

6 Einige physikalische Grundlagen der optischen Spektroskopie

Mit optischen Verfahren lassen sich die Rotationsspektren kleiner Moleküle, alle Raman-Rotationsspektren, die Schwingungsspektren einschließlich der Raman-Spektren und die Elektronenspektren der Bindungselektronen untersuchen. Einige quantenmechanische Grundlagen der optischen Spektroskopie wurden bereits im Kapitel 3 behandelt, und die optischen Messmethoden werden Gegenstand des nachfolgenden Kapitels 7 sein. Das vorliegende Kapitel soll für die Rotations-, Schwingungs- und Elektronenspektren der Bindungselektronen den Zusammenhang mit der Struktur der untersuchten Substanz erläutern. Eine Ausnahme wird gleich am Anfang gemacht: Da Rotationsspektren größerer Moleküle mit einer Frequenz-variablen Mikrowellentechnik untersucht werden, wird diese an anderer Stelle nicht erläuterte Messmethode hier kurz dargestellt.

6.1 Rotationsspektroskopie

6.1.1 Mikrowellenmessverfahren

Absorptionsmessungen der Rotationsübergänge setzen die Existenz eines permanenten Dipolmoments voraus. Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment aber eine anisotrope Polarisierbarkeit senkrecht zur Drehachse haben, können mit Raman-Streuung gemessen werden. Während Rotationsspektren kleinere Moleküle, z. B. H₂, mit optischen Verfahren im fernen Infrarot untersucht werden, verschiebt sich die Frequenz der Rotationsübergänge bei größeren Trägheitsmomenten der Moleküle in den Bereich der HF-Spektroskopie. Deshalb wird die Rotationsspektroskopie häufig als Mikrowellenspektroskopie bezeichnet.

Zur Erzeugung der Mikrowellen kann man Elektronen-Laufzeit-Röhren einsetzen. Das Reflex-Klystron ist nur in einem engen Frequenzbereich abstimmbar. Das Carcinotron (Rückwärtswellenröhre) kann durch Variation der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahles in einem größeren Bereich abgestimmt werden. Das Magnetron nutzt eine ringförmige inhomogene Verzögerungsleitung, die konzentrisch als Anode um eine zentrale Kathode angeordnet ist. Das dadurch erzeugte radiale elektrostatische Feld steht senkrecht auf einem axialen statischen Magnetfeld, das kreisförmige Elektronenbahnen verursacht. Mikrowellengeneratoren auf Halbleiterbasis lassen sich mit Gunn-Dioden oder Avalanche-(Lawinen-) Dioden aufbauen. Die Gesamtheit der Laufzeitröhren- bzw. Diodenoszillatoren überstreicht den Mikrowellenbereich von 1 bis 150 GHz. Jedoch sind die einzelnen Oszillatoren wie auch die Wellenleiter (von 3 bis 100 GHz werden Hohlleiter eingesetzt) nur in einem Teil dieses Frequenzbereichs optimal einsetzbar.

Die Messung der Mikrowellenabsorption durch die Probe erfolgt mittels einer Mikrowellen-Diode. Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit können Modulationsverfahren (z. B. 100 kHz-Frequenzmodulation des Mikrowellengenerators oder auf die Probe wirkendes elektrisches Wechselfeld im kHz-Bereich, das einen Stark-Effekt erzeugt) mit anschließender phasenempfindlicher Gleichrichtung eingesetzt werden, vgl. Kapitel 5.5. Die zu untersuchende gasförmige Substanz muss unter einem geringen Druck stehen (100 bis 10^{-3} Pa), um eine Stoßverbreiterung der Spektrallinien zu vermeiden. Letztere tritt auf, wenn die Häufigkeit der Stöße, die ein Molekül pro Sekunde erfährt, größer als die Linienbreite (in Hz gemessen) für ein stoßfreies Molekül ist. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit verwendet man Hohlleiter mit einer Länge von etwa einem Meter als Absorptionzellen. Eine stark vereinfachte Darstellung eines Mikrowellenspektrometers (ohne Frequenz- oder Effekt-Modulation) enthält Abbildung 6.1.

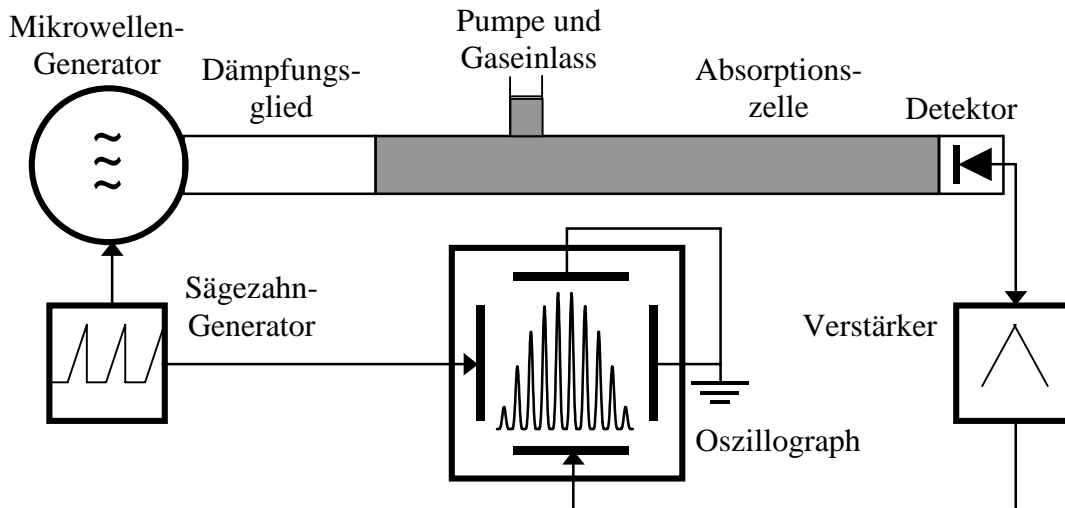


Abb. 6.1 Blockschaltbild eines einfachen Mikrowellenspektrometers.

Eine Frequenzmodulation des Mikrowellengenerators und phasenempfindliche Gleichrichtung mit dieser Frequenz (nach der Mikrowellengleichrichtung) erlaubt eine Einengung der Bandbreite des Nachweiskanals und damit eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Eine Effektmodulation lässt sich durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes (50 Hz bis 100 kHz, Feldstärke etwa 100 V/cm) erreichen. Bei phasenempfindlicher Gleichrichtung mit dieser Frequenz werden nur die Signalanteile erfasst, die durch einen Stark-Effekt moduliert werden, vgl. Kapitel 6.5.

6.1.2 Energieniveaus des starren Rotators

Die Energie eines Körpers, der sich um die Achsen x , y und z mit den Winkelgeschwindigkeiten ω_x , ω_y bzw. ω_z frei dreht und bezüglich dieser Achsen die Trägheitsmomente I_x , I_y bzw. I_z und die Drehimpulse $L_{x,y,z} = I_{x,y,z} \omega_{x,y,z}$ hat, ist in klassischer Betrachtung

$$E = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \quad (6.01)$$

Beim sphärischen Rotor (tetraedrische oder oktaedrische Symmetrie des Moleküls z. B. bei CH_4 oder SF_6) ist $I_x = I_y = I_z = I$. Allgemein gilt $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L^2$. Beim Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Betrachtung wird L^2 durch $J(J+1)\hbar^2$ ersetzt, vgl. Kapitel 3.1.4, und es ergibt sich

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = h B J(J+1). \quad (6.02)$$

Dabei stellt J nicht mehr den klassischen Drehimpuls sondern die quantenmechanische Drehimpuls-Quantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$ dar.

Die Rotationskonstante B ist durch G (6.02) als Frequenz definiert:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{h}{8\pi^2 I}. \quad (6.03)$$

Oft werden die Niveaus nicht durch die Energie E_J oder die Frequenz E_J/h sondern durch Rotationsterme $F_J = E_J/hc$ mit der Dimension einer Wellenzahl bezeichnet. Will man solche Wellenzahlen mit der üblichen Dimension cm^{-1} verwenden, muss im Zähler der G (6.03) noch die Lichtgeschwindigkeit c in cgs-Einheiten hinzumultipliziert werden.

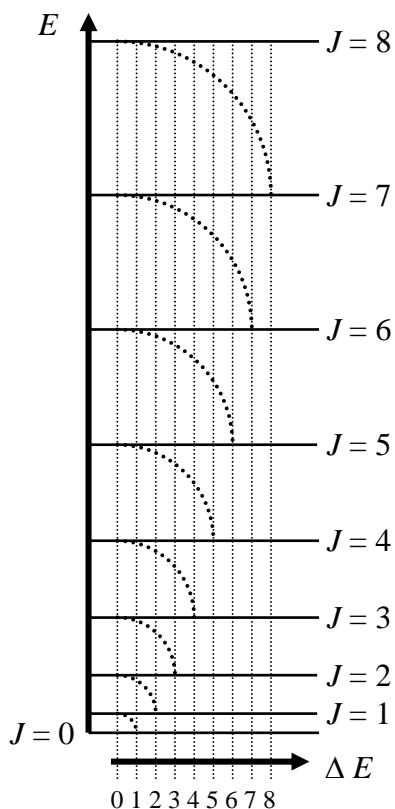


Abb. 6.2 Rotationsenergie und Energiedifferenz

Die Bedeutung der Rotationskonstante B wird offensichtlich, wenn man zwei benachbarte Rotationsübergänge $J-1 \rightarrow J$ und $J \rightarrow J+1$ betrachtet. In G (6.02) eingesetzt ergibt sich als Übergangsenergie $E_J - E_{J-1} = 2hBJ$ bzw. $E_{J+1} - E_J = 2hB(J+1)$. Bildet man die Differenz der beiden Ergebnisse, erhält man als Frequenzdifferenz $2B$ für benachbarte Rotationsübergänge, siehe Abb. 6.2.

