahler, der am besten durch einen temperierten Hohlraum realisiert wird, dessen Strahlung durch eine kleine Öffnung nach außen tritt. Beim Laser treten wesentlich höhere Strahlungsdichten als im schwarzen Körper auf. Durch Konzentration der Strahlungsdichte auf ein extrem schmales Frequenzspektrum überwiegt für die Laser auch im höherfrequenten Bereich die induzierte Emission.

Zur weiteren Erläuterung des Verhältnisses von spontaner zu induzierter Emission führen wir die Eigenschwingungen ein, für die sich auch im deutschen Sprachgebrauch das englische Wort "Mode" (engl. *mode* = Art und Weise, *not fashion*) eingebürgert hat. Dabei kann man das Photonenbild oder das Wellenbild in einem mit parallelen Spiegeln abgeschlossenen kubischen Raum verwenden: Im *Photonenbild* wird ein Photon zwischen den Spiegeln „hin“ und „her“ reflektiert. Im *Wellenbild* verschwindet die Feldstärke einer stehenden Welle am Rand des Raumes. Deshalb muss ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda/2$  dem Spiegelabstand  $L$  entsprechen. Es gibt in der Literatur ein weiteres Wellenbild, das anstelle einer stehenden Welle eine hin- oder zurücklaufende Welle verwendet. Dann muss der Spiegelabstand einem Vielfachen von  $\lambda$  entsprechen, und der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ergibt sich wegen der unterscheidbaren positiven und negativen Ausbreitungsrichtung als  $\mathbf{k} = (2\pi/L) (n_x, n_y, n_z)$  für positive und negative ganze Werte von  $n_i$ . Wir betrachten jedoch im Weiteren das Bild einer stehenden Welle im Vakuum. Der Wellenvektor für eine beliebige stehende Welle im Würfel mit der Kantenlänge  $L$  ist

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (3.89)$$

mit  $n_i$  als positiven ganzen Zahlen. Es gilt mit  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c_0}{\lambda} = |\mathbf{k}| \frac{c_0}{2\pi} = \frac{c_0}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (3.90)$$

Ein Vektor  $\mathbf{A}$  ergibt sich aus der Summe aller Moden mit

$$\mathbf{A} = \sum_j \mathbf{a}_j \cos(\mathbf{k}_j \mathbf{r} - \omega_j t), \quad (3.91)$$

wobei die  $\mathbf{a}_j$  Amplitudenvektoren darstellen und jeder Index  $j$  ebenso wie jeder Wellenvektor  $\mathbf{k}_j$  für eine bestimmte Kombination von  $(n_x, n_y, n_z)$  stehen. Wir betrachten  $\mathbf{A}$  als Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes. Dann gilt wegen der Zeitunabhängigkeit des Feldes  $\text{div} \mathbf{A} = 0$  und für jeden Wert von  $j$  das Skalarprodukt  $\mathbf{k}_j \mathbf{a}_j = 0$ . Der Wellenvektor steht also senkrecht auf dem Amplitudenvektor. Die Welle ist transversal und kann als Linearkombination zweier linear polarisierter Wellen dargestellt werden. Deshalb hat jeder Vektor  $\mathbf{k}_j$  zwei Eigenschwingungen (zwei Zustände, zwei Moden).

Wegen der in Gleichung (3.89) dargestellten Form des Wellenvektors lässt sich jeder Vektor  $\mathbf{k}$  durch einen Punkt in einem dreidimensionalen  $k$ -Raum darstellen. Dieser Raum unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Raum dadurch, dass er nur Punkte für die ganzzahligen Werte von  $n_x, n_y$  und  $n_z$  enthält.

