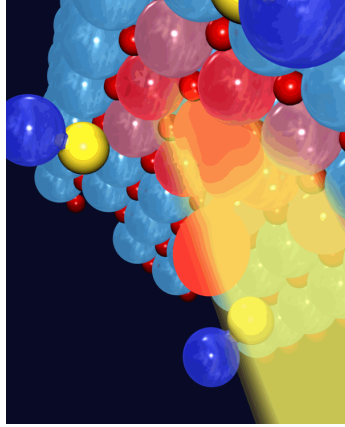


Spektroskopie und Aufbau der Materie

Skript zur Vorlesung



(Wintersemester 2001/2002)

Dr. Rolf Neutendorf
Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg
Fachbereich 9 – Physikalische Chemie



Inhaltsverzeichnis

1 Vorbemerkungen	6
1.1 Allgemeines	6
1.1.1 Struktur der Vorlesung	6
1.1.2 Zum Skript	7
1.2 Literatur	7
2 Aufbau der Materie	9
2.1 Grundlagen der Quantentheorie	9
2.1.1 Schwierigkeiten der klassischen Theorie	9
2.1.2 Mathematischer Exkurs: Vektoren und Funktionen	16
2.1.3 Die Axiome der Quantentheorie	20
2.1.4 Einfache Anwendungen der Schrödinger-Gleichung	21
2.2 Der harmonische Oszillator	26
2.2.1 Klassische Beschreibung	26
2.2.2 Quantenmechanische Beschreibung	27
2.3 Drehimpulse in der Quantentheorie	30
2.4 Das Wasserstoffatom	35
2.4.1 Quantentheoretische Formulierung des Wasserstoffproblems	35
2.4.2 Energieniveaus und Quantenzahlen	37
2.5 Der (Elektronen-) Spin	39
2.5.1 Was ist ein Spin?	40
2.5.2 Der Spinoperator	41
2.5.3 Das Wasserstoffatom mit Spin	41
2.5.4 Addition von Drehimpulsen	42

2.6 Mehrelektronen-Systeme	43
2.6.1 Zentralfeldnäherung	43
2.6.2 Atomterme	44
2.7 Mehratomige Systeme	48
2.7.1 Moleküle	48
2.7.2 Festkörper	57
3 Optische Spektroskopie	65
3.1 Allgemeine experimentelle Methoden	67
3.1.1 Experimentelle Hilfsmittel	67
3.1.2 Spektroskopische Aufbauten	78
3.1.3 Mikroskopische Information	84
3.2 Rotationsspektren	88
3.2.1 Trägheitsmomente	88
3.2.2 Rotationsenergien	89
3.2.3 Rotationsübergänge	91
3.3 Schwingungsspektren	95
3.3.1 Vibrationsspektren	95
3.3.2 Vibrations-/Rotations-Spektren	98
3.3.3 Mehratomige Moleküle	101
3.4 Raman-Spektroskopie	103
3.5 Elektronische Übergänge	106
3.6 Ultrakurzzeitspektroskopie	110
4 Spektroskopie mit Elektronen	114
4.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	114
4.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie	118
4.2.1 Auger-Prozess	118
5 Spin-Resonanz-Spektroskopie	120

6 Photoelektronen-Spektroskopie (PES)	125
6.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	126
6.1.1 Experimenteller Aufbau	126
6.1.2 XPS Spektren	130
6.2 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	133
6.2.1 UV-Quelle	134
6.2.2 UPS-Spektren	136
6.3 Resonante Multiphoton-Ionisation (REMPI: Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation)	138
6.4 Inverse Photoelektronenspektroskopie	140

Kapitel 1

Vorbemerkungen

1.1 Allgemeines

1.1.1 Struktur der Vorlesung

Der *Aufbau der Materie* wird in weiten Teilen von der Quantentheorie bestimmt. Auch die Vorlesung wird sich daher mit der Quantenmechanik und ihrer Anwendung auf einzelne Atome, Moleküle und Festkörper beschäftigen müssen. Das bringt in der Regel sowohl konzeptionelle (Umgang mit Wahrscheinlichkeiten) als auch mathematische Probleme (Operatoren, partielle Differentialgleichungen, etc.) mit sich. Um letztere so weit wie möglich zu umgehen werden von Zeit zu Zeit *mathematische Exkurse* eingefügt, um die benötigte Mathematik zu wiederholen, bzw. neu zu erarbeiten. Diese Blöcke sollen klar abgegrenzt werden, um nicht den Blick auf die eigentlich zugrundeliegende Chemie/Physik zu trüben.

Diese Vorlesung soll keine Vorlesung über theoretische Chemie werden! Der umfangreichere zweite Teil wird sich mit Verfahren der optischen und der Elektronenspektroskopie befassen. Dabei soll sowohl behandelt werden, WIE der im 1. Teil erarbeitete *Aufbau der Materie* durch spektroskopische Verfahren analysiert werden kann als auch auf die experimentelle Durchführung verschiedener Spektroskopiearten eingegangen werden.

Die Vorlesung ist auf ein Semester mit 2 Wochenstunden ausgelegt. Damit ist klar, dass sowohl der *Aufbau der Materie* als auch die *Spektroskopie* nur im Überblick und im Sinne einer Einführung behandelt werden können. Weder die Palette der vorgestellten Verfahren noch ihre Behandlung im Einzelnen erhebt daher irgendeinen Anspruch auf Vollständigkeit. Zu einer ganzen Reihe dieser Verfahren werden aber im weiteren Studienverlauf Spezialvorlesungen angeboten.

1.1.2 Zum Skript

Dieses Skript kann und soll die Vorlesung nicht ersetzen! Es ist als Unterstützung und Ergänzung zu dieser gedacht. Entsprechend werden zum Teil Themengebiete, die in der Vorlesung besonders ausführlich behandelt werden, in diesem Skript kurz gehalten und umgekehrt.

1.2 Literatur

Literatur zur Quantenmechanik

Es gibt zahllose Lehrbücher über Quantentheorie — und nicht alle sind gut... Hier ist eine kleine Auswahl zusammengestellt, wobei allerdings speziell die Werke [4] bis [6] auf einem sehr hohen Niveau ansetzen. In der Universitätsbibliothek werden sie genügend weitere Bücher finden, um diese Liste nach Ihrem eigenen Geschmack zu erweitern.

Literatur zu mathematischen Grundlagen

[7] bis [9] sind Standardwerke der höheren Mathematik. Sie werden dort alles finden, was in dieser Vorlesung an Mathematik benutzt wird (und noch sehr viel mehr).

Literatur zu Spektroskopie–Verfahren

Die Werke [10] bis [15] sind eine (sehr) kleine Auswahl an allgemeineren Büchern zur Optik und zu verschiedenen Spektroskopieverfahren. Diese Liste lässt sich ohne Schwierigkeiten beliebig verlängern. Sie sollten auch hier einmal durch die Bibliothek stöbern.

Literaturverzeichnis

- [1] Atkins, Molecular Quantum Chemistry, Oxford University Press, 2. Aufl., Oxford 1983
- [2] Quantum Physics, Berkeley Physics Course Bd. 4, McGraw-Hill, New York 1971
- [3] Wöller, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim, 3. Aufl., New York 1987 (Kapitel 3)
- [4] Shankar, Principles of Quantum Mechanics, Plenum Press, New York 1980
- [5] Schwabl, Quantenmechanik, 3. Aufl., Springer, Berlin 1992
- [6] Landau, Lifshitz, Theoretische Physik III: Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford 1965
- [7] Bronstein, Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch, 5. Aufl., 2000
- [8] Zachmann, Mathematik für Chemiker, 5. Aufl., Wiley-VCH, 1994
- [9] Abramowitz, Stegun, Pocketbook of Mathematical Functions, Harri Deutsch, 1984
- [10] Hecht, Optik, Oldenbourg, 3. Aufl., München 2001
- [11] Dentröder, Laserspektroskopie, Springer, 3. Aufl., Berlin 1993
- [12] Hollas, High Resolution Spectroscopy, Butterworths, London 1982
- [13] Hollas, Moderne Methoden in der Spektroskopie, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1995
- [14] Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, VCH, Weinheim, 1993
- [15] Rulliere (Ed.), Femtosecond Laser Pulses, Springer, Berlin, 1998

Kapitel 2

Aufbau der Materie

2.1 Grundlagen der Quantentheorie

2.1.1 Schwierigkeiten der klassischen Theorie

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts gab es bei den Versuchen, atomare und molekulare Phänomene mittels der klassischen Mechanik und Elektrodynamik zu verstehen, prinzipielle Schwierigkeiten.

Einige markante, die dann zur Entwicklung der Quantentheorie führten, sollen hier kurz behandelt werden.

Schwarzkörperstrahlung

Ein schwarzer Körper (d.h. ein Körper mit einem Absorptionsgrad $\varepsilon = 1$), der auf einer Gleichgewichtstemperatur T gehalten wird, emittiert ein Spektrum elektromagnetischer Strahlung (Licht). Ein solcher schwarzer Körper lässt sich etwa durch einen Hohlraum mit einer kleinen Öffnung realisieren. Experimentell findet man die in Abbildung 2.1 gezeigten spektralen Strahlungs- bzw. Energiedichten $\rho(\nu, T)$.

$\rho(\nu, T)d\nu$ beschreibt dabei die pro Volumeneinheit in das Frequenzintervall $d\nu$ um ν emittierte Energie.

Bis Ende des 19. Jahrhunderts war zur Beschreibung der Charakteristik dieser Strahlung nur das von *Rayleigh* und *Jeans* aus klassischen Annahmen hergeleitete Gesetz bekannt:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (2.1)$$

9

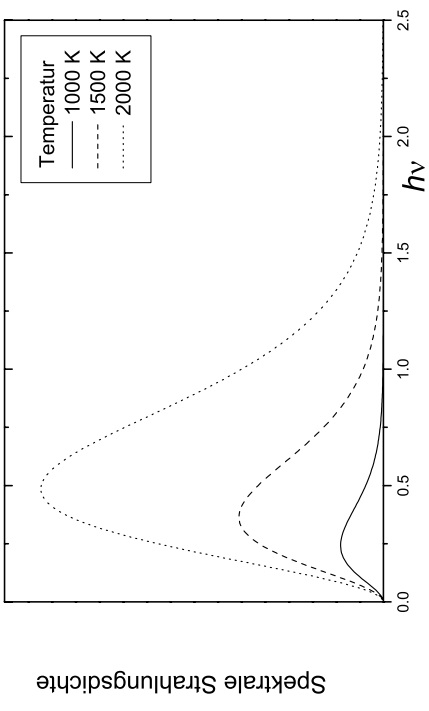


Abbildung 2.1: Spektrale Energiedichte eines schwarzen Strahlers bei verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen T

Dieses liefert zwar den korrekten parabelartigen Verlauf der Kurve für kleine Frequenzwerte, divergiert aber für höhere Frequenzen (Ultraviolett-Katastrophe)! Erst Max Planck gelang im Jahr 1900 eine theoretische Beschreibung des Spektrums schwarzer Strahler, wozu er allerdings (damals völlig aus der Luft gegriffen) fordern musste, dass Energie nur in definierten Mengen, d.h. bestimmten **Quanten**, übertragen werden kann.

Plancks Herleitung ist mathematisch äusserst anspruchsvoll. Später lieferte aber Einstein eine anschauliche Interpretation, die hier kurz wiedergegeben werden soll:

Annahmen:

- Alle Teilchen, die mit der Strahlung im Gleichgewicht stehen (z.B. die Wände des Hohlraumes) müssen zu allen in Frage kommenden Schwingungsfrequenzen fähig sein; sonst würden Lücken im Spektrum auftreten.
- Ein Übergang von Energie findet nur in diskreten Mengen (Quanten) von $\Delta E = h\nu$ statt.