Ausgehend von G (6.01) kann auch der symmetrische Rotor beschrieben werden, für den die Trägheitsmomente bezüglich zweier Achsen gleich ($I_x = I_y = I_B$) aber unterschiedlich zum Trägheitsmoment der ausgezeichneten Hauptachse ($I_z = I_A$) sind. Für $I_A > I_B$ hat der Rotor die Form eines Pfannkuchens (z. B. C_6H_6); für $I_A < I_B$ ähnelt er einer Zigarre (z. B. CH_3Cl). Die Energiewerte des Hamilton-Operator sind in Kapitel 3.1.4 hergeleitet worden, siehe G (3.35):

$$E_{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2}{2I_B} [J(J+1) - K^2] + \frac{\hbar^2}{2I_A} K^2, \quad 0 \leq K \leq J. \quad (6.04)$$

K ist eine Richtungsquantenzahl, vgl. Kapitel 3.1.4. Für $K=0$ haben wir es mit einer Rotationsachse senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls zu tun. Für $K=J$ ist die Rotationsachse nahezu parallel zur Symmetrieachse. Die Quotienten in G (6.04) können analog zu G (6.02) durch mit der Planck-Konstante multiplizierte Rotationskonstanten B und A ersetzt

werden, wobei in G (6.03) I durch I_B bzw. I_A auszutauschen sind. Auswahlregeln für die Rotationsübergänge in Emission oder Absorption sind $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 0$, während bei Rotations-Raman-Spektren für den linearen Rotor $\Delta J = 0, \pm 2$ und für den symmetrischen Rotor $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta K = 0$ gelten.

G (6.04) enthält auch den Spezialfall des linearen Rotors, der in Kapitel 3.1.4 mit Hilfe der zyklischen Randbedingung behandelt worden war. Für den linearen Rotor (z. B. CO_2 und HCl) ist $I_A = 0$ und stabile Rotationsachsen sind senkrecht zur Symmetrieachse, woraus $K=0$ folgt. Damit haben wir Energie-Eigenwerte wie beim sphärischen Rotor, G (6.02). Kompliziertere Ausdrücke mit weiteren Rotationsquantenzahlen ergeben sich für den asymmetrischen Rotor und für freie innere Rotation in Molekülen.

6.1.3 Zweiatomiger starrer Rotator, speziell Jodwasserstoff

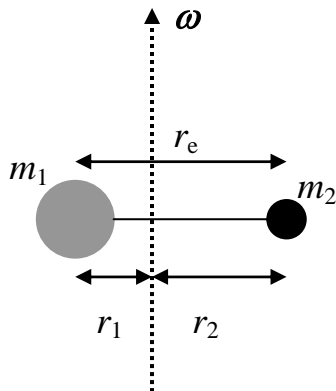


Abb. 6.3 Zweiatomiger Rotator

Für ein heteropolares zweiatomiges Molekül mit den Atommassen m_1 und m_2 ist die Rotationsachse senkrecht zur Verbindungsachse und geht durch den Schwerpunkt, der bei einer Molekülrotation erhalten bleibt. Ist im Schwerpunkt $r = 0$, und gilt für den Atomabstand (im bei der Betrachtung der Normalkoordinaten eingeführten hypothetischen Gleichgewicht) $r_e = r_1 + r_2$, folgt aus der Schwerpunkterhaltung $m_1 r_1 = m_2 r_2$. Mit $r_1 = r_e - r_2$ und $r_2 = m_1 r_e / (m_1 + m_2)$ ergibt sich für das Trägheitsmoment die einfache Beziehung $I = r_e^2 m_r$ mit der reduzierten Masse $m_r = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ das Trägheitsmoment

$$\begin{aligned}
 I &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 r_e^2 \left(1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 + m_2 r_e^2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \\
 &= r_e^2 \left(\frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2}\right) = r_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = r_e^2 m_r
 \end{aligned}
 \tag{6.05}$$

Beim Jodwasserstoff besteht das Rotationsspektrum aus weitestgehend äquidistanten Linien mit einem Abstand von 384 GHz im Bereich niedriger Rotationsquantenzahlen. (Für das im Übergangsbereich zwischen fernen Infrarot und Mikrowellen beobachtete Spektrum wird der Linienabstand gewöhnlich mit $12,8 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.) Aus dem Frequenzabstand von $2B = 384 \text{ GHz}$ folgt mit G (6.03) für das Trägheitsmoment

$$I = 4,37 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 = m_r r_e^2.
 \tag{6.06}$$

Jod besitzt nur ein Isotop mit der Massenzahl 127, demnach ist die reduzierte Masse

$$m_r = \frac{127}{127 + 1} \frac{1}{6,02 \times 10^{26}} \text{ kg} = 1,65 \times 10^{-26} \text{ kg}.
 \tag{6.07}$$

Der Atomabstand ergibt sich aus

$$r_e^2 = \frac{I}{m_r} = \frac{4,37 \times 10^{-47}}{1,65 \times 10^{-27}} \text{ m}^2 = 2,65 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \quad \text{mit } r_e = 1,63 \text{ \AA}
 \tag{6.08}$$

Die Messung von Trägheitsmomenten eines Moleküls ermöglicht,

- falls die Isotopenzusammensetzung bekannt ist, die Bestimmung von Abständen und Valenzwinkeln;
- falls die Atomabstände und Winkel bekannt, die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung.

Wenn bei unsymmetrischen polaren Molekülen drei unterschiedliche Trägheitsmomente aus den Rotationsspektren bestimmt werden können, lassen sich daraus maximal drei Abstände und Winkel bestimmen. Das ermöglicht vollständige Bestimmung für dreiatomige nichtlineare Moleküle. Die Verwendung von Isotopen (z. B. Ersatz von H durch D) führt zur Erhöhung der Zahl der Messwerte.

6.1.4 Zweiatomiger nicht-starrer Rotator, speziell Chlorwasserstoff

Infolge einer Zentrifugalverzerrung kann sich der Abstand der Atome mit zunehmender Rotationsfrequenz vergrößern, d. h. die Rotationskonstante B verkleinert sich mit zunehmendem J , vgl. G (6.03) und G (6.05). Zur Erklärung dieses Effekts betrachten wir zuerst eine harmonische Schwingung des Rotators. Mit der Kraftkonstante k und reduzierter Masse m_r gilt für diese Schwingung

$$\omega_s = 2\pi\nu_s = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad \text{und} \quad (6.09)$$

$$r = r_e + f_a \cos \omega_s t. \quad (6.10)$$

Zu beachten ist, dass sich zwar der zeitliche Mittelwert von G (6.10) als r_e ergibt, aber wegen $B \propto 1/I \propto 1/r^2$ in der Rotationsspektroskopie eine Mittelung über $1/r^2$ erfolgt. Die Mittelwertbildung durch Integration über $1/r^2$ führt mit $f_a < r_e$ zu einem scheinbaren mittleren Abstand von $r_e(1 - f_a/r_e)^{3/4}$. Der Reduktionsfaktor ist z. B. etwa 0,74 für $f_a/r_e = 1/3$.

Das Gleichsetzen von Zentrifugalkraft der Rotation und rücktreibender Kraft der Schwingung führt zu

$$m_r r \omega_{\text{rot}}^2 = k(r - r_e). \quad (6.11)$$

Unter Verwendung des Trägheitsmomentes $I = m_r r^2$ und des Drehimpulses $L = I\omega_{\text{rot}} = m_r r^2 \omega_{\text{rot}}$ ergibt sich aus G (6.11)

$$r - r_e = \frac{m_r r \omega^2}{k} = \frac{I^2 \omega^2}{k m_r r^3} = \frac{L^2}{k m_r r^3}. \quad (6.12)$$

Die Rotationsenergie setzt sich nun aus dem starren Teil $L^2/2I$ und aus der elastischen Energie $k(r - r_e)^2/2$ zusammen, die wegen einer Vergrößerung des Trägheitsmomentes zu einer Absenkung der Gesamtenergie führen muss:

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I} - \frac{k(r - r_e)^2}{2}. \quad (6.13)$$

Durch Gleichsetzen von r^3 mit r_e^3 in G (6.12), Einsetzen in G (6.13) und Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Schreibweise [$L \rightarrow J(J+1)\hbar^2$] ergibt sich

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} - \frac{\hbar^4 J^2(J+1)^2}{2I^2 r_e^2 k}. \quad (6.14)$$

Mit der Termschreibweise analog zu G (6.02) erhalten wir

$$E_{\text{rot}}/h = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2, \quad (6.15)$$

wobei D die Dehnungskonstante der Zentrifugalverzerrung darstellt. Durch Vergleich von G (6.15) mit G (6.14) ergibt sich unter Beachtung von $I = m_r r_e^2$, G (6.09) und G (6.03)

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi I^2 r_e^2 k} = \frac{\hbar^3 m_r}{4\pi I^3 k} = \frac{\hbar^3}{4\pi I^3 \omega_s^2} = \frac{16\pi^2 B^3}{\omega_s^2} = \frac{4B^3}{\nu_s^2}. \quad (6.16)$$

G (6.16) enthält zwei Aussagen:

- Wegen $D \propto 1/I^3$ ergibt ein großes Trägheitsmoment eine kleine Verzerrung.
- Wegen $D \propto 1/\nu_s^2$ ergibt große Schwingungs-Kraftkonstante kleine Verzerrung.

Tab. 6.1. Einige der Gleichung $E_{\text{rot}}/hc = B J(J + 1) - D J^2(J + 1)^2$ mit $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$ und $D = 0$ (starrer Rotator) sowie $D = 0,0005 \text{ cm}^{-1}$ und $D = 0,00038 \text{ cm}^{-1}$ (nicht-starrer Rotator) berechnete Wellenzahlen von Rotationsübergängen im Vergleich mit den an HCl-Gas gemessenen experimentellen Werten.