Die Zahl  $\Delta n$  der möglichen Werte von  $\mathbf{k}$  in den Intervallen  $\Delta k_x, \Delta k_y$  und  $\Delta k_z$  ist gleich dem Produkt  $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ , d. h., es gilt wegen  $k_i = (\pi/L) n_i$

$$\Delta n = \frac{L^3}{\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \quad (3.92)$$

Die Zahl der Punkte im Bereich  $|\mathbf{k}|$  bis  $|\mathbf{k}| + \Delta|\mathbf{k}|$  entspricht dem Volumen einer Kugelschale. Da jedoch nur positive  $n_i$  betrachtet werden, ist nur der entsprechende Oktant (1/8 des gesamten Kugelschalenvolumens) zu betrachten:

$$\Delta n = \frac{L^3}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} |\mathbf{k}|^2 \Delta|\mathbf{k}|. \quad (3.93)$$

Berücksichtigt man nun außerdem, dass für jeden Vektor die beiden Polarisationsmöglichkeiten der Welle zwei Moden ergeben, gilt für die Zahl der unterschiedlichen Moden pro Einheitsvolumen

$$\frac{\Delta n}{L^3} = \frac{1}{\pi^2} |\mathbf{k}|^2 \Delta|\mathbf{k}|. \quad (3.94)$$

Der Übergang von Differenzen ( $\Delta$ ) zu differentiellen Größen ( $d$ ) ergibt sich, wenn man  $\Delta n/L^3$  durch  $n(\nu) d\nu$  (Zahl der Moden pro Volumen im differentiell kleinen Frequenzbereich) und  $\Delta|\mathbf{k}|$  durch  $d|\mathbf{k}|$  unter Beachtung von  $|\mathbf{k}| = 2\pi \nu/c_0$  ersetzt. Damit wird

$$n(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c_0^3}. \quad (3.95)$$

An dieser Stelle machen wir einen kleinen Einschub, um die Herleitung der Strahlungsformel nach Rayleigh nachzuholen. Klassische potentielle plus kinetische Energie eines schwingenden Oszillators ergeben pro Teilchen die Energie  $kT$ . Damit wird  $\rho_\nu = n(\nu) kT$  und wir erhalten das schon erwähnte Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c_0^3}. \quad (3.79)$$

Nach Beendigung dieses Rückblicks setzen wir G (3.81) in (3.95) ein und erhalten als Verhältnis der Emissionskoeffizienten

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = n(\nu) h\nu. \quad (3.96)$$

Durch Erweiterung dieser Beziehung mit der spektralen Energiedichte  $w_\nu$  ergibt sich das Verhältnis der induzierten zur spontanen Emissionswahrscheinlichkeit als

$$\begin{aligned} \frac{B_{21} w_\nu}{A_{21}} &= w_\nu \frac{1}{n(\nu)} \frac{1}{h\nu} = \\ &= \frac{\text{Energie von } N \text{ Photonen}}{\text{Volumen} \times \text{Frequenz}} \frac{\text{Volumen} \times \text{Frequenz}}{\text{Zahl der Moden}} \frac{1}{\text{Energie eines Photons}} = \\ &= \frac{\text{Zahl der } N \text{ Photonen}}{\text{Zahl der Moden}}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Auf eine Mode bezogen heißt das: Das Verhältnis der induzierten zur spontanen Emissionswahrscheinlichkeit ist für eine beliebige Mode gleich der Zahl der Photonen in dieser Mode. Damit erhält die Darstellung der induzierten Emission in Abbildung am Beginn dieses Kapitels folgende Erklärung: *Induzierte Emission tritt auf, wenn ein Photon mit der entsprechenden Energie auf eine Mode trifft, die viele Photonen enthält.*



Mit den bisher hergeleiteten Beziehungen ist eine Betrachtung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen, Molekülen oder Festkörpern in anschaulicher Weise möglich. Wir werden zwar Ergebnisse quantentheoretischer Betrachtungen in die Darstellung einbeziehen, aber auf eine Herleitung verzichten. Im vorliegenden Fall kann man die exakten quantentheoretischen Beschreibungen durch halbklassische Ableitungen ersetzen.