Wir betrachten eine Gruppe von Teilchen, die Strahlung der Frequenz ν aufnehmen und abgeben können. Teilchen, die gerade ein Lichtquant absorbiert haben,

haben nach der Annahme eine um $\Delta E = h\nu$ höhere Energie als die nicht angeregten Teilchen. Es sei n^* die Teilchenzahl dichte der angeregten und n_0 die der unangeregten Teilchen. Das Verhältnis der Anzahldichten ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$\frac{n^*}{n_0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT} \quad (2.2)$$

Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten des Energieaustausches zwischen der Strahlung und den Teilchen:

Absorption Teilchen absorbieren Strahlung vom Betrag $h\nu$; die Wahrscheinlichkeit solcher Absorptionsvorgänge ist proportional zur Anzahl der Teilchen, die absorbieren können, d.h. zur Anzahl n_0 der nicht angeregten Teilchen, und proportional zur Intensität $\rho(\nu, T)d\nu$ der Strahlung im entsprechenden Frequenzbereich:

$$P_1 = \gamma n_0 \rho(\nu, T) d\nu$$

Spontane Emission Teilchen emittieren Strahlung vom Betrag $h\nu$ mit einer Wahrscheinlichkeit, die proportional zur Anzahl der angeregten Teilchen ist:

$$P_2 = \beta n^*$$

Erzwungene Emission Ein dritter Prozess ist das *Durchschütteln* der angeregten Teilchen durch das Lichtfeld, die ebenfalls zu einem Emissionsprozess führt. Die erzwungene Emission ist der direkte Umkehrprozess zur Absorption und tritt mit derselben Proportionalitätskonstante γ auf:

$$P_3 = \gamma n^* \rho(\nu, T) d\nu$$

Im Gleichgewicht müssen die Absorptionen ebenso häufig auftreten, wie die Emissionen, d.h.:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_2 + P_3 \\ \gamma n_0 \rho(\nu, T) d\nu &= \beta n^* + \gamma n^* \rho(\nu, T) d\nu \\ \gamma n_0 \rho(\nu, T) d\nu &= \beta n_0 e^{-h\nu/kT} + \gamma n_0 e^{-h\nu/kT} \rho(\nu, T) d\nu \end{aligned}$$

Die Teilchenkonzentration n_0 fällt heraus und man erhält die spektrale Energiedichte als:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{\beta}{\gamma} \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.3)$$

Der Vorfaktor b/g ergibt sich aus Plancks quantitativer Betrachtung zu $8\pi\nu^3/c^3 d\nu$, so daß sich insgesamt das Plancksche Strahlungsgesetz

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (2.4)$$

ergibt, das mit seiner Quantenhypothese das Spektrum des schwarzen Strahlers korrekt beschreibt. (Insbesondere erhält man für kleine Frequenzen $h\nu \ll kT$ wegen $e^{h\nu/kT} \simeq 1 + h\nu/kT$ wieder das bereits bekannte Gesetz von Rayleigh-Jeans.)

Photoelektrischer Effekt

Ein weiteres Phänomen, das zu Beginn des 20. Jahrhunderts enorme Rätsel aufgegeben hat, war der Photoeffekt. Als Photoeffekt bezeichnet man die zuerst 1888 von *G. Hallwachs* beobachtete Emission von Elektronen aus Metallen nach Bestrahlung mit UV-Licht. Experimentell hat man gefunden, dass Elektronen instantan und unabhängig von der Intensität des eingestrahnten Lichtes emittiert werden; dass aber zugleich keinerlei Emission von Elektronen auftritt, wenn die Frequenz des Lichtes unterhalb einer materialspezifischen Grenzfrequenz liegt. Wiederrum war es Albert Einstein, der — mit Hilfe der Quantenhypothese — den Effekt erklären konnte:

Das Lichtquant wird absorbiert und seine Energie $h\nu$ an ein Elektron übertragen. Ist diese Energie größer als die Austrittsarbeit ϕ kann das Elektron das Material verlassen und behält die kinetische Energie

$$W_{kin} = h\nu - \phi \quad (2.5)$$

Compton Effekt

Wir haben gesehen, dass Licht aus Quanten (Photonen) besteht, die sich wie Teilchen verhalten. Sie sollten demnach also insbesondere einen Impuls besitzen. Mittels der (relativistischen) Definition der Energie

$$W = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

lässt sich den (masselosen) Photonen zunächst formal ein Impuls

$$p = \frac{W}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2.6)$$

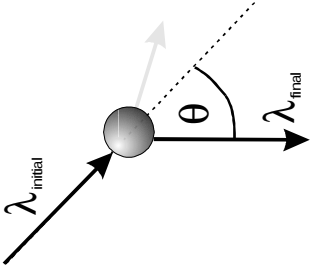


Abbildung 2.2: Geometrie des Compton Experimentes

zuordnen. Ein experimenteller Nachweis, dass Photonen tatsächlich diesen Impuls besitzen, gelang 1922 Compton, indem er die Streuung von Röntgen-Quanten an einem Elektronenstrahl untersuchte.

Beim Stoß zwischen einem Photon und einem Elektron kommt es — wie beim klassischen Stoß zweier harter Kugeln — zu einem Impulsübertrag, der zu einer Verschiebung der Wellenlänge der Röntgenquanten führt

$$\lambda_{\text{final}} - \lambda_{\text{initial}} = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.7)$$

Diese, auf dem Teilchencharakter stützende, aber ansonsten rein klassisch aus Energie- und Impulserhaltung hergeleitete Beziehung wurde im Compton-Experiment bestätigt.

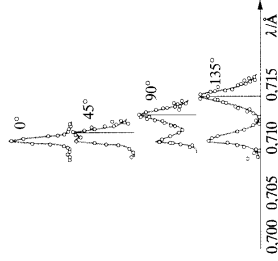


Abbildung 2.3: Messungen von Compton zur Photon-Elektron-Streuung

Materiewellen

Wenn Lichtwellen sich wie Teilchen verhalten, können sich vielleicht auch Teilchen wie Wellen verhalten. Wellen zeichnen sich durch eine Reihe von speziellen Eigenschaften aus, darunter insbesondere ihrer Fähigkeit, miteinander zu interferieren. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Interferenz am Doppelspalt:

Monochromatisches Licht, das auf einen Doppelspalt fällt, erzeugt hinter diesem Spalt ein spezifisches Muster, das aus der Überlagerung von zwei Teilwellen entsteht, die an jeweils einem der Spalte ihren Ursprung nehmen.

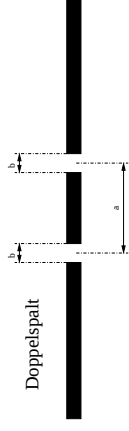


Abbildung 2.4: Geometrie eines Doppelspaltversuchs: a =Spaltabstand, b =Spaltbreite

Mathematisch lässt sich das beschreiben durch eine Winkelverteilung der Intensitäten

$$I(\theta) = 4I_0 \left(\frac{\sin \left(\frac{b\theta}{2} \sin \theta \right)}{\frac{b\theta}{2} \sin \theta} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \sin \theta \right) \quad (2.8)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ den Betrag des Wellenzahlvektors, b die Spaltbreite und a den Abstand der Spalte angibt (siehe Abbildung 2.4). Für das Beispiel $\lambda = 633 \text{ nm}$, $b = 1 \text{ }\mu\text{m}$ und $a = 2 \text{ }\mu\text{m}$ erhält man die in Abbildung 2.5 gezeigte Verteilung.

Würde man den gleichen Versuch mit Teilchen durchführen, die durch eine Öffnung fliegen, erwartet man klassisch keine Interferenzfigur, sondern eine Auftreffwahrscheinlichkeit, die gerade aus der Summe der Durchgangswahrscheinlichkeiten der Einzelschlitze besteht. Führt man den Versuch z.B. mit Elektronen aus, erhält man aber ein Interferenzmuster, wie es für Wellen typisch ist: Elektronen (oder Teilchen allgemein) besitzen also auch Welleneigenschaften.

Analog der Zuordnung eines Impulses an Lichtquanten der Energie $h\nu$ (beim Comptoneffekt) kann man Teilchen, die den Impuls p besitzen, eine Wellenlänge, die **de-Broglie Wellenlänge**

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.9)$$

zuordnen.

2.1.2 Mathematischer Exkurs: Vektoren und Funktionen

Formale Analogie von Vektoren und Funktionen

Funktionen verhalten sich formal wie Vektoren. Einige Eigenschaften von Vektoren und deren Entsprechungen für Funktionen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Eine weitere wichtige, gemeinsame Eigenschaft von Vektoren und Funktionen ist, dass sie sich aus einer Linearkombination von anderen Vektoren bzw. Funktionen schreiben lassen:

$$\vec{a} = \sum_{i=1}^n c_i \vec{b}_i \quad f = \sum_{i=1}^{\infty} c_i g_i$$

Eine Menge $\{\vec{b}_i\}$ von Vektoren ($\{g_i\}$ von Funktionen), aus der sich alle anderen Vektoren (Funktionen) eines Vektorraumes bzw. Funktionsraumes in einer solchen Linearkombination entwickeln lassen, heisst **vollständige Basis** dieses Raumes.

Eine solche Basis heisst **orthogonal**, wenn für beliebige Basiselemente $\vec{b}_i \perp \vec{b}_j$ ($g_i \perp g_j$) gilt. Sie heisst **orthonormal**, wenn zusätzlich $|\vec{b}_i| = 1$ ($|g_i| = 1$) für alle Basiselemente erfüllt ist.

Dirac-Notation

Wir werden in der Quantentheorie häufig mit dem Skalarprodukt von Funktionen in der Form

$$y = \int f^*(x)g(x)dx$$

zu tun haben. Zur Arbeitserleichterung wurde von *Dirac* eine Schreibweise eingeführt, die in der Quantentheorie (auch in Lehrbüchern) durchgängig verwendet wird:

$$\int f^*(x)g(x)dx \equiv \langle f|g \rangle \quad (2.10)$$

Abgeleitet vom englischen Wort *bracket* für Klammer werden die einzelnen Teile des Skalarprodukts auch getrennt als *bra*-Vektor $\langle f|$ bzw. *ket*-Vektor $|g\rangle$ bezeichnet.

Achtung! — Die Darstellung als bra-Vektor impliziert für komplexe Funktionen eine Konjugation!

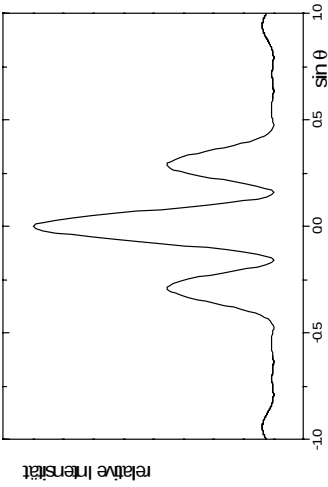


Abbildung 2.5: Intensitätsverteilung bei Beugung von Licht an einem Doppelspalt

Vektoren	Funktionen
Ein n -dimensionaler Vektor $\vec{a}$ ist dadurch definiert, dass man zu jedem ganzzahligen Wert des Index i ($i = 1, \dots, n$) eine Zahl angibt, die die Komponente a_i des Vektors darstellen soll.	Eine Funktion f ist dadurch definiert, dass man zu jedem Wert des Arguments x ($x \in \mathcal{D}$) eine Zahl angibt, die den Funktionswert $f(x)$ darstellen soll.
Man <i>addiert</i> zwei Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ zu einem neuen Vektor $\vec{c}$, indem man für jeden Index i die Komponenten a_i und b_i addiert und die Summe zur Komponente c_i erklärt.	Man <i>addiert</i> zwei Funktionen f und g zu einer neuen Funktion h , indem man für jedes Argument x die Funktionswerte $f(x)$ und $g(x)$ addiert und die Summe zum Wert $h(x)$ erklärt.
Man <i>multipliziert</i> zwei Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ skalar, indem man für jeden Index i die beiden Komponenten a_i und b_i multipliziert; Die Summe dieser Produkte ist das <i>Skalarprodukt</i> .	Man <i>multipliziert</i> zwei Funktionen f und g skalar, indem man für jedes Argument x die Funktionswerte multipliziert; Das Integral dieser Produkte ist das <i>Skalarprodukt</i> .
$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{i=1}^n a_i b_i$	$f \cdot g = \int f^*(x)g(x)dx$
Man kann dann die <i>Länge</i> oder <i>Norm</i> eines Vektors bzw. einer Funktion als die Wurzel aus dem Skalarprodukt mit sich selbst definieren.	
$ \vec{a} = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}}$	$ f = \sqrt{f \cdot f}$
Der Winkel φ zwischen zwei Vektoren bzw. Funktionen ist ebenfalls durch das Skalarprodukt bestimmt.	
$\cos \varphi = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{ \vec{a} \cdot \vec{b} }$	$\cos \varphi = \frac{f \cdot g}{ f \cdot g }$
Zwei Vektoren bzw. Funktionen heißen orthogonal, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet.	
$\vec{a} \perp \vec{b} \Leftrightarrow \vec{a} \cdot \vec{b} = 0$	$f \perp g \Leftrightarrow f \cdot g = 0$
Zwei Vektoren bzw. Funktionen sind parallel, wenn der (die) eine sich aus dem (der) anderen durch Multiplikation mit einem Skalar ergibt.	
$\vec{a} \parallel \vec{b} \Leftrightarrow \vec{a} = c\vec{b}$	$f \parallel g \Leftrightarrow f = cg$