Übergang	Experiment	Berechnung bei Verwendung von		
		$D = 0 \text{ cm}^{-1}$	$D = 0,0005 \text{ cm}^{-1}$	$D = 0,00038 \text{ cm}^{-1}$
$J = 0 \leftrightarrow J = 1$	$20,79 \text{ cm}^{-1}$	$20,79 \text{ cm}^{-1}$	$20,79 \text{ cm}^{-1}$	$20,79 \text{ cm}^{-1}$
$J = 3 \leftrightarrow J = 4$	$83,03 \text{ cm}^{-1}$	$83,16 \text{ cm}^{-1}$	$83,03 \text{ cm}^{-1}$	$83,06 \text{ cm}^{-1}$
$J = 6 \leftrightarrow J = 7$	$145,03 \text{ cm}^{-1}$	$145,53 \text{ cm}^{-1}$	$144,84 \text{ cm}^{-1}$	$145,01 \text{ cm}^{-1}$
$J = 9 \leftrightarrow J = 10$	$206,38 \text{ cm}^{-1}$	$207,90 \text{ cm}^{-1}$	$205,9 \text{ cm}^{-1}$	$206,38 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 6.1 enthält für HCl-Gas die experimentell bestimmten Wellenzahlen für einige Rotationsübergänge. Außerdem sind die unter Verwendung der Rotationskonstante $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$ (experimentell bestimmter Linienabstand zwischen den Rotationsübergängen $J = 0 \leftrightarrow J = 1$ und $J = 1 \leftrightarrow J = 2$) mit unterschiedlichen Dehnungskonstanten D berechneten Werte aufgelistet. Für $D = 0,0005 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung, als bei Betrachtung eines starren Rotators ($D = 0$). Beste Übereinstimmung erhält man jedoch für $D = 0,00038 \text{ cm}^{-1}$. Eine Dehnungskonstante $D \approx 0,00054 \text{ cm}^{-1}$ erhält man, wenn die aus Schwingungsspektren bestimmte Schwingungsfrequenz von $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ und $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$ in G (6.16) eingesetzt werden. Das zeigt, dass die für eine harmonische Schwingung hergeleitete G (6.16) den realen Sachverhalt nur annähernd beschreibt.

6.1.5 Stark-Effekt bei Rotationsspektren

Eine Aufhebung der Entartung von Rotationsniveaus im äußeren elektrischen Feld wird als Stark-Effekt bezeichnet. Die ursprünglich 1913 von Johannes Stark entdeckte Erscheinung war die Aufspaltung der Linien des Spektrums des atomaren Wasserstoffs in leuchtenden Kanalstrahlen unter dem Einfluss eines äußeren elektrostatischen Feldes. Inzwischen werden alle Aufspaltungen von Spektrallinien im elektrischen Feld als Stark-Effekt bezeichnet. Er ist damit das elektrische Analogon zum Zeeman-Effekt, der unabhängig von seinem Ursprung als Namen für sämtliche Aufspaltungen von Spektrallinien im äußeren magnetischen Feld dient. Für eine lineare Abhängigkeit der Aufspaltung von der Stärke des äußeren Feld ist das Vorhandensein eines permanentenelektrischen Dipolmoments des Teilchens notwendig. Beim quadratischen Stark-Effekt erzeugt das äußere Feld ein Dipolmoment des Teilchens.

Die Messung von Stark-Aufspaltungen von Rotationslinien wird häufig zur Bestimmung von Molekül-Dipolmomenten herangezogen. Wir stellen zuerst die Frequenzverschiebung von Rotationsübergängen infolge linearen Stark-Effekts dar.

Bei einem rotationssymmetrischen Molekül ist das molekülspezifische elektrische Dipolmoment μ parallel zur Symmetrieachse und zum Drehimpuls \mathbf{K} mit $|\mathbf{K}| = K \hbar$, wobei K die in Kapiteln 3.1.4 und 6.1.2 verwendete Rotationsquantenzahl ist. Wir zerlegen nun das Dipolmoment μ in eine Komponente J in Richtung der Drehachse und eine Komponente senkrecht zu dieser Drehachse. Letztere wird durch schnelle Molekülrotation ausgemittelt, so dass für die Wechselwirkung mit einem äußeren angelegten statischen Feld \mathbf{E} in erster Näherung nur die Komponente μ_{eff} des Dipolmoments in Richtung der Drehachse effektiv ist. Für den Betrag des Drehimpulses in Richtung der Symmetrieachse gilt $|\mathbf{K}| = K \hbar$, der Betrag des Drehimpulses in Richtung der Rotationsachse ist $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J + 1)} \hbar$.

Damit folgt aus Abbildung 6.3 links die Gleichung

$$|\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}}| = |\boldsymbol{\mu}| \frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (6.17)$$

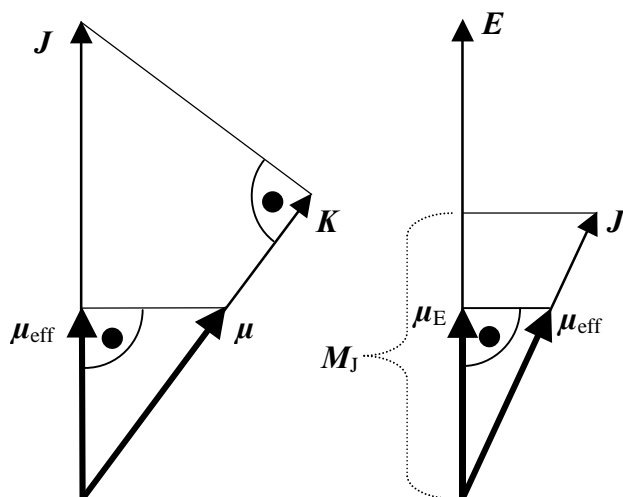


Abb. 6.4 Drehimpulsvektoren und die Zerlegung des Molekül-Dipolmomentes in die mit dem elektrischen Feld wechselwirkende Komponente. Man beachte, dass wegen der Definition der Drehimpulse der Vektor $\mathbf{J}-\mathbf{K}$ senkrecht auf \mathbf{K} steht.

Bei Anlegen eines Feldes \mathbf{E} wird die Komponente von \mathbf{J} in Richtung des äußeren Feldes durch die Richtungsquantenzahl $M_J = -J, \dots, +J$ bestimmt. Von $\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}}$ wirkt nur die Komponente $\boldsymbol{\mu}_E$ in Richtung des äußeren Feldes \mathbf{E} , vgl. Abbildung 6.4 rechts,:

$$|\boldsymbol{\mu}_E| = |\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}}| \frac{M_J}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (6.18)$$

Für die Wechselwirkungsenergie gilt allgemein $W = -\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{E} = -|\boldsymbol{\mu}_E| |\mathbf{E}|$ und mit G (6.17) in G (6.18) eingesetzt ergibt sich mit $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$ und $E = |\mathbf{E}|$

$$W_{J,K,M} = -\mu E \frac{KM_J}{J(J+1)}. \quad (6.19)$$

Im Hohlleiter wird das stationäre elektrische Feld parallel zur elektrischen Welle der Hochfrequenz angelegt, M_J wie auch K ändern sich nicht, und wir betrachten den Übergang $J-1 \leftrightarrow J$. Durch Bildung von $W(J) - W(J-1)$ nach G (6.19) erhalten wir die lineare Starkverschiebung der Rotationslinie

$$\Delta V_{\text{linear}} = \frac{\mu E}{h} \frac{2KM_J}{J(J^2-1)}. \quad (6.20)$$

Bei einer Kombination von K und J erhalten wir $2J+1$ Werte für M_J , also eine $2J+1$ -fache Aufspaltung, aus der bei bekannten Werten von K und M_J das Dipolmoment des Moleküls μ bestimmt werden kann. Die Betrachtungen des rotationssymmetrischen Moleküls beinhalten als Spezialfall das lineare Molekül. Für lineare Moleküle gilt jedoch $K=0$, und ein linearer Stark-Effekt tritt nicht auf.

Unter dem Einfluss eines äußeren Feldes treten Polarisierungseffekte im Molekül auf, die einen Stark-Effekt proportional zum Quadrat der äußeren elektrischen Feldstärke verursachen. Im Allgemeinen wird in der Spektroskopie ein quadratischer Stark-Effekt häufiger beobachtet, vor allem, wenn kein permanentes Dipolmoment vorhanden ist. Für den Spezialfall der Rotationspektren linearer polarer Moleküle geben wir ohne Ableitung die quadratische Stark-Verschiebung der Übergänge $J - 1 \leftrightarrow J$ an:

$$\Delta v_{\text{quadratisch}} = \left(\frac{\mu E}{h} \right)^2 \frac{6M_J^2(8J^2 - 3) - 8J^2(J^2 + 1)}{2BJ(J^2 - 1)(4J^2 - 1)(4J^2 - 9)}. \quad (6.21)$$

Die $2J + 1$ -fache M_J -Aufspaltung hängt jeweils quadratisch von den Größen μ , E und M_J ab.

6.1.6 Intensität der Rotationslinien

Bei klassischer Betrachtung gilt für die Besetzungszahl N_i des Zustands i bei insgesamt N Teilchen die Boltzmann-Verteilung in der Form:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (6.22)$$

Im Nenner steht die sogenannte Zustandssumme, die über alle Zustände i zu summieren ist. Entartete Zustände (mehrere Eigenwerte haben die gleiche Energie) sind dabei mehrfach zu zählen. Der Moleküldrehimpulsvektor \mathbf{J} hat in einem äußeren elektrischen oder magnetischen Feld $2J + 1$ Einstellungsmöglichkeiten mit unterschiedlicher Energie. Zum Beispiel ist für $J = 1$ der Drehimpuls $|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{2}$ und $M_J = +\hbar, 0, -\hbar$ mit unterschiedlicher Energie, vgl. z. B. G (6.19). Wenn kein äußeres Feld anliegt, ergibt sich eine $2J + 1$ -fache Entartung der Rotationsniveaus, d. h. die Entsprechenden Energiewerte sind $2J + 1$ -fach zu zählen. Wegen $E_J = hB J(J + 1)$, vgl. G (6.02), ergibt sich als Zustandssumme für den linearen oder sphärischen Rotor

$$\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sum_J (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) = \frac{kT}{hB}. \quad (6.23)$$

In G (6.23) ist zu beachten, dass die erste Summation i über J und M_J erfolgt, während die zweite Summation nur über J erfolgt. Der Übergang vom mittleren zum rechten Teil der Gleichung lässt sich leicht nachrechnen, indem man für E_J das Produkt $hB J(J + 1)$ einsetzt, und die Summe durch das Integral von $J = 0$ bis $J = \infty$ ersetzt. Mit G (6.23) ergibt sich für die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \frac{hB}{kT} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right). \quad (6.24)$$

G (6.24) wird nun nach J differenziert und das Ergebnis wird null gesetzt. Daraus ergibt sich

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2hB}} - \frac{1}{2} \quad (6.25)$$

als Quantenzahl J mit der stärksten Besetzung.