Wir betrachten einen Dipol, z. B. einen Antennenstab, dessen Ladungsverteilung sich mit der Kreisfrequenz  $\omega$  ändert. Das zeitabhängige elektrische Dipolmoment sei

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \boldsymbol{\mu} \cos \omega t. \quad (3.98)$$

Die Strahlungsleistung eines klassisch (spontan) strahlenden Dipols ergibt sich aus der Elektrodynamik als die mittlere abgestrahlte Leistung (Landau/Lifschitz II, S. 205).

Den zeitlichen Mittelwert einer periodischen Funktion  $f$  bezeichnen wir mit  $\langle f \rangle$ , z. B.  $\langle \cos^2 \omega t \rangle = 1/2$ . Es folgt

$$\langle P_{\text{em}} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c_0^3} \left\langle \left[ \frac{d^2 \boldsymbol{\mu}(t)}{dt^2} \right]^2 \right\rangle = \frac{\omega^4 \boldsymbol{\mu}^2}{12\pi\epsilon_0 c_0^3}. \quad (3.99)$$

Das Korrespondenzprinzip beruht auf dem Sachverhalt, dass quantenmechanische Systeme für hohe Quantenzahlen den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen. Dadurch konnten Auswahlregeln aufgestellt und Aussagen über Intensität und Polarisation von Spektrallinien gemacht werden. Unter Ausnutzung dieses Prinzips kann man nun folgenden Weg gehen: Wir setzen in G (3.99) für das Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}$  den entsprechenden Operator ein, wobei  $q$  den Betrag der um den Abstand  $r$  gegeneinander verschobenen Ladungen darstellt. Der Vektor  $\boldsymbol{\mu}$  wird durch den mit 2 multiplizierten Vektoroperator  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  bzw.  $q\hat{\mathbf{r}}$  ersetzt. Der Faktor 2 ist wegen der beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins hinzugefügt. Mit diesem Operator ergibt sich das Dipolmoment eines Übergangs vom Zustand 2 in den Zustand 1 als

$$\mathbf{M}_{21} = q \int \psi_2^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1 d\tau, \quad (3.100)$$

wobei  $\psi_1$  die Wellenfunktion des Zustands 1 und  $\psi_2^*$  die entsprechende konjugiert komplexe Größe des Zustands 2 sind. Es wird über alle Variablen der Funktionen (hier also über den Raum) integriert. Damit folgt für den Erwartungswert der Leistung aus G (3.99)

$$\langle P_{21} \rangle = \frac{\omega^4}{3\pi\epsilon_0 c_0^3} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (3.101)$$

Da  $\hat{\mathbf{r}}$  ein Vektoroperator ist, stellt auch  $\mathbf{M}_{21}$  einen Vektor dar:  $|\mathbf{M}_{21}|^2 = M_{21x}^2 + M_{21y}^2 + M_{21z}^2$ .

Für einen spontan strahlenden Dipol ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{21} = \frac{\langle P_{21} \rangle}{h\nu} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c_0^3 \hbar} |\mathbf{M}_{21}|^2 = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 c_0^3 \hbar} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (3.102)$$

Da die Beziehung  $A_{21}/B_{21} = 8 h \nu^3 / c_0^3$  als G (3.81) unter allgemeinen Voraussetzungen hergeleitet worden ist, kann Durch Kombination von G (3.102) mit G (3.81) der Einstein-Koeffizient der induzierten Emission berechnet werden:

$$B_{21} = \frac{2\pi^3}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (3.103)$$