Tabelle 2.1: Formale Identität von Vektoren und Funktionen

Matrizen und Operatoren

Vektoren lassen sich durch Matrizen manipulieren (d.h. drehen oder strecken). Eine Matrix stellt man in der Regel durch ein quadratisches Zahlenschema dar, z.B. für $n = 3$ als:

$$\mathbf{M} = m_{ij} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix}$$

Ein Vektor $\vec{a}$ wird durch Multiplikation mit einer Matrix $\mathbf{M}$ in einen neuen Vektor $\vec{b}$ überführt:

$$\vec{b} = \mathbf{M} \cdot \vec{a}$$

oder anders ausgedrückt: Eine Matrix ist eine lineare Vektorfunktion. Linear bedeutet in diesem Zusammenhang, dass allgemein gilt:

$$\mathbf{M} \cdot (\vec{a} + \vec{b}) = \mathbf{M} \cdot \vec{a} + \mathbf{M} \cdot \vec{b}$$

Für Funktionen übernehmen diese Aufgabe **Operatoren**, d.h. die Anwendung eines Operators $\mathbf{A}$ auf eine Funktion f führt diese in eine Funktion g über:

$$g = \mathbf{A}f$$

Einfache Beispiele für Operatoren sind:

- Addition einer Konstanten
 $g = \mathbf{A}f = f + c$
- Multiplikation mit einer Konstanten
 $g = \mathbf{A}f = cf$
- Multiplikation mit x
 $g = \mathbf{A}f = xf$
- Differentiation nach x
 $g = \mathbf{A}f = df/dx$
- Integration mit Integralkern $K(x, x')$
 $g = \mathbf{A}f = \int K(x, x')f(x)dx$

Eigenfunktionen und Eigenwerte

Ein Operator hat auf eine Funktion, ebenso wie eine Matrix auf einen Vektor, im allgemeinen zwei Wirkungen: Er streckt sie (ändert ihre Länge) und er dreht sie (ändert ihre Richtung). Bei unendlich vielen Dimensionen gibt es für eine solche Drehung allerdings beliebig viele Möglichkeiten. Besonders wichtig sind daher

Fälle, in denen diese Drehung ausbleibt, d.h. in denen die Funktion $\mathbf{A}f$ parallel zur Funktion f ist:

$$\mathbf{A}f = af$$

Funktionen, die von einem gegebenen Operator nicht gedreht werden, heissen seine **Eigenfunktionen**. Die zugehörigen skalaren Werte a heissen **Eigenwerte** des Operators. Wenn zum gleichen Eigenwert mehrere verschiedene Eigenfunktionen existieren, nennt man den Eigenwert und die Eigenfunktionen **entartet**. Die Quantenmechanik braucht in der Regel nur lineare hermitesche (oder selbst-adjungierte) Operatoren. Das sind solche, für die mit zwei beliebigen Funktionen f und g immer gilt:

$$\mathbf{A}^* f^* g = f^* \mathbf{A} g$$

Dabei können (und werden in der Regel) Funktionen und Operator komplex sein. Hermitesche Operatoren haben eine Reihe nützlicher Eigenschaften:

1. Die Eigenwerte sind immer reell.
2. Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.
3. Die Gesamtheit der Eigenfunktionen bildet ein vollständiges Orthonormalbasis des Funktionenraumes.

Anmerkung zur Schreibweise:

In der Dirac-Notation wird eine Eigenfunktion des Operators $\mathbf{A}$ zum Eigenwert a als ket-Vektor $|a\rangle$ geschrieben. Die Eigenwert-Gleichung sieht dann wie folgt aus:

$$\mathbf{A} \, |a\rangle = a \, |a\rangle$$

Gross-/Kleinschreibung und das *Verpacken* in ket- oder bra-Klammern unterscheiden dabei, ob der Operator, der Eigenwert oder die Eigenfunktion gemeint ist.

2.1.3 Die Axiome der Quantentheorie

Leider sind die Axiome der Quantenmechanik nicht so einsichtig wie etwa die Newtonschen Axiome der Mechanik oder die Axiome der Elektrodynamik (die Maxwellischen Gleichungen), weil sie der Alltagserfahrung fernere stehen oder sogar widersprechen. Man muss sie zunächst einfach lernen und dann versuchen, ihren Sinn in der Anwendung begreifen.

Die Axiome der Quantenmechanik sollen daher hier im folgenden auch nur kurz aufgelistet und den Axiomen der Mechanik gegenübergestellt werden. Der restliche erste Teil der Vorlesung soll dann diese Axiome in Anwendungsbeispielen erläutern.

klassische Mechanik	Quantenmechanik
Der Zustand eines Teilchens ist zu jedem Zeitpunkt t durch die Angabe seines Ortes $x(t)$ und seines Impulses $p(t)$ bestimmt.	Der Zustand eines Teilchens ist durch seine komplexe Wellenfunktion $ \Psi\rangle$ bestimmt.
Jede messbare Grösse (<i>Observable</i>) ω ist eine Funktion von x und p : $\omega = \omega(x, p)$	Die Variablen x und p werden durch Operatoren $\mathbf{X}$ und $\mathbf{P}$ repräsentiert. Zu der abhängigen Grösse $\omega(x, p)$ korrespondiert der Operator $\mathbf{\Omega}(\mathbf{X}, \mathbf{P}) = \omega(x \rightarrow \mathbf{X}, p \rightarrow \mathbf{P})$
Wenn das Teilchen in einem durch x und p gegebenen Zustand ist wird die Messung von ω den Wert $\omega(x, p)$ ergeben, ohne dabei den Ausgangszustand zu verändern.	Wenn sich das Teilchen in einem Zustand $ \Psi\rangle$ befindet, wird eine Messung der Variable (korrespondierend zu) $\mathbf{\Omega}$ einen Eigenwert ω von $\mathbf{\Omega}$ mit der Wahrscheinlichkeit $P(\omega) \propto \langle \omega \Psi \rangle ^2$ ergeben. Der Zustand des Systems wird sich als Folge der Messung von $ \Psi\rangle$ nach $ \omega\rangle$ verändern.
Die Zustandsvariablen x und p verändern sich zeitlich gemäss den Hamilton-Gleichungen $\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x}$	Die Wellenfunktion $ \Psi\rangle$ gehorcht der zeitabhängigen Schrödingergleichung $i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t)\rangle = \mathbf{H} \Psi(t)\rangle^1$, wobei $\mathbf{H}(\mathbf{X}, \mathbf{P}) = \hat{H}(x \rightarrow \mathbf{X}, p \rightarrow \mathbf{P})$ der Hamilton-Operator (Hamiltonian) korrespondierend zur Hamilton-Funktion $\hat{H}$ des klassischen Systems ist.

Tabelle 2.2: Die Axiome der Quantentheorie

Bornsche Interpretation der Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeitsinterpretation):
Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $||\Psi||^2$ liefert die Wahrscheinlichkeits-

verteilung dafür, ein Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort x aufzufinden. Es gilt $\langle \Psi | \Psi \rangle^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ (Normierungsbedingung für die Wellenfunktion)

2.1.4 Einfache Anwendungen der Schrödingergleichung

Wir werden uns im folgenden nur mit Systemen beschäftigen, deren Gesamtenergie E eine Erhaltungsgrösse ist; bei denen die E also *keine* explizite Funktion der Zeit ist.

Mit dieser Annahme lässt sich die **zeitabhängige Schrödingergleichung** durch Abspaltung eines Phasenfaktors $e^{-iEt/\hbar}$ von der Wellenfunktion zur **zeitunabhängigen Schrödingergleichung** vereinfachen:

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = |\psi(\vec{r})\rangle \cdot e^{-iEt/\hbar} \quad (2.11)$$

Die Anwendung des Operators $i\hbar \frac{d}{dt}$ aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung auf diese Wellenfunktion liefert

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[|\psi(\vec{r})\rangle \cdot e^{-iEt/\hbar} \right] \\ &= i\hbar \left[0 + |\psi(\vec{r})\rangle \cdot \frac{d}{dt} e^{-iEt/\hbar} \right] \\ &= i\hbar \left[|\psi(\vec{r})\rangle \cdot \frac{-iE}{\hbar} e^{-iEt/\hbar} \right] \\ &= E \cdot |\psi(\vec{r})\rangle e^{-iEt/\hbar} \end{aligned}$$

Die gesamte zeitabhängige Schrödingergleichung vereinfacht sich damit nach Elimination des Phasenfaktors zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung in der Form

$$\mathbf{H} |\psi(\vec{r})\rangle = E |\psi(\vec{r})\rangle \quad (2.12)$$

Dies ist eine Eigenwertgleichung für den Hamilton-Operator, dessen Eigenwerte gerade die zulässigen Gesamtenergien E des Systems liefern.

Wir sind damit in der Lage, ein grundlegendes Rezept für die Behandlung quantenmechanischer Aufgabenstellungen zu formulieren, das wir im folgenden immer wieder anwenden werden.

1. Konstruiere den zum betrachteten System passenden Hamiltonoperator
2. Löse die Eigenwertgleichung dieses Hamiltonoperators

Der Hamiltonoperator

Schon bei der Formulierung der Axiome der Quantentheorie haben wir eine (sehr abstrakte) Vorschrift zur Konstruktion des Hamiltonoperators kennengelernt:

Man nehme die Hamiltonfunktion $\tilde{H}$ des Systems und ersetze die Variablen x und p durch die entsprechenden (quantenmechanischen) Operatoren $\mathbf{X}$ und $\mathbf{P}$.

Für die Systeme, die wir im folgenden betrachten wollen, d.h. Systeme in denen die (Gesamt-) Energie eine Erhaltungsgrösse ist, ist die Hamiltonfunktion gerade diese Gesamtenergie:

$$\tilde{H} = W_{kin} + W_{pot} \quad (2.13)$$

Die kinetische Energie eines Teilchens mit Masse m und Impuls p ist gegeben durch

$$W_{kin} \equiv T = \frac{p^2}{2m} \quad (2.14)$$

und ist damit insbesondere unabhängig vom Ort!

Die potentielle Energie $W_{pot} \equiv V$ kann äusserst vielgestaltig sein. Mögliche Beispiele sind etwa:

1. freies Teilchen
 $V = 0$
2. Teilchen im Schwerefeld
 $V = mgh$
3. Teilchen an einer elastischen Feder (harmonischer Oszillator)
 $V = -\frac{1}{2}Dx^2$
4. etc., etc., etc.