In Kapitel 2.8 ist dargestellt worden, dass die Intensität eines Absorptionssignals proportional zur Besetzung des Ausgangszustandes ist. Daraus folgt die maximale Intensität derjenigen Rotationslinie, deren Rotationsquantenzahl durch Gleichung (6.25) gegeben wird. Dieser Sachverhalt kann zur Bestimmung der Temperatur in der Absorptionzelle eingesetzt werden.

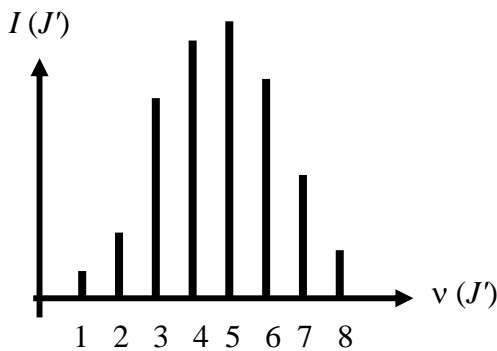


Abbildung 6.5 zeigt eine solche Intensitätsverteilung über die Rotationslinien, die analog zu Abb. 6.1 als Funktion der Rotationskonstanten J' aufgetragen sind, wobei der Übergang von $J' - 1$ nach J' erfolgt.

Abb. 6.5 Intensität der Rotationslinien

6.2 Schwingungen von Molekülen

6.2.1 Schwingungen zweiatomiger Moleküle

Die quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators war Gegenstand von Kapitel 3.1.3. Gleichung (3.26) beschreibt die zur Schwingungsfrequenz ω gehörigen Energiewerte $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$ und als Auswahlregel gilt $\Delta v = \pm 1$. Schon in Kapitel 3.1.2 war jedoch gezeigt worden, dass die Potentialkurve für den Abstand r zweier Kerne keine symmetrische Funktion darstellt. Als einfachstes anharmonisches Potential wird die nach Philip McCord Morse benannte Funktion

$$U_{\text{Morse}} = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2 - D_e \quad (6.26)$$

verwendet. Der Term $-D_e$ auf der rechten Seite von G (6.26) sorgt dafür, dass die potentielle Energie für $r \rightarrow \infty$ null wird. Die Konstante a in G (6.26) ist proportional zur Schwingungsfrequenz:

$$a = \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}} \omega. \quad (6.27)$$

Für das Morse-Potential lässt sich die Schrödinger-Gleichung lösen (nicht vorgeführt). Es ist deshalb die einfachste Näherung für Werte $1 < \nu < 6$ und ergibt für die diskreten Energie-
werte des anharmonischen Oszillators, vgl. Abb. 6.6,

$$E_{\text{Morse}}(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega\hbar - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{(\omega\hbar)^2}{4D_e} - D_e. \quad (6.28)$$

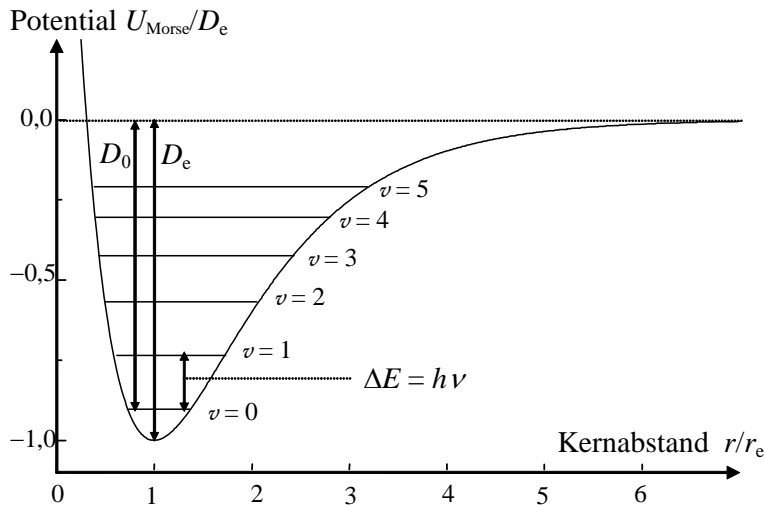


Abb. 6.6 Das Morse-Potential für den anharmonischen Oszillator.

Für die Übergänge sind im Gegensatz zum harmonischen Oszillator außer $\Delta\nu = \pm 1$ auch Übergänge $\Delta\nu = \pm 2, 3, \dots$ erlaubt, wobei jedoch die Intensität stark mit der Ordnung der Oberwelle abnimmt. Die spektroskopische Dissoziationskonstante D_e ist nur über die Potentialkurve definiert. Die chemische Dissoziationskonstante D_0 entspricht der (negativen) Energie des Zustandes $\nu = 0$, die aufgebracht werden muss, um das Molekül zu dissoziieren.

Für das Wasserstoffmolekül H_2 gilt z. B.

Gleichgewichtsabstand	$r_e = 0,74 \text{ \AA}$,
chemische Dissoziationskonstante	$D_0 = 4,476 \text{ eV}$,
spektroskop. Dissoziationskonstante	$D_e = 4,746 \text{ eV}$,
Kraftkonstante	$k = 520 \text{ N m}$
Schwingungsfrequenz	$\nu = 1,24684 \times 10^{14} \text{ Hz}$,
Wellenzahl	$\tilde{\nu} = 4159,2 \text{ cm}^{-1}$.

Für optische Experimente werden die Schwingungskonstanten selten als Frequenzen ν und praktisch nie als Kreisfrequenzen ω angegeben. Die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ bietet sich nur für theoretische Betrachtungen an. Für die meist verwendete Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gilt

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad (6.29)$$

Da die Wellenzahl nicht in m^{-1} sondern in cm^{-1} angegeben wird, ist die Lichtgeschwindigkeit in G (6.29) in cgs-Einheiten einzusetzen. Im Vakuum gilt $c = c_0 = 2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$. Es besteht Verwechslungsgefahr zwischen der als Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ bezeichneten reziproken Wellenlänge mit der Wellenzahl (Wellenzahlvektor) $k = 2\pi/\lambda$, vgl. Kapitel 2.1.

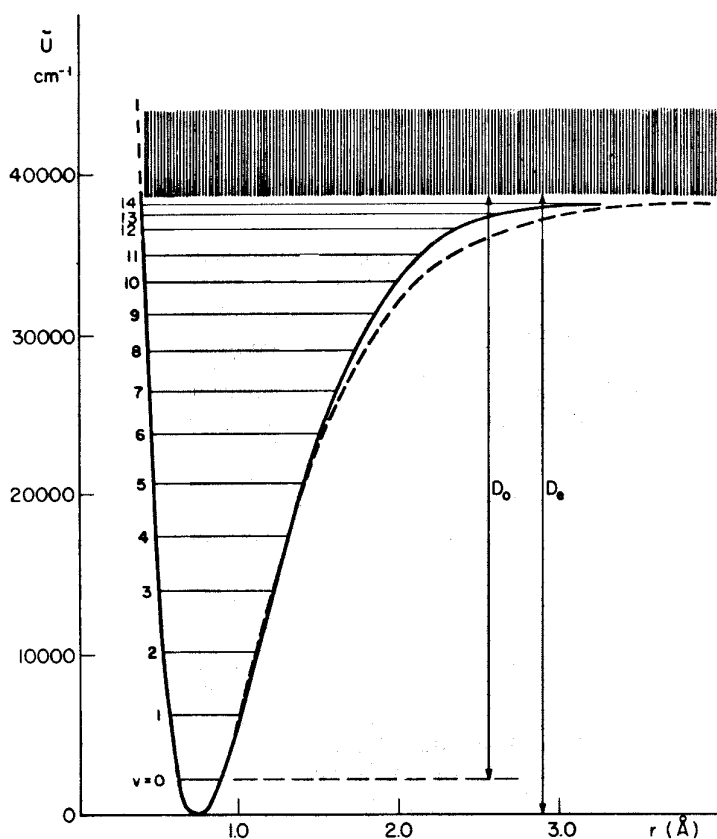


Abb. 6.7 entnommen aus Herzberg, Einführung in die Molekülspektroskopie, S. 19.

In Abb. 6.7 sind die experimentell beobachteten Schwingungsniveaus für das H_2 -Molekül eingetragen. Die ausgezogene Potentialkurve passt sich durch Verwendung höherer Terme an die Niveaus an, während die gestrichelte Linie das Morsepotential darstellt. Das Morse-Potential ist nur bis $v = 5$ eine gute Näherung. Für größere Werte von v ist es auch deshalb ungeeignet, weil die Energie mit zunehmendem v gegen minus unendlich läuft, vgl. G (6.28). Eine beliebig gute Anpassung ergibt ein Potentialansatz in der Form

$$\frac{E(v)}{\omega\hbar} = \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (6.30)$$

6.2.2 Schwingungen mehratomiger Moleküle

Eine allgemeine Einführung in die Schwingungen mehratomiger Moleküle ist bereits im Kapitel 3.3.3 enthalten. Insbesondere sind dort auch die Normalschwingungen und die Normalkoordinaten eingeführt worden. Eine weitere Sicht auf diese Parameter öffnet sich, wenn man das Berechnungsverfahren für Normalkoordinaten und Normalschwingungen skizziert.

Wir betrachten für N Atome $3N$ Koordinaten x_i , so dass $x_i = 0$ im sogenannten "Gleichgewicht", vgl. Kapitel 3.3.3, gilt. Die Taylor-Entwicklung der potentiellen Energie für eine Auslenkung der Koordinate x_i ergibt:

$$U(x_i) \approx U(x_i = 0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} x_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{x_i=x_j=0} x_i x_j, \quad (6.31)$$

wenn sie nach dem Glied zweiter Ordnung abgebrochen wird. Ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit kann man festlegen, dass $U(x_i = 0) = 0$ gilt. Da außerdem wegen $x_i = 0$ im sogenannten "Gleichgewicht" der Wert $x_i = 0$ im Potentialminimum liegen muss, ist auch die erste Ableitung an dieser Stelle null.