Die Gleichungen (3.102) und (3.103) beschreiben den Zusammenhang der Emissions-Koeffizienten  $B_{21}$  und  $A_{21}$  und des Absorptionskoeffizienten  $B_{12}$  ( $= B_{21}$ ) mit dem Dipolmoment des Übergangs  $\mathbf{M}_{21}$ , das durch G (3.100) mit den Wellenfunktionen der betrachteten Zustände verbunden ist. Da die zu untersuchenden Teilchen durch diese Wellenfunktionen charakterisiert werden, stellen Gleichungen (3.102) und (3.103) eine wesentliche Grundlage der Wechselwirkung von Teilchen mit elektromagnetischer Strahlung dar. Sie sind Grundlage vieler spektroskopischer Experimente. Selten wird jedoch das Dipolmoment  $\mathbf{M}$  des Übergangs berechnet. Auch ohne Berechnung kann man aus im Kapitel 4 erläuterten Symmetriebetrachtungen heraus eine Aussage machen, ob  $\mathbf{M}$  null ist oder einen endlichen Wert annimmt (verbotene und erlaubte Übergänge).

### 3.7 Linien und Bandenintensitäten in optischen Spektren

Pierre Bouguer stellte 1726 fest, dass die Schwächung eines Lichtstrahls im absorbierenden Medium proportional der Intensität dieses Strahles und der Länge des Mediums ist. Johann Heinrich Lambert beschrieb 1760 diesen Sachverhalt durch eine Gleichung und August Beer fand 1852 schließlich bei Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen, dass die Durchlässigkeit eines Stoffes bei unverändertem Querschnitt nur von der durchstrahlten Stoffmenge abhängt. Die Erkenntnisse führten zu dem für die quantitative optische Spektroskopie fundamentalen Gesetz, das in der Literatur in unterschiedlicher Weise nach dem letzten, den letzten beiden oder allen drei Entdeckern benannt worden ist. Bezeichnet man mit  $I = D I_0$  den von einer absorbierenden Schicht durchgelassenen Teil der Strahlungsintensität, dann gilt für den dekadischen Logarithmus der Durchlässigkeit bzw. die Durchlässigkeit

$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\varepsilon_\nu c_M d \quad \text{bzw.} \quad D = \exp(-\varepsilon_\nu c_M d \ln 10). \quad (3.104)$$

Im Beer-Gesetz bezeichnet  $\varepsilon_\nu$  den frequenzabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten und  $d$  die Schichtdicke der Substanz (gewöhnlich in cm).  $c_M$  ist die Konzentration der absorbierenden Substanz, die gewöhnlich in Mol pro Liter angegeben und oft,

Molarität genannt wird. Die Dimension von  $\varepsilon_\nu$  ist  $\text{Volumen} \times \text{Mol}^{-1} \times \text{Schichtdicke}^{-1}$ , mit den gewöhnlichen Angaben in Mol pro Liter und cm Schichtdicke also  $1000 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ . Die um den Faktor 10 größere SI-Einheit  $\text{m}^2$  pro Mol wird kaum verwendet. Leider wird der molare Extinktionskoeffizient in der Literatur oft ganz ohne Dimension angegeben, obwohl er im Gegensatz zur Extinktion  $\varepsilon_\nu c_M d$  eine dimensionsbehaftete Größe ist. Zusätzliche Verwechslungsmöglichkeiten treten durch Verwendung des natürlichen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\nu^n$  auf, wobei in G (3.104) anstelle des dekadischen den natürlichen Logarithmus verwendet wird. Es gilt  $\varepsilon_\nu^n = \varepsilon_\nu \ln 10 \approx \varepsilon_\nu 2,03$ .

Der hier empirisch eingeführte Extinktionskoeffizient hängt mit dem Imaginärteil des Brechungsindex zusammen, der in G (3.43) die Dämpfung der elektrischen Feldstärke beim Durchgang durch ein Medium beschreibt. Da die Strahlungsenergie proportional dem Quadrat der Amplituden der Feldstärke ist, vgl. Kapitel 2.1, ergibt sich aus dem Vergleich der Gleichungen (3.43) und (3.104) die Beziehung

$$2n''\omega/c_0 = \varepsilon_\nu^n c_M = m_\nu, \quad (3.105)$$

in der  $\varepsilon_\nu^n c_M$  der natürliche Extinktionsmodul  $m_\nu$  (Extinktion pro Längeneinheit) ist. G (3.41) in (3.105) eingesetzt ergibt, dass die Extinktion in Nähe der Resonanz durch eine Lorentzkurve dargestellt wird.