Zur Konstruktion des Hamiltonoperators $\mathbf{H}$ aus der Hamiltonfunktion $\tilde{H}$ muss noch bekannt sein, wie die quantenmechanischen Operatoren $\mathbf{X}$ und $\mathbf{P}$, die den Variablen x und p zugeordnet sind, aussehen. Im mathematischen Exkurs haben wir gesehen, dass Funktionen sich formal wie Vektoren und Operatoren sich formal wie Matrizen verhalten. In der Vektorrechnung hängt die Gestalt eines Vektors bzw. einer Matrix davon ab, welche Basis (Koordinatensystem) man zugrundelegt. Entsprechend sind auch für einen Funktionenraum (*Vektorraum der Funktionen*) verschiedene Basissysteme denkbar. Wir werden uns im Rahmen dieser Vorlesung nur mit der sogenannten Ortsraumbasis beschäftigen, d.h. dem System, mit dem Sie bisher (wahrscheinlich nur) vertraut sind. Andere Möglichkeiten wären etwa die Impulsraumbasis oder die Energieraumbasis. Dafür sei hier aber nur auf die entsprechende Literatur, z.B. [4]–[6] verwiesen.

In dieser Ortsdarstellung sehen die Operatoren wie folgt aus:

- Der (der Ortsvariable x zugeordnete) Ortsoperator $\mathbf{X}$ wirkt auf eine Wellenfunktion $|\psi\rangle$, indem er diese mit x multipliziert:

$$\mathbf{X} |\psi\rangle \Rightarrow x \cdot \psi(x) \quad (2.15)$$

- Der (der Impulsvariable p zugeordnete) Impulsoperator $\mathbf{P}$ wirkt auf eine Wellenfunktion, indem er diese partiell nach dem Ort x ableitet und nachfolgend mit $-\hbar$ multipliziert.

$$\mathbf{P} |\psi\rangle \Rightarrow -\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \quad (2.16)$$

Diese Definitionen sind zunächst willkürlich! Wir werden aber später sehen, dass die Anwendung dieser Operatoren tatsächlich Orte und Impulse von Teilchen liefert.

Damit haben wir nun ausreichend *Handwerkszeug*, um einige einfache, aber trotzdem wichtige, quantenmechanische Probleme zu behandeln.

Teilchen im Potentialkasten

Wir betrachten ein Teilchen der Masse m , das sich in einem Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| < a/2 \\ V_0 & \text{für } |x| \geq a/2 \end{cases} \quad (2.17)$$

bewegt, wie es in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die Gesamtenergie des Teilchens

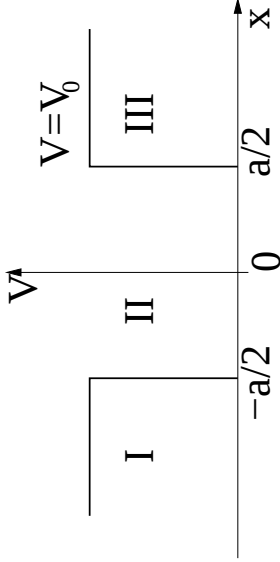


Abbildung 2.6: Symmetrischer Potentialkopf der Breite a

und damit die Hamiltonfunktion ist gleich der Summe aus kinetischer Energie $T = p^2/2m$ und potentieller Energie V :

$$E_{ges} = \tilde{H} = T + V = \frac{1}{2m}p^2 + V \quad (2.18)$$

Wir gehen nach unserem Rezept vor und konstruieren aus dieser Hamiltonfunktion den Hamiltonoperator $\mathbf{H}$. Dazu verwenden wir die Definitionen 2.15 und 2.16 und erhalten

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.19)$$

Im zweiten Schritt müssen wir nun die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{H} |E\rangle = E |E\rangle \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.20)$$

dieses Operators lösen um die Energieeigenwerte und die zugehörigen Energieeigenfunktionen des Systems zu erhalten. Einfaches Umschreiben ergibt:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) & (2.21) \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + (V(x) - E) \psi(x) = 0 \\ \Leftrightarrow & \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \\ \Rightarrow & \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0 \end{aligned}$$

mit $k^2 = 2m(E - V(x))/\hbar^2$. Die Bestimmungsgleichung für $\psi(x)$ ist also eine gewöhnliche partielle lineare Differentialgleichung 2. Ordnung, deren Lösung wir direkt angeben können. Sie lautet

$$\psi(x) = Ae^{-ikx} + Be^{+ikx} \quad (2.22)$$

Dies ist eine Überlagerung zweier harmonischer Wellen, die in $+x$ bzw. $-x$ Richtung laufen und dabei eine stehende Welle bilden.

Betrachten wir zuerst den Bereich III aus Abbildung 2.6. Obwohl Gleichung 2.22 die mathematisch korrekte Lösung auch für diesen Bereich ist, können wir den Term $\propto e^{-ikx}$ verwerfen. Er würde für $x \rightarrow \infty$ die Wellenfunktion ebenfalls gegen ∞ treiben, was physikalisch sinnlos ist, d.h. wir können $B = 0$ setzen.

Speziell für den Fall unendlich hoher Potentialwände mit $V = V_0 = \infty$ sieht man, dass

$$\psi_{III}(x) = 0$$

wird. Analog gilt dann auch im Bereich I

$$\psi_I(x) = 0$$

Im Bereich II ist $V = 0$. Das Teilchen verhält sich dort wie ein freies Teilchen. Zusätzlich müssen wir berücksichtigen, dass die Gesamtwellenfunktion stetig sein

muss und deshalb insbesondere an den Bereichsgrenzen I–II und II–III gelten muss

$$\begin{aligned}\psi_I(x = -a/2) = 0 &= \psi_{II}(x = -a/2) \\ \psi_{II}(x = a/2) &= \psi_{III}(x = a/2) = 0\end{aligned}\quad (2.23)$$

oder

$$\begin{aligned}Ae^{ika/2} + Be^{-ika/2} &= 0 \\ Ae^{-ika/2} + Be^{ika/2} &= 0\end{aligned}\quad (2.24)$$

Wir erhalten also ein lineares Gleichungssystem mit zwei Bestimmungsbedingungen für die beiden Unbekannten A und B . Lösungen existieren nur dann, wenn die Lösbarkeitsbedingung

$$\left(e^{ika/2} \cdot e^{ika/2}\right) - \left(e^{-ika/2} \cdot e^{-ika/2}\right) = e^{ika} - e^{-ika} = 2i \sin(ka) = 0$$

erfüllt ist, was nur der Fall ist, wenn gilt:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{a} ; n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

Den Fall $n = 0$ können wir ausschliessen, da dann die Wellenfunktion identisch Null ist (was gleichbedeutend damit ist, dass gar kein Teilchen vorhanden ist!) Ausserdem sehen wir, dass offenbar nur für ganz bestimmte, **quantisierte** Werte von k (und damit der Energie E) Lösungen möglich sind, und zwar für

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \quad (2.26)$$

Für die Koeffizienten A und B erhält man die Beziehung

$$A = -e^{in\pi} B = -(-1)^n B = (-1)^{n+1} B$$

Zusammen mit der Forderung, dass die Wellenfunktion auf 1 normiert ist, d.h. :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{x=-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

ergibt sich die Wellenfunktion des Teilchens im Potentialkasten zu

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) ; n = 1, 3, 5, \dots \\ \psi(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) ; n = 2, 4, 6, \dots\end{aligned}\quad (2.27)$$

Die beiden ersten Wellenfunktionen zu den Quantenzahlen $n = 1$ und $n = 2$ sind in Abbildung 2.1.4 dargestellt. Dort ist auch das Quadrat der Wellenfunktion gezeigt, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Kasten beschreibt.

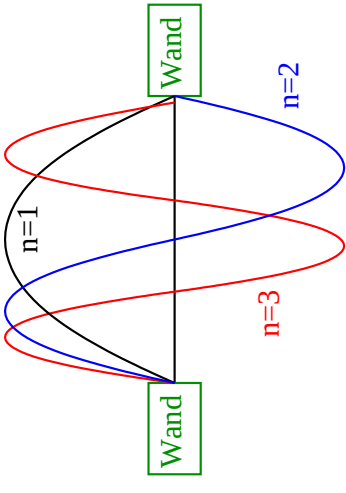


Abbildung 2.7: Wellenfunktionen des Teilchens im unendlich hohen Potentialkasten für die Zustände mit Quantenzahlen $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$

2.2 Der harmonische Oszillator

Eines der wichtigsten Systeme der Quantentheorie ist der harmonische Oszillator. Ein harmonischer Oszillator liegt immer dann vor, wenn auf ein System eine Rückstellkraft wirkt, die proportional zur Auslenkung ist, z.B. bei der Schwingung der Atome eines zweiatomigen Moleküls. Darüberhinaus lassen sich auch kompliziertere Systeme wie die Schwingung von Atomen im Festkörper oder elektromagnetische Felder als ein (gekoppeltes) System harmonischer Oszillatoren darstellen. Besondere Bedeutung kommt dem harmonischen Oszillator auch deshalb zu, weil er (als eines von nur sehr wenigen Systemen) sowohl klassisch als auch quantenmechanisch exakt lösbar ist.

2.2.1 Klassische Beschreibung

Das typische makroskopische Beispiel für einen harmonischen Oszillator ist die Federschwingung, bei der eine Masse m , die an eine Feder mit der Direktionskonstante D angehängt ist, in eine Schwingung versetzt wird. Die Rückstellkraft der Feder ist dann gegeben als $F_R = -Dx$, was einem Potential der Form $V(x) = 1/2 D x^2$ entspricht.

Damit erhält man die Hamiltonfunktion (= Gesamtenergie)

$$\hat{H} = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} D x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (2.28)$$

mit $\omega^2 = D/m$. Die (klassische) zeitliche Entwicklung des Systems wird dann

durch die Hamiltonschen Gleichungen

$$\begin{aligned}\dot{x} \left(\equiv \frac{\partial x}{\partial t} \right) &= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial x} = -m\omega^2 x\end{aligned}$$

beschrieben, was nach Elimination von $\dot{p}$ auf die bekannte Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (2.29)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t) = x_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.30)$$

führt, wobei x_0 die Amplitude und ϕ die Phase des Oszillators bezeichnen und durch die Anfangsbedingungen festgelegt sind. Die Gesamtenergie des Oszillators ist

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\omega^2 x_0^2 \quad (2.31)$$

Die Gesamtenergie ist also konstant und wird nur im Verlauf der Schwingungsbewegung zwischen kinetischer Energie T und potentieller Energie V umverteilt. Da die Amplitude x_0 eine kontinuierlich änderbare Grösse ist, ist auch das Energiespektrum des klassischen harmonischen Oszillators kontinuierlich und die kleinste zulässige Gesamtenergie ist Null. Wir werden gleich sehen, dass dies beim quantenmechanischen Oszillator nicht mehr gilt.

2.2.2 Quantenmechanische Beschreibung

Bei der quantenmechanischen Beschreibung des harmonischen Oszillators gehen wir wieder nach unserem Rezept vor: Ausgehend von der klassischen Hamiltonfunktion (2.28) konstruieren wir durch Substitution von Ort x und Impuls p durch die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren $x \rightarrow \mathbf{X}$ und $p \rightarrow \mathbf{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ den Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.32)$$

und erhalten die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators als

$$\begin{aligned}\mathbf{H}\psi(x) = E\psi(x) &\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{2mE - m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) \psi(x) = 0\end{aligned} \quad (2.33)$$

Durch Einführung der Hilfsvariablen $y = x/b$, $b = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ und $\varepsilon = E/(\hbar\omega)$ kann man diese umformen in

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + (2\varepsilon - y^2) \psi = 0 \quad (2.34)$$

Diese Differentialgleichung ist (mit unseren verfügbaren Mitteln) nicht einfach zu lösen. In der mathematischen Literatur ist sie aber unter dem Namen *Hermite'sche Differentialgleichung* gut bekannt und in jeder (besseren) Formelsammlung dokumentiert (siehe z. B. [7])!