Aus G (6.31) folgt in dieser sogenannten harmonischen Näherung

$$U(x_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_i, x_j=0} x_i x_j = \frac{1}{2} U_{i,j} x_i x_j \quad \text{mit} \quad U_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_i, x_j=0} \quad (6.32)$$

Die Ableitungen sind jeweils an der Stelle $x_i, x_j = 0$ zu bilden, und aus der Umkehrbarkeit der Reihenfolge der Ableitungen folgt $U_{ij} = U_{ji}$. Nehmen wir nun noch für jedes schwingende Teilchen mit der Masse m_i die kinetische Energie $T_i = \frac{1}{2} m_i (\partial x_i / \partial t)^2 = \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2$ hinzu, ergibt sich für die Gesamtenergie aller Teilchen

$$E = T + U = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} x_i x_j \quad (6.33)$$

Mit den Substitutionen $x'_i = x_i \sqrt{m_i}$ und $U'_{ij} = U_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$ ergibt sich aus G (6.33)

$$2E = \sum_i \dot{x}'_i{}^2 + \sum_{i \neq j} U'_{ij} x'_i x'_j = \dot{\mathbf{x}}' \dot{\mathbf{x}}'^T + \mathbf{x}' \mathbf{U}' \mathbf{x}'^T \quad (6.34)$$

Auf der rechten Seite von G (6.34) ist die Summenschreibweise durch Matrizen ersetzt worden, wobei $\dot{\mathbf{x}}'$ und $\dot{\mathbf{x}}'^T$ als Vektoren Zeilen- und Spaltenmatrizen darstellen.

Die Matrix \mathbf{U}' wird durch Multiplikation mit einer geeigneten unitären Matrix \mathbf{A} auf Hauptachsen transformiert, so dass sich für $\mathbf{A} \mathbf{U}' \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A} \mathbf{U}' \mathbf{A}^\dagger$ eine Matrix mit $3N$ Eigenwerten λ_i auf der Diagonalen (und null für $i \neq j$) ergibt.

Einschub über Matrizenrechnung:

Folgendes gilt bezüglich einer quadratischen Matrix \mathbf{A} mit den Elementen $A_{ik} = (\mathbf{A})_{ik}$:

Für die komplex konjugierte (*complex conjugate*) Matrix \mathbf{A}^* ist $(\mathbf{A}^*)_{ik} = (\mathbf{A})_{ik}^*$.

Für die transponierte (*transpose*) Matrix \mathbf{A}^T bzw. $\tilde{\mathbf{A}}$ ist $(\tilde{\mathbf{A}})_{ik} = (\mathbf{A})_{ki}$.

Für die adjungierte Matrix (*adjunct, hermitian conjugate*) \mathbf{A}^\dagger oder \mathbf{A}^\ddagger ist $(\mathbf{A}^\dagger)_{ik} = (\mathbf{A})_{ki}^*$.

Hermiteisch oder selbstadjungiert sind Matrizen (physikalischen Größen mit reellen Eigenwerten) mit $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$, die eine orthogonale Basis von Eigenvektoren haben.

Für die unitäre (*unitary*) Matrix gilt $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{-1}$, wobei die reziproke (*inverse*) Matrix \mathbf{A}^{-1} durch $\mathbf{E} = \mathbf{A} \mathbf{A}^{-1}$ mit \mathbf{E} als Einheits- (*unit*) Matrix definiert ist. In Quantenmechanik und generell bei Hauptachsentransformationen werden unitäre Transformationen benutzt.

Ein Vektor \mathbf{q} wird so eingeführt, dass $\mathbf{x}' = \mathbf{q} \mathbf{A}$ und $\mathbf{x}'^T = \mathbf{A}^T \mathbf{q}^T$ gelten. Damit wird der harmonische Term auf der rechten Seite von G (6.34) ersetzt: $\mathbf{x}' \mathbf{U}' \mathbf{x}'^T \rightarrow \mathbf{q} \mathbf{A} \mathbf{U}' \mathbf{A}^T \mathbf{q}^T$. Der innere Teil $\mathbf{A} \mathbf{U}' \mathbf{A}^T$ stellt eine Diagonalmatrix mit λ_i Eigenwerten dar. In Summenschreibweise ergibt sich als Ergebnis

$$2E = \sum_i \dot{q}_i^2 + \lambda_i q_i^2 \quad (6.35)$$

Die q_i bezeichnen die Normalkoordinaten. Es gilt $\lambda_i = \omega_i^2$ und ω_i sind die Normalfrequenzen. Sechs Werte (3 Translationen und 3 Rotationen) sind null. Sind mehrere ω_i gleich, liegt Entartung vor.

6.3 Rotationsschwingungsspektren

6.3.1 Rotationschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle

In Gasen kann man bei geringem Druck (keine Dopplerverbreiterung) eine Rotationsstruktur der Schwingungsübergänge beobachten. Die Rotationsschwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls in der harmonischen Näherung ist bei Verwendung der Rotationskonstanten B , vgl. G (6.02), G (6.03), G (3.26)

$$E(v, J)/h = (v + 1/2)\nu + B J(J + 1). \quad (6.36)$$

Man bezeichnet mit v'' den Grund- und mit v' den angeregten Zustand und betrachtet den Übergang $v' - v'' = \Delta v = 1$ und $J' - J'' = \Delta J = 0, \pm 1$. Macht man die vereinfachende Annahme, dass sich das Trägheitsmoment des Moleküls beim Übergang zwischen den beiden Schwingungszuständen nicht ändert, ist B in G (6.36) eine Konstante. Man erhält für beliebige Werte von v'' und variable Werte von J'' die bereits 1885 von Henry Alexandre Deslandres gefundene Gleichung für die Übergangsfrequenz

$$E(v', J')/h - E(v'', J'')/h = \nu + B m, \quad (6.37)$$

wobei für laufende Werte von J'' stets $m = 0$ für $\Delta J = 0$ steht, positive ganze Werte von m für $\Delta J = +1$ und negative ganze Werte von m für $\Delta J = -1$ stehen.

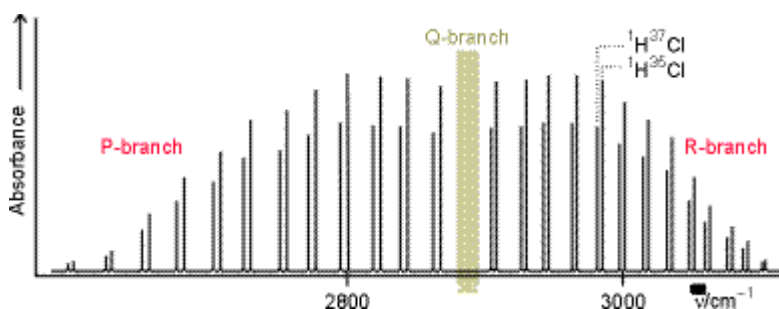


Abb. 6.8 entnommen aus Atkins 6. Aufl. Fig. 16.40. A high-resolution vibration-rotation spectrum of HCl. The lines appear in pairs because H^{35}Cl and H^{37}Cl both contribute.

Negative Werte von m ($\Delta J = -1$) bilden den P-Zweig, $m = 0$ ($\Delta J = 0$) den Q-Zweig und positive Werte von m ($\Delta J = +1$) den R-Zweig. Ein Schwingungsübergang ohne gleichzeitigen Rotationsübergang (Q-Zweig bzw. $\Delta J = 0$) tritt nur auf, wenn ein Trägheitsmoment bezüglich der Kernverbindungsachse existiert. Das gibt es bei zweiatomigen Molekülen jedoch nur beim paramagnetischen NO.

Aus Abbildung 6.8 erkennt man jedoch schon die Abweichung von der Deslandres-Gleichung. G (6.36) beschreibt einen konstanten Linienabstand B , in Abbildung 6.8 verringert sich jedoch der Linienabstand mit zunehmender Wellenzahl (Energie, Frequenz). Ursache ist, dass im allgemeinen sich beim Übergang von v'' nach v' der mittlere Abstandes ändert, und damit $I' \neq I''$ bzw. $B' \neq B''$ werden. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E/h &= \nu + (B' + B'')(J'' + 1) + (B' - B'')(J'' + 1)^2 && \text{mit } J'' = 0, 1, 2, \dots \text{ R-Zweig,} \\ \Delta E/h &= \nu + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 && \text{mit } J'' = 0, 1, 2, \dots \text{ Q-Zweig,} \\ \Delta E/h &= \nu - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2 && \text{mit } J'' = 1, 2, 3, \dots \text{ P-Zweig.} \end{aligned} \quad (6.38)$$

Für ein zweiatomiges Molekül ist $I' > I''$, d.h. $B' < B''$, also letztes Glied negativ. Damit folgt für den R-Zweig: positives zweites Glied, aber negatives drittes Glied quadratisch wachsend. Dadurch entsteht ein Maximum bzw. eine Kante, die nach Rot abgeschattet ist. In den P- und Q-Zweigen wächst für $I' > I''$ die Frequenz mit J . Für mehratomige Moleküle kann $r'_e < r''_e$ d.h. $I' < I''$ bzw. $B' > B''$ sein. Dann hat der P-Zweig eine Kante, die nach Purpur (violett) abgeschattet ist. Gehören die beiden betrachteten Schwingungszustände außerdem zu unterschiedlichen Elektronenzuständen (zusätzlicher Elektronenübergang), unterscheiden sich die Trägheitsmomente stärker, und es kann auch für ein zweiatomiges Molekül $I' < I''$ gelten. Außerdem kann $\Delta J = 0$ verboten sein, wodurch der Q-Zweig nicht auftritt.