Für praktische Anwendungen ist es jedoch vorteilhaft, die integrale Extinktion einer Linie oder Bande zu messen. Zur Ableitung der entsprechenden Beziehung beschränken wir uns auf lineare Absorption. Dann gilt bei senkrecht auf die Fläche  $F$  gerichteten Strahl, dass die einfallende spektrale Strahlungsintensität  $I = c_0 w_\nu F$  ist. Die absorbierte spektrale Intensität ergibt sich aus der Beziehung  $I = I_0 \exp(-m_\nu x)$ , vgl. Gleichungen (3.104) und (3.105),

$$dI = c_0 w_\nu F m_\nu dx. \quad (3.106)$$

Mit  $F$  als Einheitsfläche erhält man durch Integration der  $x$ -Koordinate über die Einheitslänge die spektrale absorbierte Intensität  $I_{\text{abs}}$  pro Einheitsvolumen

$$I_{\text{abs}} = c_0 w_\nu m_\nu, \quad (3.107)$$

die eine Funktion der Frequenz ist. Über den Frequenzbereich einer Linie (oder Bande) kann die spektrale Energiedichte  $w_\nu$  der eingestrahnten elektromagnetischen Welle als konstant angenommen werden. Dadurch ergibt sich bei Integration über den Frequenzbereich einer Linie für die integrale absorbierte Intensität, die eine Leistungsdichte darstellt:

$$\frac{dw_{\text{abs}}}{dt} = \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} c_0 w_\nu m_\nu d\nu = c_0 w_\nu \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} m_\nu d\nu = c_0 w_\nu s. \quad (3.108)$$

Der hiermit eingeführte integrale Absorptionskoeffizient bzw. integrale Extinktionsmodul  $s$  kann auch nach Division durch die Konzentration der Substanz als integraler Extinktionskoeffizient aufgefasst werden. Er ist für eine praktische Messung geeigneter als der frequenzabhängige Wert. Man darf natürlich nicht über das gesamte Spektrum sondern nur über die betrachtete Linie (Bande) integrieren.

Bei einem Übergang zwischen nicht entarteten Energieniveaus mit  $E_k > E_i$  und  $N_k \ll N_i$  ist die Nettorate der Übergänge  $i \rightarrow k$ , vgl. G (3.71),  $B_{ik} w_\nu N_i$ . Bei jedem Übergang wird die Energie  $h \nu_{ik}$  absorbiert.  $N_i$  sei die Zahl der Zustände pro Einheitsvolumen. Dann gilt für die im Einheitsvolumen absorbierte Leistung

$$\frac{dw_{\text{abs}}}{dt} = h \nu_{ik} B_{ik} w_\nu N_i. \quad (3.109)$$

Mit den Gleichungen (3.108), (3.109) und (3.103) ergibt sich

$$s = \frac{h \nu_{ik} B_{ik} N_i}{c_0} = \frac{2\pi^3 \nu_{ik} N_i}{3\epsilon_0 c_0 h} |\mathbf{M}_{ik}|^2. \quad (3.110)$$

Diese Gleichung verbindet den integralen Absorptionskoeffizienten mit dem Dipolmoment des Überganges, d. h. einen aus dem experimentell gemessenen Spektrum bestimmten Parameter mit dem quantenmechanischen Erwartungswert. Letzterer ist nicht leicht berechenbar und hängt von der Symmetrie des Moleküls oder Festkörperbausteins bzw. Störungen dieser Symmetrie ab. Deshalb sind quantitative Aussagen aus optischen Spektren problematisch.