Als Lösung erhält man, wie schon beim Potentialkasten, diskrete (=quantisierte) Energieeigenwerte. Diese haben hier die Form

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.35)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen und damit die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lauten

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar 2^{2n} (n!)^2} \right)^{1/4} \cdot \exp \left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right) \cdot H_n \left[\left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} x \right] \quad (2.36)$$

Die ersten fünf dieser Wellenfunktionen (für $n = 0, \dots, 4$) sind in Abbildung 2.8 dargestellt. $H_n(z)$ sind die sogenannten **Hermite-Polynome**, die sich aus der Rekursionsbeziehung

$$H_{n+1}(z) = 2zH_n(z) - 2nH_{n-1}(z), \quad H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z$$

ableiten lassen. Die ersten 5 Polynome lauten demnach

$$\begin{aligned}H_0(z) &= 1 \\ H_1(z) &= 2z \\ H_2(z) &= -2(1 - z^2) \\ H_3(z) &= -12\left(z - \frac{2}{3}z^3\right) \\ H_4(z) &= 12\left(1 - 4z^2 + \frac{4}{3}z^4\right)\end{aligned}$$

2.3 Drehimpulse in der Quantentheorie

Für den größten noch verbleibenden Teil dieses Kapitels werden wir uns mit dem Problem der quantenmechanischen Beschreibung von Teilchen, die sich in Zentralpotentialen bewegen, befassen (z.B. Elektronen im Coulombpotential eines Atomkerns). Als Vorbereitung darauf wollen wir nun die Eigenschaften des Drehimpulses untersuchen, der bei derartigen Problemen die zentrale Rolle spielt. Dabei werden wir es zwangsläufig mit Problemen zu tun haben, die von ihrer Natur her dreidimensional sind, die aber auch kugelsymmetrisch sind und sich daher bei Verwendung sphärischer Koordinaten (r, ϑ, φ) wieder auf eindimensionale Probleme reduzieren lassen.

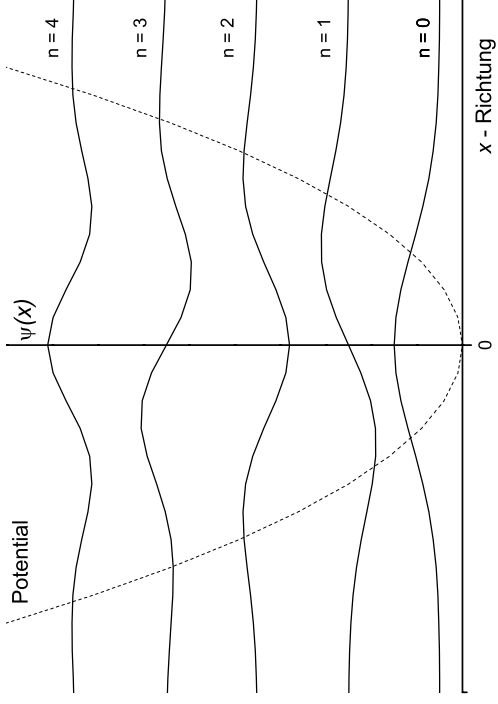


Abbildung 2.8: Potential und Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators für die Quantenzahlen $n = 0, \dots, 4$

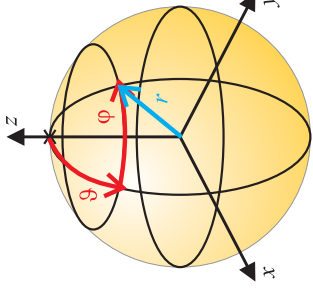


Abbildung 2.9: Winkeldefinition im sphärischen Koordinatensystem

Beim Übergang von einer in drei Dimensionen müssen wir die partielle Ortsableitung nach der einen Ortskoordinate x durch den entsprechenden Vektor der partiellen Ableitungen nach den drei kartesischen Ortskoordinaten x , y und z verwenden:

$$\vec{\nabla} = \hat{e}_x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_y \cdot \frac{\partial}{\partial y} + \hat{e}_z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.37)$$

Die $\hat{e}_i$ bezeichnen dabei Einheitsvektoren in x -, y - und z -Richtung. Den Operator $\vec{\nabla}$ nennt man auch **Nabla-Operator**. In sphärischen Koordinaten hat er die Gestalt

$$\vec{\nabla} = \hat{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \hat{e}_\varphi \cdot \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.38)$$

Wir können damit den dreidimensionalen Impulsoperators aufschreiben als

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= -i\hbar \vec{\nabla} = \underbrace{-i\hbar \left(\hat{e}_x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_y \cdot \frac{\partial}{\partial y} + \hat{e}_z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \right)}_{\text{kartesische Koordinaten}} \\
&= \underbrace{-i\hbar \left(\hat{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \hat{e}_\varphi \cdot \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)}_{\text{sphärische Koordinaten}}
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Der Drehimpuls ist in der klassischen Mechanik definiert als

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \tag{2.40}$$

Entsprechend können wir uns einen quantenmechanischen Drehimpulsoperator $\mathbf{L}$ konstruieren als

$$\mathbf{L} = \vec{r} \times \mathbf{P} \tag{2.41}$$

von dem uns aber nur das Betragsquadrat L^2 und eine Komponente, z.B. die z -Komponente L_z weiter interessieren werden. In Kugelkoordinaten gilt:

$$\mathbf{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{2.42}$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \tag{2.43}$$

Die Eigenwertgleichungen lauten damit

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{lm} = i m \hbar \psi_{lm} \tag{2.44}$$

$$\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm} \tag{2.45}$$

Die Wahl von $l(l+1)$ als Eigenwert zu L^2 und m als Eigenwert zu L_z ist an dieser Stelle völlig willkürlich, wird aber später durch das Ergebnis gerechtfertigt.

Zur Berechnung der Eigenfunktionen ψ_{lm} verwenden wir den Separationsansatz

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\vartheta) \tag{2.46}$$

Aus Gleichung 2.44 folgt sofort, dass

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \tag{2.47}$$

Diese Eigenfunktion zu L_z ist eine Wellenfunktion des Systems und muss daher stetig sein, d.h. $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$. Deshalb muss die Quantenzahl m ganzzahlig sein! Durch Einsetzen von 2.47 in 2.45 erhalten wir die Differentialgleichung

$$\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + l(l+1) \right] \Theta(\vartheta) = 0 \tag{2.48}$$

deren Lösung wir der mathematischen Formelsammlung [7] entnehmen als

$$\Theta(\vartheta) = (-1)^{\frac{m+l}{2}} P_{l,|m|}(\cos \vartheta) \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \tag{2.49}$$

wobei $P_{l,|m|}(z)$ die **assoziierten Legendre-Polynome** sind. Zusammen mit $\Phi(\varphi) = \exp(im\varphi)$ erhält man als Gesamtlösung gerade die **Kugelfunktionen**

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{2.50}$$

mit $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ als Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators (oder genauer: der z -Komponente und des Quadrats des Drehimpulsoperators).

Einige Kugelfunktionen explizit:

$$\begin{aligned}
Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\
Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \\
Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\
Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \\
Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}
\end{aligned}$$

Es gilt allgemein:

$$Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \cdot Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)$$

	m=-3	m=-2	m=-1	m=0	m=1	m=2	m=3
l=0							
l=1							
l=2							
l=3							

Abbildung 2.10: Darstellung der Kugelfunktionen Y_{lm} für Werte von $l = 0, \dots, 3$

Der Betrag des Drehimpulses kann also in der quantenmechanischen Beschreibung nur die Werte $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ annehmen, während für die z -Komponente die Werte $L_z = \hbar m$ mit $|m| \leq l$ erlaubt sind. Damit sind z.B. für den Fall $l = 2$ die in Abbildung 2.11 skizzierten Einstellungen möglich.

Für jedes geladene Teilchen (insbesondere die einfach negativ geladenen Elektronen) ist mit dem Drehimpuls $\vec{L}$ ein magnetisches Moment $\vec{m}_l$ verknüpft. Es gilt

$$|\vec{m}_l| = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.51)$$

und damit speziell für unseren Fall

$$|\vec{m}_l| = \underbrace{\frac{e}{2m_e} \hbar}_{\mu_B} \sqrt{l(l+1)} \quad (2.52)$$

Die Konstante μ_B heisst **Bohrsches Magneton**. Für die Quantenzahl m , die die möglichen Drehimpulseinstellungen für ein gegebenes l abzählt, wird daher auch die Bezeichnung **magnetische Quantenzahl** verwendet, da sie die Orientierung dieses magnetischen Momentes im Raum angibt.

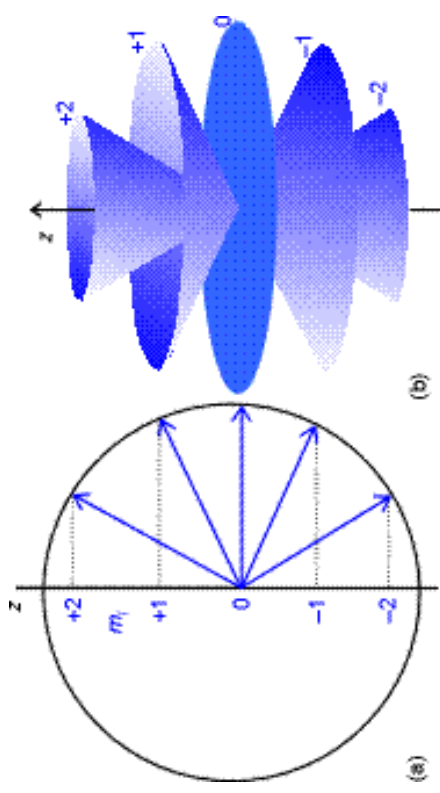


Abbildung 2.11: Quantentheoretisch erlaubte Möglichkeiten der Orientierungen eines Drehimpulses am Beispiel $l = 2$ in zweidimensionaler Ansicht (a). Da die y - und x -Komponenten des Drehimpulses unbestimmt sind, ist die dreidimensionale Darstellung (b) eigentlich korrekter.

2.4 Das Wasserstoffatom

2.4.1 Quantentheoretische Formulierung des Wasserstoffproblems

Wir wollen die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes nun auf die quantentheoretische Behandlung des Wasserstoffatoms anwenden. Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Die potentielle Energie dieses Systems ist das Coulombpotential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.53)$$

Unter der Annahme, dass das Proton wegen seiner wesentlich höheren Masse in Ruhe bleibt und nur das Elektron sich bewegt, gehen wir erneut nach unserem bewährten Rezept vor und bestimmen zunächst die Hamiltonfunktion (=Gesamtenergie) des Systems, die sich wie vorher additiv aus kinetischer und potentieller Energie zusammensetzt. Bei der Bestimmung der kinetischen Energie müssen wir aber nun berücksichtigen, dass wir es prinzipiell mit einem dreidimensionalen Problem zu tun haben. Dann ist

$$\hat{H} = T + V = \frac{|\vec{p}|^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.54)$$

Auch hier müssen wir wieder den dreidimensionalen Impulsoperator 2.39 in Gleichung 2.54 einsetzen und erhalten damit letztlich die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom als

$$\vec{\nabla}^2 \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (2.55)$$

Da die potentielle Energie aber nur vom Abstand r zwischen Elektron und Proton abhängt, und nicht von deren absoluter Position im Raum — es handelt sich um ein **Zentralpotential** — lässt sich das Problem durch Einführung von Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) wieder auf ein eindimensionales Problem reduzieren. In Kugelkoordinaten hat der **Laplace-Operator** $\Delta \equiv \vec{\nabla}^2$ die Form

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.56)$$

Die Schrödingergleichung wird damit

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \vartheta, \varphi) = 0 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Zur Lösung dieser Gleichung machen wir den Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi) \quad (2.58)$$

und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (2.59)$$

Die linke Seite von Gleichung 2.59 hängt nur vom Abstand r ab, während die rechte Seite nur von den Winkeln ϑ und φ abhängt. Diese Gleichung kann nur dann erfüllt werden, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten C sind. Man erhält so aus Gleichung 2.59 die beiden bezüglich r und (ϑ, φ) entkoppelten Gleichungen

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R - CR = 0 \quad (2.60)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + CY = 0 \quad (2.61)$$

Der winkelabhängige Anteil (Gleichung 2.61) hat mit $C = l(l+1)$ genau dieselbe Struktur wie die Eigenwertgleichung zum Drehimpulsproblem, dass wir im Abschnitt 2.3 untersucht haben. Lösungsfunktionen sind also auch hier wieder die Kugelfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi} \quad (2.62)$$

mit $l = 0, 1, 2, \dots$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; |m| \leq l$.