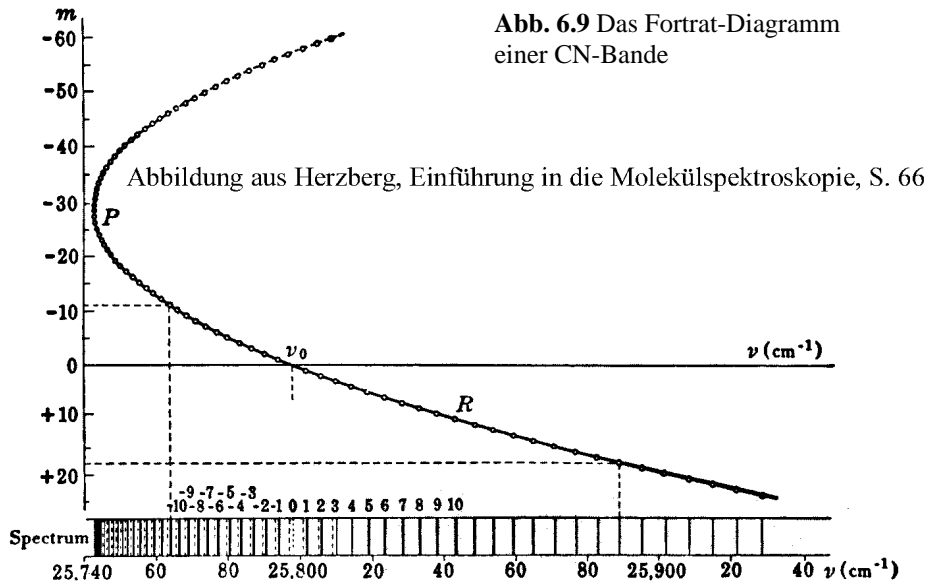


Abb. 6.9 Das Fortrat-Diagramm einer CN-Bande

Abbildung aus Herzberg, Einführung in die Molekülspektroskopie, S. 66

Abb. 42. Fortrat-Diagramm der CN-Bande bei 3883 Å. Zusätzlich zur Fortrat-Parabel wird unten ein schematisches Spektrum in demselben Maßstab gezeigt. Der Bandenursprung ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Im Spektrum ist an dieser Stelle keine Linie zu finden.

6.3.2 Klassifizierung mehratomiger Moleküle

Mit dem auf Hauptachsen transformierten Trägheitstensor eines Moleküls gilt die Einteilung:

$I_x = I_y = I_z$	Sphärische Kreiselmoleküle, z. B. CH ₄
$I_x = I_y, I_z = 0$	lineare Moleküle, z. B. CO ₂
$I_x = I_y \neq I_z \neq 0$	symmetrische Kreiselmoleküle, z. B. C ₆ H ₆
$I_x \neq I_y \neq I_z \neq I_x$	asymmetrische Kreiselmoleküle, z. B. C I F Cl Br

Ein Kreisel (engl.: *top*) ist ein in einem Punkt festgehaltener fester Körper. Bei den genannten Molekülen sind das die Schwerpunkte, die bei einer freien Rotation fest bleiben.

Dieser allgemeinen Einteilung der Moleküle folgt auch die Einteilung der Rotations-schwingungsspektren. Die Rotationsterme spalten durch Wechselwirkungen mit Schwingungen weiter auf, z. B. durch Coriolis-Wechselwirkungen. Es treten zusätzliche Auswahlregeln auf, die berücksichtigen, ob das Dipolmoment des Schwingungsübergangs parallel oder senkrecht zur Kreiselachse liegt. Dadurch kompliziert sich die Klassifizierung der Spektren mehratomiger Moleküle erheblich.

6.3.3 Lokalisierte Schwingungen

Symmetriebetrachtungen gestatten Aussagen über die Zuordnung bestimmter Schwingungen zu einer im IR- und/oder Raman-Spektrum gefundenen Bande. Für die Festlegung der Normalkoordinaten ist eine triviale Betrachtung wie beim CO₂, Kapitel 3.3.3, selten ausreichend. Die Annahme eines Schwingungsmodells (Atommassen, Abstände, Winkel, Kraftkonstante), anschließende Normalkoordinatenanalyse (Kapitel 6.2.2) und der Vergleich der berechneten mit den experimentell gemessenen Linien ist ein sehr aufwendiger Weg, der wegen der Ungenauigkeit der Annahmen und der Anharmonizitätsnäherung nicht sicher zum Ziel führt. Weitere Komplikationen ergeben sich auf den oben genannten Aufspaltungen und vor allem aus dem Vorhandensein von Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen, wenn sie auch mit geringerer Intensität auftreten. In einigen Fällen kann der Austausch von Atomen bzw. Atomgruppen (z.B. Cl ↔ Br, D ↔ H) bei der Bandenzuordnung helfen.

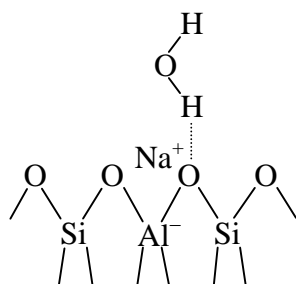
Eine wesentliche Vereinfachung und damit die Grundlage für die breite Anwendung der IR-Spektroskopie bieten die lokalisierten Schwingungen. Sie treten auf, wenn zwischen den Schwingungen der betrachteten Atomgruppen und denen des Molekülrests eine geringe Kopplung infolge unterschiedlicher Frequenzen, d. h. Kraftkonstanten oder Massen, besteht. Hinreichender Frequenzunterschied besteht bei 10 %, d.h. wegen $\omega = \sqrt{k/m_r}$ ist ein Unterschied der Kraftkonstanten oder der reduzierten Massen von 20 % erforderlich. Eine Einteilung der lokalisierten Schwingungen enthält die Abbildung 6.10. Solche Darstellungen für Verbindungen der organischen Chemie können als Hilfsmittel für die Zuordnung von IR-Banden in Spektren untersuchter Substanzen eingesetzt werden. Zu beachten ist: Das Auftreten einer Bande ist nur eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für das Vorhandensein der entsprechenden Bindung in der untersuchten Substanz.

6.3.4 Beeinflussung der Lage der charakteristischen Frequenzen

Eine Kopplung der Schwingung mit dem Rest des Moleküls oder anderen Molekülen ergibt eine Verschiebung der Wellenzahl. Das kann man am Aceton demonstrieren, wo Lösungsmittel die C=O-Bindung lockern. Folgende Wellenzahlen wurden für das Gas bzw. die (in Klammern gesetzten) Lösungsmittel bestimmt:

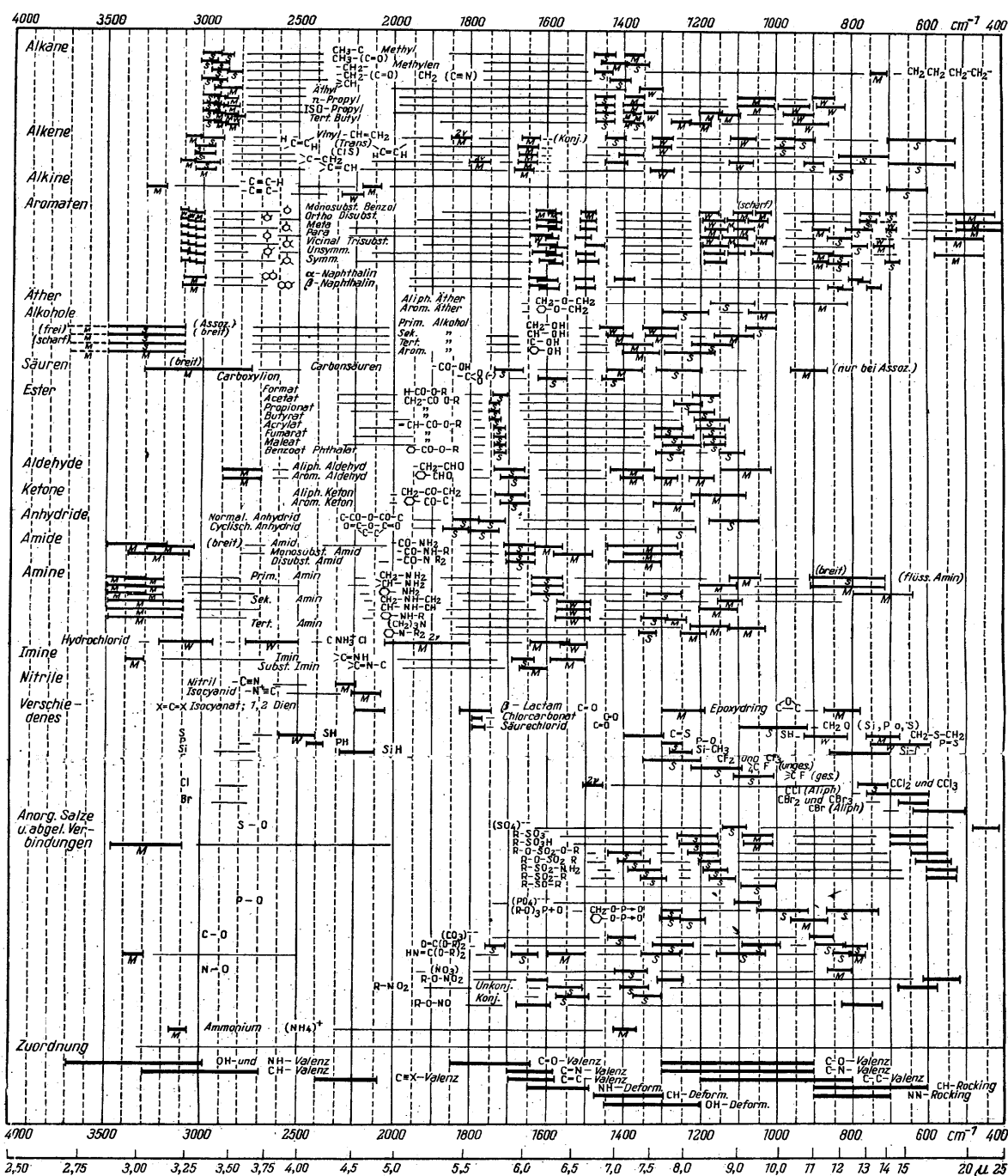
$$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = \begin{array}{ccccc} 1742 \text{ cm}^{-1}, & 1728 \text{ cm}^{-1}, & 1720 \text{ cm}^{-1}, & 1718 \text{ cm}^{-1}, & 1712 \text{ cm}^{-1} \\ \text{(gasförmig)} & \text{(Cyclohexan)} & \text{(Dioxan)} & \text{(Aceton)} & \text{(Bromoförm)} \end{array}$$

Ein anderes Beispiel der Beeinflussung der Lage charakteristischer Frequenzen ist die Verschiebung der O–H-Valenzschwingung eines Wassermoleküls bei Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung an einem Adsorptionszentrum in einem mikrokristallinen porösen Festkörper Natrium-Zeolith. Es werden folgende Wellenzahlen für die O-H-Bindungsschwingungen beobachtet:



3650-3720 cm⁻¹ scharfe Linie der O–H-Valenzschwingung,
1658-1665 cm⁻¹ Linie der H–O–H-Knickschwingung,
3200-3400 cm⁻¹ breite Linie der O–H-Valenzschwingung.

Abb. 6.10 Schema der Adsorption eines Wassermoleküls im Natrium-Zeolith.



$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	X-H-Valenzschwingungen	$\text{X}\equiv\text{Y}$ -Valenzschwingungen	$\text{X}=\text{Y}$ -Valenzschwingungen	Deformations- schwingungen, Valenzschwingungen sehr schwerer Atome
	3700	2800	2400	1900
←	3000	3000	1500	1500

Abb. 6.11 Lokalisierte Schwingungen. In der schematisierten Darstellung unten stehen X für die Atome C, O, N und Y für C, N und H bezeichnet die Wasserstoffatome. Die detaillierte Darstellung ist aus R. Borsdorf und M. Scholz, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Akademie-Verlag Berlin 1974, entnommen.

6.4 Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich

Elektronenspektroskopie beinhaltet beliebige Elektronenübergänge bei denen sich die Hauptquantenzahl ändert. Die Übergänge zwischen dem höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbital von Molekülen haben Energien zwischen $1,5 \times 10^5$ und $6 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$. Das entspricht dem ultravioletten und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Im UV/VIS-Bereich liegen die ältesten spektroskopischen Analysenverfahren. Farben entstehen durch selektive Absorption von Spektralfarben, es erscheint die Komplementärfarbe.

Seit Kirchhoff und Bunsens ersten Arbeiten bilden der Zusammenhang zwischen der spezifischen Lichtabsorption oder -emission einer Substanz (Absorptions-/Emissionsspektrum) mit deren Struktureigenschaften die Grundlage spektroskopischer Untersuchungen. Seit Beginn des vergangenen Jahrhunderts ist der Zusammenhang Bindungselektronen - UV/VIS bekannt.

6.4.1 Klassifizierung der Übergänge

Abbildung 6.12 demonstriert die Bildung von Bindung und Antibindungsorbitalen aus s- und p-Elektronen, vgl. Kap. 3. Sie basiert auf dem LCAO-Verfahren für Moleküle aus zwei gleichen Atomen der 2. Periode. Die σ -Orbitale haben eine zur Molekülbindungsachse (z-Richtung) rotationssymmetrische Ladungsverteilung, bei π -Orbitalen gibt es eine Knotenebene, die die Molekülverbindungsachse enthält. Ein Stern bezeichnet Antibindungsorbitale.

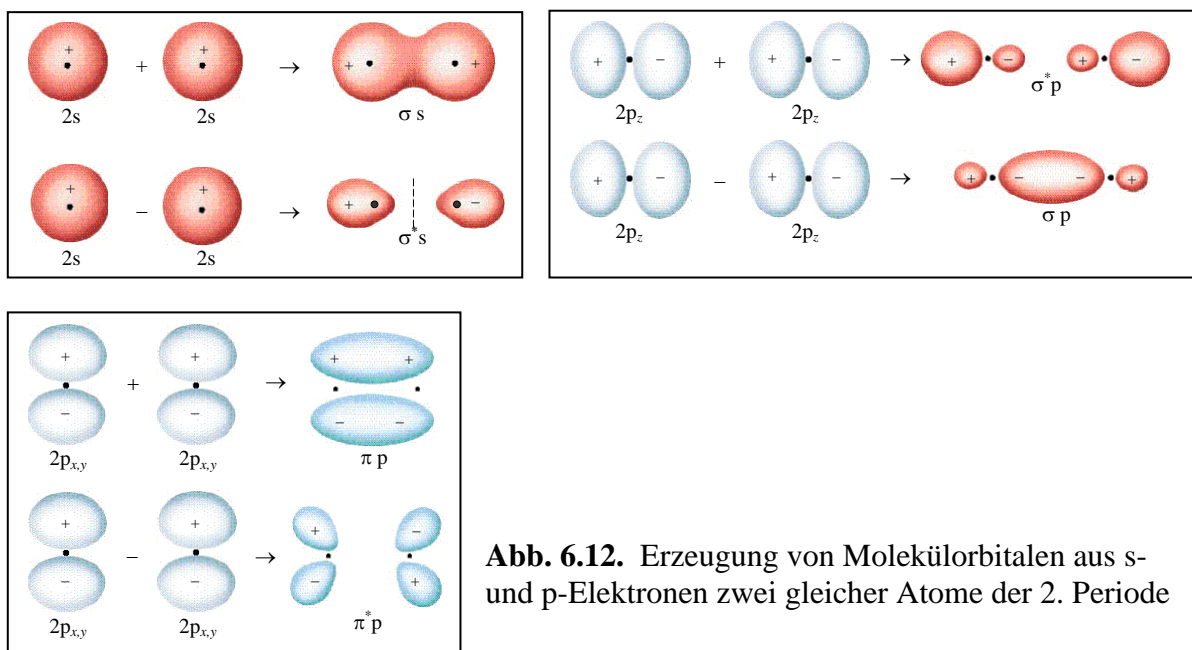


Abb. 6.12. Erzeugung von Molekülorbitalen aus s- und p-Elektronen zweier gleicher Atome der 2. Periode

Allgemein gibt es in den oberen Schalen neben Bindungs- und Antibindungs Zuständen auch Nichtbindungs Zustände. Bei Beteiligung von d-Elektronen gibt es noch δ -Bindungen, es gilt $\lambda = 0$ für σ -Bindungen, $|\lambda| = 1$ für π - und $|\lambda| = 2$ für δ -Bindungen (siehe Kapitel 3.1.2.). Die Orbitalenergie nimmt gewöhnlich in der Reihe $\sigma, \pi, n, \pi^*, \sigma^*$ zu. Die Übergänge $\sigma \leftarrow \sigma^*$ und $n \leftarrow \sigma^*$ liegen im UV-Bereich, z. B. für den Ethan- $\sigma \leftarrow \sigma^*$ -Übergang im Vakuum-UV bei 135 nm. (Bezüglich der Wellenlängen λ/nm gilt: Infrarot >780 , Rot 700, Orange 620, Gelb 580, Grün 530, Blau 470, Violett 420, UV <380 , Quarz-UV <300 , Vakuum-UV <150 .)

Geringere Energie haben $\pi \leftarrow \pi^*$ - und $n \leftarrow \pi^*$ -Übergänge, die im Quarz-UV und bei vielfachen konjugierten Doppelbindungen im sichtbaren Bereich liegen. 11-*cis*-retinal hat sechs konjugierte Doppelbindungen und absorbiert in Lösung bei 380 nm und in Verbindung mit Protein im sichtbaren Bereich. Im Auge wird durch Photoabsorption die angeregte Doppelbindung gedreht, und es bildet sich 11-*trans*-retinal, das anschließend isomerisiert. Der Zerfall des Moleküls liefert den Nervenimpuls zum Gehirn.

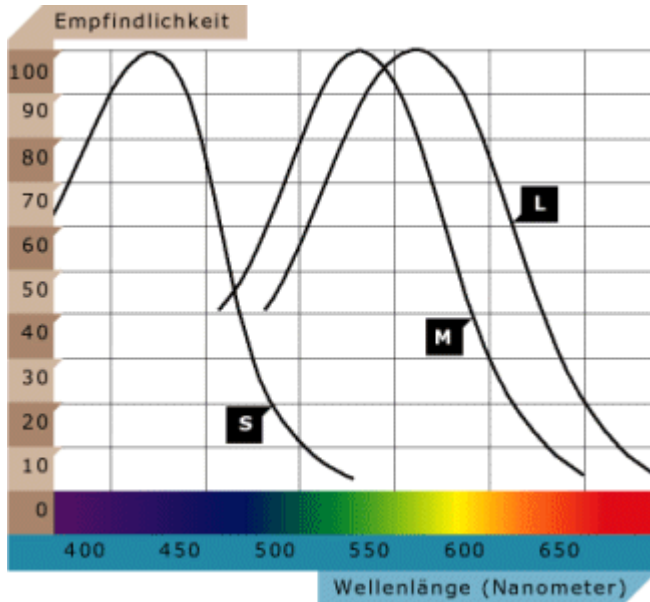
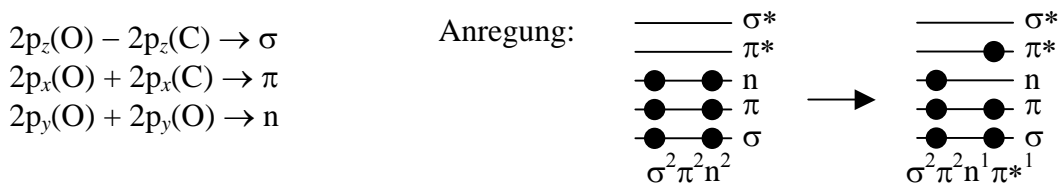


Abb. 6.13. Die spektrale Empfindlichkeit des Auges. Die Empfindlichkeit der S-, M- und L-Zapfen ist proportional der spektralen Absorption des Rhodopsins in den Zapfen. Abbildung aus Brockhaus Multimedial 2002.

6.4.2 $n \leftarrow \pi^*$ -Übergänge, speziell bei der Carbonylbindung

Ungesättigte Moleküle, die Sauerstoff oder Schwefel enthalten, zeigen schwache Banden, z. B. Aldehyde $R-C=O$, Ketone $R_2C=O$ bei $\lambda = 270-300 \text{ nm}$, $\epsilon = 1-2 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Die Carbonyl-p-Elektronen besetzen im Grundzustand folgende Orbitale (Bindung in z-Richtung, Hauptquantenzahl = 2, Bahnquantenzahl $\ell = 1$, deshalb $2\ell + 1 = 3$ Richtungsquantenzahlen x, y und z):

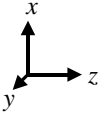
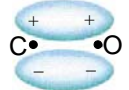
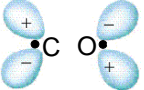



Allgemein gilt für die Symmetrieeigenschaften der Orbitale:

- Symmetrietypp des Zustands ist gleich dem Produkt der Symmetrietypen der einzelnen Elektronen.
- Der Symmetrietypp eines Elektrons entspricht dem Symmetrietypp des Orbitals, in dem sich das Elektron befindet.
- Befinden sich zwei Elektronen in einem Orbital, ergibt ihr Produkt den totalsymmetrischen Typ (A_{1g}). Es sind also nur äußere nicht abgeschlossene Orbitale zu berücksichtigen.