Bei der Lösung der radialen Differentialgleichung 2.60 wollen wir die Mathematik wieder den Mathematikern überlassen (Für Interessierte: Der Lösungsweg ist auch z.B. in [3] – [6] ausführlich dargestellt). Man erhält zunächst wieder eine Quantisierungsbedingung für die zulässigen Energiewerte. Erlaubt sind nur die Werte

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.63)$$

Für diese Eigenenergien E_n sind die Funktionen

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}} (2\kappa r)^l \cdot e^{-\kappa r} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (2.64)$$

Lösungen des radialen Anteils der Wellenfunktion, wobei $\kappa = \sqrt{-2m_e E_n}/\hbar$ ist und $L_r^s(z)$ die **assoziierten Laguerre Polynome** sind mit

$$L_r^s(z) = \frac{d^s}{dz^s} \left[e^z \cdot \frac{d^r}{dz^r} (e^{-z} \cdot z^r) \right] \quad (2.65)$$

Die Gesamt-Wellenfunktion des Wasserstoffatoms hat damit die Form

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{\sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}}}_{\text{Normierungsfaktor}} \cdot \underbrace{(2\kappa r)^l \cdot e^{-\kappa r} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r)}_{\text{Radialanteil}} \cdot \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Winkelanteil}} \quad (2.66)$$

Die Radialanteile der drei ersten Wellenfunktionen ($n = 1, 2, 3$) sind in Abbildung 2.12a dargestellt. Abbildung 2.12b zeigt das Betragsquadrat der Wellenfunktionen, d.h. die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Wasserstoff-Elektrons.

2.4.2 Energieniveaus und Quantenzahlen

Wir haben die Energieniveaus des Wasserstoffatoms (Gleichung 2.63) zu

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

erhalten. Damit gilt insbesondere für die energetischen Abstände zweier Niveaus m und n , die den optischen Absorptions-/Emissions-Linien von Wasserstoff entsprechen

$$\hbar\omega = \Delta E = E_m - E_n = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 13.6 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.67)$$

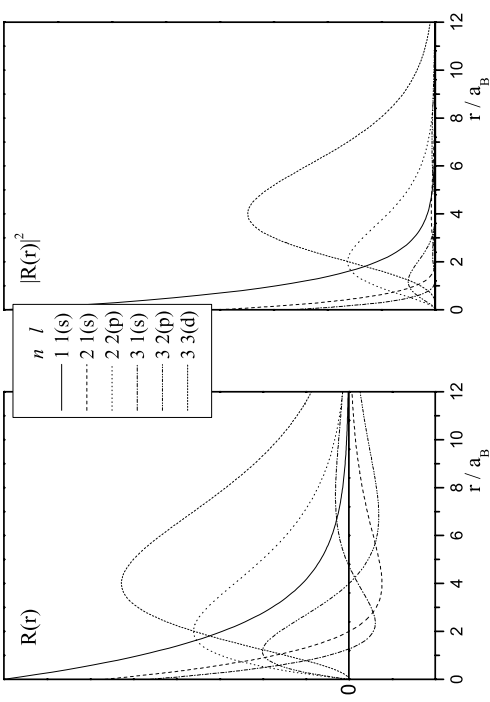


Abbildung 2.12: Radialanteile der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

Dies beschreibt gerade die experimentell gefundenen und in Abbildung 2.13 skizzierten *Serien* von Absorptionslinien wie die **Lyman-Serie** ($m = 1$), die **Balmer-Serie** ($m = 2$), die **Paschen-Serie** ($m = 3$), usw.

Diese Energiewerte hängen nur von n , der **Hauptquantenzahl**, ab. Die Nebenquantenzahlen l und m dienen dabei scheinbar nur der Abzählung der n^2 -fach entarteten Wellenfunktionen zur Hauptquantenzahl n . Aus Abschnitt 2.3 wissen wir aber schon, dass diese Nebenquantenzahlen die Quantisierung des Drehimpulses beschreiben, wobei $\hbar^2 l(l+1)$ die Eigenwerte (= mögliche Messwerte) des Quadrats des Drehimpulsoperators $\mathbf{L}^2$ waren und $\hbar m$ die Eigenwerte der z -Komponente $\mathbf{L}_z$ des Drehimpulsoperators.

Historisch hat sich eingebürgert, die Werte der Drehimpulsquantenzahl l nicht mit Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... anzugeben, sondern mit Buchstaben s, p, d, f, g, h, ..., sowie die magnetischen Quantenzahlen m durch hochstellen zu markieren.

Beispiel:

2p¹: Zustand des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahl $n = 2$, Drehimpulsquantenzahl $l=p$ ($=2$) und magnetische Quantenzahl $m = 1$

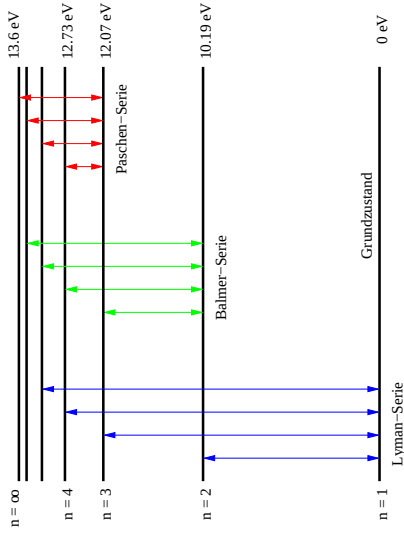


Abbildung 2.13: Spektralserien des Wasserstoffatoms

Die Entartung der Wellenfunktion zu einem Energiewert E_n wird aufgehoben, wenn das Atom in ein magnetisches Feld $\vec{H}$ gebracht wird. Durch die Wechselwirkung von einem in z -Richtung angelegtem magnetischem Feld und dem magnetischen Moment des Wasserstoffatoms kommt es zu einer Energieänderung

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\mu_0 \vec{m}_L \cdot \vec{H} \\ &= -\mu_0 \mu_B m |\vec{H}| \end{aligned} \quad (2.68)$$

Die resultierende Verschiebung der Energieniveaus nennt man den **Zeeman-Effekt**.

2.5 Der (Elektronen-) Spin

In diesem Abschnitt wollen wir uns (kurz) mit einem Quantenphänomen beschäftigen, dass sich nicht durch einfache Anwendung der Postulate und damit unseres *Rezeptes* ergibt. Der Grund dafür ist, dass dieses Phänomen einen Quantenfreiheitsgrad involviert, für den es keine klassische Entsprechung gibt:

den Spin

Wir können auf einfache Weise also weder einen quantenmechanischen Spinoperator aus seinem klassischen Gegenpart generieren noch einen Hamiltonoperator

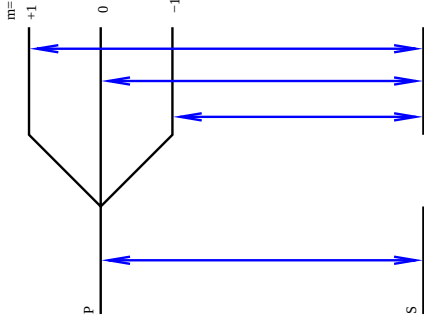


Abbildung 2.14: Energetische Aufspaltung der entarteten Energieniveaus des Wasserstoffatoms im magnetischen Feld durch den Zeeman-Effekt

konstruieren. Damit haben wir ein grosses Problem, weil alle Grundbausteine der Materie — Elektronen, Protonen, Neutronen, Photonen, ... — über diesen Freiheitsgrad verfügen und wir den Spin berücksichtigen müssen, um den *Aufbau der Materie* weiter zu behandeln.

Leider ist eine vollständige Beschreibung des Spins nur im Rahmen der relativistischen Quantentheorie möglich, die weit über den Rahmen dieser Vorlesung hinausgeht. Wir werden also im Folgenden versuchen, die wichtigsten Eigenschaften des Spins phänomenologisch ohne theoretischen Überbau so weit wie nötig/möglich zu beschreiben.

2.5.1 Was ist ein Spin?

Ein Spin lässt sich am besten als Form eines Drehimpulses beschreiben. Bei diesem Drehimpuls handelt es sich aber nicht um den uns schon bekannten Bahndrehimpuls, der mit der Orbitalbewegung des Elektrons im Raum verknüpft ist, sondern um einen intrinsischen Drehimpuls. Ein klassisches Analogon (das zwingenfalls falsch ist, weil es kein klassisches Analogon zum Spin gibt!) wäre die Rotation eines Kreiseis um seine Achse. Dennoch können wir den in Kapitel 2.3 erarbeiteten Formalismus direkt übernehmen.

2.5.2 Der Spinoperator

Experimentell kann gezeigt werden, dass der Spin eines Elektrons bezüglich der Richtung eines angelegten Magnetfeldes nur zwei mögliche Messwerte hat: $\pm\hbar/2$

Nach allem, was wir bisher über die Quantentheorie wissen, müssen diese beiden Messwerte die Eigenwerte σ des **Spinoperators** sein. Da nur zwei Eigenwerte existieren, muss dieser Operator eine (endliche) 2×2 Matrix sein — im Gegensatz zu den kontinuierlichen Operatoren mit einer unendlichen Matrix, die wir bisher kennengelernt haben. Die drei möglichen 2×2 Matrizen (je eine für x^- , y^- und z^- -Richtung) heißen **Pauli-Matrizen** S_i . Es ist

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

Wie man leicht selber nachrechnet, hat jede dieser Matrizen gerade die Eigenwerte $\sigma = \pm\hbar/2$. Wir wollen auch hier nur die z^- -Richtung als Auszeichnungsrichtung (wieder etwa durch ein angelegtes Magnetfeld) betrachten. Die Eigenvektoren lauten in diesem Fall

$$\chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

2.5.3 Das Wasserstoffatom mit Spin

Das oben gesagte lässt sich nun direkt auf das Wasserstoffatom anwenden. Wir erhalten die vollständige Wellenfunktion unter Einbeziehung des Spins aus der Kombination der Ortswellenfunktion des Wasserstoffatoms und des Spinvektors als

$$|r\theta\varphi\sigma\rangle = |r\theta\varphi\rangle \otimes |\sigma\rangle \quad (2.71)$$

oder explizit als

$$\psi = \psi_+(r, \theta, \varphi) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(r, \theta, \varphi) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(r, \theta, \varphi) \\ \psi_-(r, \theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

Eine solche zweikomponentige Wellenfunktion wird auch als **Spinor** bezeichnet. Historisch hat sich eingebürgert, die möglichen Einstellungen des Spins mit $\sigma = \pm\hbar/2$ als **Spin up** ($\uparrow$) oder **Spin down** ($\downarrow$), bzw. mit α und β zu bezeichnen.

Wir müssen also die Beschreibung des Wasserstoffatoms zusätzlich zu den drei Raumkoordinaten r , θ und φ noch um eine weitere, die **Spinkoordinate** σ , ergänzen.

2.5.4 Addition von Drehimpulsen

Wir haben es mit zwei unterschiedlichen Drehimpulsen, dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und dem Spin $\vec{S}$, zu tun, die sich im Atom zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ addieren werden. Diese Addition unterliegt in der Quantentheorie bestimmten Regeln. Damit wir unsere Analyse allgemein verwenden können, wollen wir zur Beschreibung dieser Regeln zunächst annehmen, dass wir beliebige Drehimpulse $\vec{J}_1$ und $\vec{J}_2$ vorliegen haben. Diese können z.B. der Bahndrehimpuls und der Spin eines Elektrons sein oder die Bahndrehimpulse zweier unterschiedlicher Elektronen in einem Atom — ein Fall, der uns im Folgenden noch beschäftigen wird. Dann ist $J_1^2 = j_1(j_1 + 1)\hbar^2$, $J_{1z} = m_1\hbar$ und $J_2^2 = j_2(j_2 + 1)\hbar^2$, $J_{2z} = m_2\hbar$. j_1 , j_2 und m_1 , m_2 können entweder ganzzahlig oder halbzahlilig sein.

Wenn $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ der resultierende Drehimpuls ist, so dass $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, dann ist

$$J^2 = j(j + 1)\hbar^2, \quad J_z = m\hbar, \quad m = \pm j, \pm(j - 1), \dots \quad (2.73)$$

mit $m = m_1 + m_2$. Da aber $\vec{J}_1$ und $\vec{J}_2$ verschiedene relative Orientierungen haben können, gibt es verschiedene mögliche Werte des resultierenden Drehmomentes $\vec{J}$. Wir finden, dass sich die Quantenzahl j in Schritten von 1 von $j_1 + j_2$ bis hinab zu $|j_1 - j_2|$ ändern kann. Man nennt diese Werte auch die **Clebsch–Jordan–Serie**. Der erste Wert entspricht einer parallelen Stellung von $\vec{J}_1$ und $\vec{J}_2$, der letzte einer antiparallelen. Aufeinanderfolgende Werte von j unterscheiden sich um Eins und für $j_2 \leq j_1$ ist die Gesamtzahl der Einstellmöglichkeiten $2j_2 + 1$. Ist nun z.B. $\vec{J}_2$ ein Spin mit $j_2 = 1/2$, so sind die möglichen Werte von j gleich $j_1 + 1/2$ und $j_1 - 1/2$ entsprechend der parallelen und antiparallelen Orientierung.

Speziell im Falle unseres Elektrons mit Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und Spin $\vec{S}$ sind die möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses also $j = l \pm 1/2$. Wenn $l = 0$ ist (s^- Zustand), ist nur $j = 1/2$ möglich.

Gibt man den Wert von j als Index in der Bezeichnung des Elektronenzustandes an, so erhält man

l	0	1	2	3
s	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$
j	$1/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$
Symbol	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$d_{3/2}$	$f_{5/2}$
			$d_{5/2}$	$f_{7/2}$

Tabelle 2.3: Addition von Bahndrehimpuls und Spin

Der Elektronenspin kann also relativ zum Bahndrehimpuls nur zwei mögliche Orientierungen haben !

2.6 Mehrelektronen-Systeme

Alle Atome — ausser Wasserstoff und bestimmten Ionen wie He^+ oder Li^{2+} , besitzen mehrere Elektronen. Die potentielle Energie V eines Atoms mit Kernladungszahl Z und mit n Elektronen ist gegeben durch

$$V = \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{V_{e-p}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{e-e}} \quad (2.74)$$

Der erste Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Z -fach positiv geladenen Atomkern und der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Diese zweite Summe bewirkt eine Kopplung und führt dazu, dass die Elektronen sich nicht unabhängig voneinander im Kernfeld bewegen. Jede Änderung in der Bewegung eines Elektrons muss zwangsläufig die Bewegung aller anderen Elektronen beeinflussen. Es macht also keinen Sinn mehr, von der Wellenfunktion oder der Energie eines einzelnen Elektrons zu sprechen, sondern nur noch von Wellenfunktionen oder Energie des gesamten Elektronensystems des Atoms.

Die Schrödingergleichung dieses Systems lässt sich nur noch näherungsweise durch relativ komplizierte Algorithmen lösen, die wir im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandeln können. Glücklicherweise brauchen wir aber gar keine vollständige Lösung der Schrödingergleichung, um einige wichtige Prinzipien des Atombaus abzuleiten. Speziell die Elektronenkonfiguration der Elemente ergibt sich auch ohne eigentliche Rechnung aus den Eigenschaften des Drehimpulses, wie wir sie in Abschnitt 2.3 kennengelernt haben.

2.6.1 Zentralfeldnäherung

Um ein erstes qualitatives Bild der Änderungen, die sich gegenüber dem Ein-Elektronen-System einstellen, zu erhalten, nehmen wir in einer Näherung an, dass die Elektronen einem Atom sukzessive hinzugefügt werden. Das neu hinzukommende **Aufelektron** spürt dabei ein **effektives Potential**, das durch den Atomkern und die bereits vorhandenen **Rumpfelektronen** aufgebaut zustande kommt und das wir als Zentralfeld annehmen wollen. Diese Annahme ist sehr grob und unser Modell daher nur für qualitative Aussagen brauchbar!

Auch wenn wir die explizite Form $V = V(r)$ des effektiven Potentials nicht kennen und wir daher keine genauen Aussagen über die Lage der Energieeigenwerte in diesem Potential machen können, bleibt doch die Schrödingergleichung in einen radialen und einen winkelabhängigen Anteil separierbar. Letzterer behält die aus den Abschnitten 2.3 und 2.4 bekannte Struktur und wir können weiterhin von s -, p -, d -, etc. Zuständen sprechen.

Im Gegensatz zum Ein-Elektronen-System spüren die Aufelektronen nicht mehr das vollständige Coulombpotential des Atomkerns, sondern nur noch ein durch die Rumpfelektronen abgeschirmtes Potential. Die Bindungsenergie jedes neuen Aufelektrons wird dadurch im Vergleich zum Ein-Elektronen-System gemindert wie in Abbildung 2.15 skizziert.

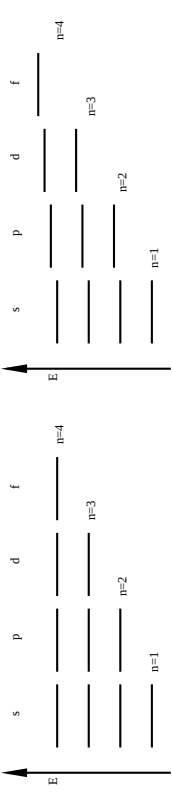


Abbildung 2.15: Qualitativer Vergleich der Energielevels für Einelektronenatome und für Mehrelektronenatome in einer Näherung mit effektivem Zentralfeldpotential

2.6.2 Atomterme

Eine etwas verbesserte, aber weiterhin qualitative Beschreibung erhalten wir aus einer Analyse der Drehimpulseigenschaften eines Mehrelektronen-Atoms. Atomare Mehrelektronenzustände können durch die Quantenzahlen für ihren **Gesamt-drehimpuls** und ihren **Gesamtspin** beschrieben werden. Die Addition der Eielektronen-Drehimpulse zu Mehrelektronen-Drehimpulsen erfolgt dabei vektoriell wie in Abschnitt 2.5.4 dargestellt. Der Summenvektor ist so zu bilden, dass seine Projektion auf eine vorgegebene Richtung (wir nehmen auch hier wieder die z -Richtung) ein Vielfaches von $\hbar$ ergibt.

Als Beispiel wollen wir die Elektronenkonfiguration $(np)^2$ untersuchen, wie sie etwa beim Kohlenstoff-Atom vorliegt. Da unsere Betrachtung unabhängig von der Hauptquantenzahl n ist, schreiben wir dafür vereinfacht p^2 . Für ein p -Elektron ist $l = 1$ und damit $m_l = -1, 0, +1$. Zusätzlich müssen wir den Spinfreiheitsgrad mit $m_s = +1/2, -1/2$ berücksichtigen, so dass wir insgesamt $3 \times 2 = 6$ mögliche Kombinationen von m_l und m_s zur Verfügung haben, auf die wir die beiden p -Elektronen verteilen können. Aus der Kombinatorik wissen wir, dass es dafür genau

$$\binom{6}{2} = \frac{6 \cdot 5}{1 \cdot 2} = 15$$

Möglichkeiten gibt, wenn die Elektronen ununterscheidbar sind und jeder Zustand nur einmal besetzt werden darf (Pauli-Prinzip!). Diese Möglichkeiten sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$		$(1^+, 1^-)$	
$M_L = 1$	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-), (0^+, 1^-)$	$(1^-, 0^-)$
$M_L = 0$	$(1^+, -1^+)$	$(1^+, 1^-), (-1^+, 1^-), (0^+, 0^-)$	$(1^-, -1^-)$
$M_L = -1$	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-), (0^+, -1^-)$	
$M_L = -2$		$(-1^+, -1^-)$	

Tabelle 2.4: Möglichkeiten der Verteilung von zwei Elektronen auf einen p^2 -Zustand und resultierende Gesamtspin- und Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahlen

Dabei sind m_l^m die jeweiligen Quantenzahlen der Einelektronendrehimpulse. In der Addition dieser Drehimpulse kann M_L die Werte $-2, \dots, 2$ und M_S die Werte $-1, 0, 1$ annehmen. Damit lässt sich auf die erlaubten Werte für die Quantenzahlen L und S für die Beträge des Gesamtdrehimpulses bzw. -spins zurückgeschlossen. Sie sind $L = 0, 1, 2$ und $S = 0, 1$. Der Gesamtspin dieses Atoms besitzt also ganzzahlige Quantenzahlen!

Allgemein bezeichnet man die Mehrelektronenzustände nach ihren Drehimpuls-Quantenzahlen mit den **Atomtermen**

$$2S+1L$$

wobei auch hier üblicherweise die Zahlenwerte $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ von L durch die Buchstaben $S, P, D, F, G, \dots$ ersetzt werden.

Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich die Atomterme für beliebige Elektronenkonfigurationen bestimmen. Als Beispiel sind in den Tabellen 2.5 und 2.6 die Konfigurationen d^2 und p^3 angegeben.

	$M_S = 1$	$M_S = 0$
$M_L = 4$		$(2^+, 2^-)$
$M_L = 3$	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-), (1^+, 2^-)$
$M_L = 2$	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-), (0^+, 2^-), (1^+, 1^-)$
$M_L = 1$	$(2^+, -1^+), (1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-), (-1^+, 2^-), (1^+, 0^-), (0^+, 1^-)$
$M_L = 0$	$(2^+, -2^+), (1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-), (-2^+, 2^-), (1^+, -1^-), (-1^+, 1^-), (0^+, 0^-)$

Tabelle 2.5: Möglichkeiten der Verteilung von zwei Elektronen auf einen d^2 -Zustand und resultierende Gesamtspin- und Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahlen

Die in den Tabellen angegebenen Konfigurationen sind zustände gekommen, indem wir die Elektronen auf die entarteten Einelektronenzustände verteilt haben.

	$M_S = 3/2$	$M_S = 1/2$
$M_L = 3$		
$M_L = 2$		$(1^+, 0^+, 1^-)$
$M_L = 1$		$(1^+, 0^+, 0^-), (1^+, -1^+, 1^-)$
$M_L = 0$	$(1^+, 0^+, -1^+)$	$(1^+, 0^+, -1^-), (1^+, -1^+, 0^-), (-1^+, 0^+, 1^-)$

Tabelle 2.6: Möglichkeiten der Verteilung von drei Elektronen auf einen p^3 -Zustand und resultierende Gesamtspin- und Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahlen

Dabei haben wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt. Berücksichtigt man diese Wechselwirkung, ergeben sich Energieunterschiede zwischen den Niveaus. Die genaue energetische Lage der Niveaus ist nur durch komplizierte Rechenverfahren zu erhalten. Aus diesen Rechnungen, die für jedes Atom in Detail ausgeführt werden können, lassen sich allerdings einige wichtige, allgemein gültige Resultate zusammenfassen:

1. Atomterme haben verschiedene Energien
2. Die $(2L+1)(2S+1)$ Zustände innerhalb eines Atomterms, die in den Quantenzahlen L und S übereinstimmen, besitzen gleiche Energie. Sie spalten erst auf, wenn ein elektrisches oder magnetisches Feld angelegt wird, bzw. die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des Atoms berücksichtigt wird.
3. Es lässt sich eine Regel angeben, welcher Term die niedrigste Energie hat. Diese sogenannte **Hundsche Regel** besagt, dass der Term der Grundzustand ist, für den gilt

- (a) S maximal und
- (b) L maximal

Für die relative energetische Lage der angeregten Terme lassen sich (leider) keine allgemeinen Regeln angeben. Tabelle 2.7 gibt eine Übersicht über die Elektronenkonfiguration der Elemente im Periodensystem.

Die Atomterme sollten nicht zu wörtlich genommen werden. Ihre Angabe setzt voraus, dass die Gesamtquantenzahlen L und S existieren und sich nach dem im Abschnitt 2.3 vorgestellten Schema aus den Einzelquantenzahlen l_i und s_i addieren (**LS-Kopplung** oder **Russel-Saunders-Kopplung**). Für schwere Atome mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung stimmt dieses Schema aber nicht mehr, sondern geht über in den Fall der sogenannten **jj-Kopplung**. Dabei addieren sich Spin und Bahndrehimpuls eines jeden Elektrons zunächst einzeln zu einem Gesamt- (Ein-Elektronen-) Drehimpuls j und die Drehimpulse j der verschiedenen Elektronen dann weiter zum Gesamt-Drehimpuls J . (Mehr dazu in der theoretischen Chemie!)