6.4.3 Betrachtung der Symmetrieeigenschaften der Ketone, Gruppe C_{2v}

Für die Carbonylgruppe mit z als Bindungsrichtung sowie R,C und O in der y - z -Ebene liegen die aus den p_x -Atomorbitalen gebildeten π und π^* -Molekülorbitale in der x - z -Ebene und das aus den beiden p_y -Atomorbitalen des Sauerstoffs gebildete n -Molekülorbital in der y - z -Ebene.

	Symmetrietyp/Klasse	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{(yz)}$	$\sigma_{(xz)}$
	π -Orbital B_1	+1	-1	-1	+1
	π^* -Orbital B_1	+1	-1	-1	+1
	n -Orbital B_2	+1	-1	+1	-1

Der Grundzustand der Carbonylgruppe hat den Typ $A_1 \times A_1 \times A_1 \equiv A_1$.

Der angeregte Zustand $\sigma^2 \pi^2 n^1 \pi^* 1$ hat den Typ $A_1 \times A_1 \times B_2 \times B_1 \equiv B_2 \times B_1 \equiv A_2$.

Allgemein ist die Bedingung für die Existenz eines Dipolmomentes des Übergangs:

$$\langle \text{Grundzustand} \rangle \times \langle x \text{ oder } y \text{ oder } z \rangle \times \langle \text{angeregter Zustand} \rangle \equiv A_{1g}$$

Aus der Charaktertabelle C_{2v} ist zu entnehmen, dass A_2 keine Komponente der Translation enthält, also ist das Produkt der drei Typen $\neq A_1$, also ist der Übergang verboten.

Wegen einer teilweisen Aufhebung der Symmetrie durch Überlagerung von Kernschwingungen ist trotz Verbot eine schwache Bande zu sehen.

Der Extinktionskoeffizient ϵ , definiert in Kapitel 2 durch $\log(I_0/I)_\lambda = \epsilon c d$

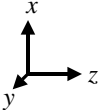
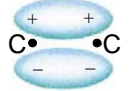
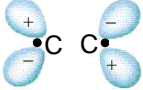
(mit $c = \text{Konz.}$, $d = \text{Dicke}$), liegt er für erlaubte Elektronenübergänge über $1000 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, für verbotene Übergänge unter $100 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, für $n \rightarrow \pi^*$ unter 10, für Ketone 1...2.

6.4.4 $\pi \leftarrow \pi^*$ -Übergänge, speziell bei der Ethylenbindung

Substanzen mit isolierten π -Elektronen absorbieren bei etwa 170 nm. Sind zwei Doppelbindungen in einem Molekül durch zwei oder mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe getrennt, werden sie als isoliert bezeichnet. Eine stärkere WW zwischen den Doppelbindungen ergibt folgende Verschiebungen:

$>C=C<$	174 nm	$-C=C-C=C-$	220 nm
$-C\equiv C-$	170 nm	$-C=C-C=C-C=C-$	260 nm
$>C=O$	166 nm	$-C=C-C=C-C=O$	270 nm

Für die Ethylenbindung (Gruppe D_{2h}) gilt mit z als Bindungsrichtung und allen Kernen in der y - z -Ebene:

	Symmetriotyp/Klasse	E	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$	i	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$	
	π -Orbital	B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
	π^* -Orbital	B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
	z -Translation	B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1

Man kann leicht nachprüfen, dass folgendes gilt:

$$\text{Charakter}(B_{3u}) \times \text{Charakter}(B_{2g}) \times \text{Charakter}(B_{1u}) = \text{Charakter}(A_{1g}) \equiv (1,1,1,1,1,1,1)$$

Damit ergibt das Produkt der Charaktere für Ausgangszustand, für angeregten Zustand und für die z -Translation den totalsymmetrischen Typ. Es handelt sich also um einen erlaubten Übergang. Eine starke Bande ($\varepsilon = 1700 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) ist bei 174 nm zu beobachten. Außerdem kann ein angeregter Zustand mit $\pi^0\pi^{*2}$, also $B_{2g} \times B_{2g}$ entstehen. Da A_{g1} keine Translation enthält, ist diese Bande verboten ($\varepsilon < 1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda = 200 \text{ nm}$).

6.5 Franck-Condon-Prinzip

Übergänge aus einem Elektronenzustand in einen anderen erfolgen so rasch, dass während dieser Zeit die wegen der schwereren Kerne langsameren Kernschwingungen nicht nachkommen, d.h. der Atomabstand sich kaum verändert. Bei Absorption erfolgt der Übergang gewöhnlich aus dem Schwingungsgrundzustand in den angeregten Elektronenzustand und nimmt solche Schwingungszustände an, die keine Änderung des Abstands erfordern. Daraus ergibt sich eine Schwingungsstruktur von Elektronenspektren.

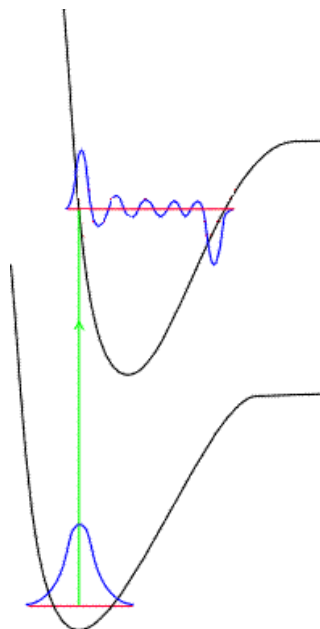
James Franck hat diese Schwingungsstruktur halbklassisch gedeutet. Edward Uhler Condon fand die wellenmechanische Formulierung des Franck-Condon-Prinzips. Sie entspricht der von Max Born und Julius Robert Oppenheimer formulierten (Born-Oppenheimer-) Näherung, nach der die Zustände der Elektronen unabhängig von den Kernzuständen sind. Der Sachverhalt wird auch als adiabatische Näherung bezeichnet. dabei nimmt man an dass die Elektronen in ihrer Bewegung den Kernen trägheitslos über Gleichgewichtszustände (d.h. adiabatisch) folgen.

Wir betrachten das in Kapitel 2, G (2.56), eingeführte Dipolmoment des Übergangs vom Niveau 1 auf das Niveau 2:

$$M_{21} = q \int \psi_2^* \hat{r} \psi_1 d\tau, \quad (6.39)$$

Beide Zustände werden durch das Produkt von jeweils zwei Wellenfunktionen beschrieben, die (bei Vernachlässigung der Rotation) die Schwingungs- und Elektronenzustand charakterisieren. Damit sind $\psi_1 = \psi_{1v}\psi_{1e}$ und $\psi_2 = \psi_{2v}\psi_{2e}$. Außerdem wird der Operator $\mathbf{r} = \mathbf{r}_v + \mathbf{r}_e$ in eine Summe zweier Operatoren aufgeteilt, die jeweils nur auf die Wellenfunktionen der Schwingungen oder der Elektronen wirken. Damit ergibt sich für das Dipolmoment des Übergangs

$$\begin{aligned} M_{21} &= q \int \psi_2^*(v, e) \hat{\mathbf{r}}(v, e) \psi_1(v, e) d\tau(v, e) \\ &= q \int \psi_2^*(v) \psi_2^*(e) [\hat{\mathbf{r}}(v) + \hat{\mathbf{r}}(e)] \psi_1(v) \psi_1(e) d\tau(v) d\tau(e) \\ &= q \int \psi_2^*(v) \psi_1(v) d\tau(v) \int \psi_2^*(e) \hat{\mathbf{r}}(e) \psi_1(e) d\tau(e) \\ &\quad + q \int \psi_2^*(v) \hat{\mathbf{r}}(v) \psi_1(v) d\tau(v) \int \psi_2^*(e) \psi_1(e) d\tau(e). \end{aligned} \quad (6.40)$$



Wegen der Orthogonalität der Elektronen-Wellenfunktionen ist $\int \psi_2^*(e) \psi_1(e) d\tau(e)$ null, und der rechte Summand in G (6.40) verschwindet. Gleiches gilt nicht für den linken Summanden, da die Schwingungswellenfunktionen zu zwei unterschiedlichen Sätzen von Funktionen gehören. Der Faktor $q \int \psi_2^*(e) \hat{\mathbf{r}}(e) \psi_1(e) d\tau(e)$ beschreibt das Dipolmoment des Elektronenübergangs und geht quadratisch in die Intensität der Spektrallinie ein, vgl. G (2.93) in Kapitel 2. Das Quadrat von $\int \psi_2^*(v) \psi_1(v) d\tau(v)$ beschreibt die relative Anregung der entsprechenden Schwingungsbande. Es wächst mit zunehmender Überlappung der Wellenfunktionen der Schwingung im angeregten Elektronenzustand mit dem Schwingungs-Grundzustand ($v = 0$) des unteren Elektronenzustandes. Der Sachverhalt wird durch Abbildung 6.14 demonstriert.

Abb. 6.14 Überlappung der Wellenfunktionen für $v = 0$ im unteren mit $v = 10$ im oberen Elektronenniveau (aus Atkins 6. Aufl.)

6.6 Literatur

- Atkins P.W.: Physical Chemistry, 6th ed., Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1998
 Engelke F.: Aufbau der Moleküle, B.G. Teubner Stuttgart 1985
 Finkelburg W.: Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1967
 Haken H., Wolf, H.C.: Molekülphysik und Quantenchemie, 3. Aufl., Springer-Verlag 1998
 Hellwege K.H.: Einführung in die Physik der Molekeln Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1990
 Herzberg, G.: Einführung in die Molekülspektroskopie, Dr. D. Steinkopff Verlag Darmstadt 1973
 Kuzmany H.: Solid State Spectroscopy, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998
 Moore W.J.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin New York, 1990
 Schpolski E.W.: Atomphysik, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1973
 Weissbluth, M.: Atoms and Molecules, Academic Press, New York 1978