Z		GZ	Konfig.	Z		GZ	Konfig.
1	H	$2S$	$1s$	52	Te	$3P_2$	$4d^{10}5s^25p^4$
2	He	$1S$	$1s^2$	53	I	$2P_{3/2}$	$4d^{10}5s^25p^5$
3	Li	$2S$	$[He] 2s$	54	Xe	$1S$	$4d^{10}5s^25p^6$
4	Be	$1S$	$2s^2$	55	Cs	$2S$	$[Xe] 6s$
5	B	$2P_{1/2}$	$2s^22p$	56	Ba	$1S$	$6s^2$
6	C	$3P_0$	$2s^22p^2$	57	La	$2D_{3/2}$	$5d6s^2$
7	N	$4S$	$2s^22p^3$	58	Ce	$1G_4$	$4f5d6s^2$
8	O	$3P_2$	$2s^22p^4$	59	Pr	$4I_{9/2}$	$4f^36s^2$
9	F	$2P_{3/2}$	$2s^22p^5$	60	Nd	$5I_4$	$4f^46s^2$
10	Ne	$1S$	$2s^22p^6$	61	Pm	$6H_{5/2}$	$4f^56s^2$
11	Na	$2S$	$[Ne] 3s$	62	Fm	$7F_0$	$4f^66s^2$
12	Mg	$1S$	$3s^2$	63	Eu	$8S$	$4f^76s^2$
13	Al	$2P_{1/2}$	$3s^23p$	64	Gd	$9D_2$	$4f^75d6s^2$
14	Si	$3P_0$	$3s^23p^2$	65	Tb	$6H_{15/2}$	$4f^96s^2$
15	P	$4S$	$3s^23p^3$	66	Dy	$5I_8$	$4f^{10}6s^2$
16	S	$3P_2$	$3s^23p^4$	67	Ho	$4I_{15/2}$	$4f^{11}6s^2$
17	Cl	$2P_{3/2}$	$3s^23p^5$	68	Er	$3H_6$	$4f^{12}6s^2$
18	Ar	$1S$	$3s^23p^6$	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13}6s^2$
19	K	$2S$	$[Ar] 4s$	70	Yb	$1S$	$4f^{14}6s^2$
20	Ca	$1S$	$4s^2$	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14}5d6s^2$
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d4s^2$	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14}5d^26s^2$
22	Ti	$3F_2$	$3d^24s^2$	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14}5d^36s^2$
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^34s^2$	74	W	$5D_0$	$4f^{14}5d^46s^2$
24	Cr	$7S$	$3d^44s^2$	75	Re	$6S$	$4f^{14}5d^56s^2$
25	Mn	$6S$	$3d^54s^2$	76	Os	$5D_4$	$4f^{14}5d^66s^2$
26	Fe	$5D_4$	$3d^64s^2$	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14}5d^76s^2$
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^74s^2$	78	Pt	$3D_3$	$4f^{14}5d^86s^2$
28	Ni	$3F_4$	$3d^84s^2$	79	Au	$2S$	$4f^{14}5d^{10}6s$
29	Cu	$2S$	$3d^{10}4s$	80	Hg	$1S$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
30	Zn	$1S$	$3d^{10}4s^2$	81	Tl	$2P_{1/2}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p$
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10}4s^24p$	82	Pb	$3P_0$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10}4s^24p^2$	83	Bi	$4S$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
33	As	$4S$	$3d^{10}4s^24p^3$	84	Po	$3P_2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
34	Se	$3P_2$	$3d^{10}4s^24p^4$	85	At	$2P_{3/2}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10}4s^24p^5$	86	Rn	$1S$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
36	Kr	$1S$	$3d^{10}4s^24p^6$	87	Fr	$2S$	$[Rn] 7s$

Z		GZ	Konfig.	Z		GZ	Konfig.
37	Rb	$2S$	$[Kr] 5s$	88	Ra	$1S$	$7s^2$
38	Sr	$1S$	$5s^2$	89	Ac	$2D_{3/2}$	$6d7s^2$
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d5s^2$	90	Th	$3F_2$	$6d^27s^2$
40	Zr	$3F_2$	$4d^25s^2$	91	Pa	$4K_{11/2}$	$5f^26d7s^2$
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^45s$	92	U	$5L_6$	$5f^36d7s^2$
42	Mo	$7S$	$4d^55s$	93	Np	$6L_{11/2}$	$5f^46d7s^2$
43	Tc	$6S$	$4d^55s^2$	94	Pu	$7F_0$	$5f^67s^2$
44	Ru	$5F_5$	$4d^75s$	95	Am	$8S$	$5f^77s^2$
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^85s$	96	Cm	$9D_2$	$5f^76d7s^2$
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	97	Bk		$(5f^86d7s^2)$
47	Ag	$2S$	$4d^{10}5s$	98	Cf		$(5f^96d7s^2)$
48	Cd	$1S$	$4d^{10}5s^2$	99	E		$(5f^{10}6d7s^2)$
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10}5s^25p$	100	Fm		$(5f^{10}6d7s^2)$
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10}5s^25p^2$	101	Mv		$(5f^{11}6d7s^2)$
51	Sb	$4S$	$4d^{10}5s^25p^3$	102	No		

Tabelle 2.7: Elektronenkonfiguration der Elemente. GZ: Grundzustand. Die chemischen Symbole in eckigen Klammern deuten die äquivalenten Konfigurationen der übrigen Elektronen in den abgeschlossenen Schalen an. Die Konfigurationen in runden Klammern sind unsicher.

2.7 Mehratomige Systeme

2.7.1 Moleküle

Ein insbesondere für die Chemie wichtiges Kapitel im Aufbau der Materie ist die Struktur von Molekülen. Zur Quantentheoretischen Beschreibung eines Moleküls müssen wir im Prinzip wieder die Schrödingergleichung

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

lösen. Die explizite Gestalt des Hamiltonoperators ist

$$H = T_K + T_e + V_{KK} + V_{ee} + V_{eK} \quad (2.75)$$

mit der

- Kinetischen Energie der Kerne (Massen M_a)

$$T_K = -\sum_{a=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a$$

- Kinetischen Energie der Elektronen (Masse m_e)

$$T_K = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$$

- Kern-Kern-(Coulomb-) wechselwirkung

$$V_{KK} = \sum_{a=1}^K \sum_{b>a}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

- Elektron-Kern-Wechselwirkung

$$V_{eK} = -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}}$$

Die Wellenfunktionen ψ sind Funktionen $\psi = \psi(\vec{R}_e, \vec{r}_i)$ aller Kernkoordinaten $\vec{R}_e$ und aller Elektronenkoordinaten $\vec{r}_i$, sowie im allgemeinen Fall auch deren Spinkoordinaten (Allerdings kann man den Spinanteil abseparieren).

Diese Schrödingergleichung ist nicht geschlossen lösbar! Man ist also auf den Gebrauch von Näherungsverfahren angewiesen, deren Entwicklung und Verbesserung bis heute aktuelle Forschungsthemen in der theoretischen Physik und Chemie sind. Einige einfache Näherungsverfahren sollen hier zunächst am Beispiel des einfachsten denkbaren Moleküls, des H_2^+ -Wasserstoffmolekül-Ions, kurz dargestellt werden.

Das Wasserstoffmolekül-Ion

Die erste Näherung, die wir zur Beschreibung des Wasserstoffmoleküls machen, ist die Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Da die Elektronen um den Faktor $m_p/m_e \approx 1838$ leichter sind als die Protonen des Kerns, wird das Elektronensystem den Bewegungen des Kerns fast instantan folgen. Statt zu versuchen, die Schrödingergleichung für bewegliche Kerne und Elektronen zu lösen, halten wir die Kerne fixiert und behandeln nur das Problem der Elektronen, die sich im Potential einer vorgegebenen Kernanordnung bewegen. In einem weiteren Schritt können wir dann versuchen, durch Variation der Kernpositionen den energetisch tiefstgelegenen Gesamtzustand, den Grundzustand, zu finden.

Diese Näherung heisst auch **adiabatische** oder **Born-Oppenheimer-Näherung**. Der Hamiltonoperator (und damit die Schrödingergleichung) reduzieren sich dabei auf

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.76)$$

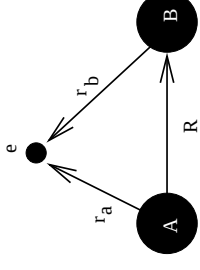


Abbildung 2.16: Geometrie des Wasserstoff-Moleküls

mit $R = \text{const.}$ Der kinetische Anteil der Kernbewegung entfällt völlig. Allerdings ist auch dieses vereinfachte Problem noch nicht geschlossen lösbar. Ein einfacher, aber äusserst leistungsfähiger Näherungsansatz ist die **LCAO (linear combination of atomic orbitals) Methode**.

Die gesuchten Molekülorbitale (hier also des H_2^+ -Moleküls) werden dabei — wie der Name schon impliziert — als Linearkombination von Atomorbitalen angenähert:

$$|\psi\rangle = c_a |\phi_a\rangle + c_b |\phi_b\rangle \quad (2.77)$$

Die ϕ_i sind die (als bekannt vorausgesetzten) atomaren Wellenfunktionen, z.B. die $1s$ Wasserstoff-Wellenfunktionen am Kern a bzw. b . Die Lösung des Problems besteht nun in der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten c_a und c_b . Dazu formen wir zunächst die Schrödingergleichung $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ um, indem wir sie mit $\langle\psi|$ multiplizieren

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle &= \langle\psi|E|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle \\ \Leftrightarrow E &= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \end{aligned} \quad (2.78)$$

(Zur Erinnerung: diese Dirac-Schreibweise ist gleichbedeutend mit $E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}$) und den LCAO-Ansatz anwenden

$$E = \frac{\langle c_a \phi_a + c_b \phi_b | H | c_a \phi_a + c_b \phi_b \rangle}{\langle c_a \phi_a + c_b \phi_b | c_a \phi_a + c_b \phi_b \rangle} \quad (2.79)$$

erhält man nach Ausmultiplizieren der Klammern den Ausdruck

$$E = \frac{c_a^* c_a H_{aa} + c_a^* c_b H_{ab} + c_b^* c_a H_{ba} + c_b^* c_b H_{bb}}{c_a^* c_a + c_a^* c_b S_{ab} + c_b^* c_a S_{ba} + c_b^* c_b} \quad (2.80)$$

Die Ausdrücke S_{kl} bezeichnet man auch als **Überlappungsintegrale** oder **Matrixelemente der Überlappungsmatrix**, die Ausdrücke H_{kl} analog als **Matrixelemente der Hamiltonmatrix**. Für den von uns gesuchten Grundzustand muss die Energie E als Funktion der Koeffizienten c_a und c_b minimal werden. Wir haben es also mit einer herkömmlichen Extremwertaufgabe zu tun, die wir mit der Standardmethode lösen können:

Setze die Ableitung von E nach den Koeffizienten c_a und c_b gleich Null! (Mathematisch ist es zweckmässiger, dies nicht für c_k , sondern für c_k^* zu tun):

$$\frac{\partial E}{\partial c_k^*} = 0 \text{ für } k = a, b \quad (2.81)$$

Wir erhalten dann das Gleichungssystem

$$(H_{aa} - E) \cdot c_a + (H_{ab} - ES_{ab}) \cdot c_b = 0 \quad (2.82)$$

$$(H_{ba} - ES_{ba}) \cdot c_a + (H_{bb} - E) \cdot c_b = 0 \quad (2.83)$$

das nur dann nichttriviale Lösungen besitzt, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.84)$$

Man kann zeigen, dass allgemein $S_{ba} = S_{ab} = S$ und $H_{ba} = H_{ab}$ ist. Für unseren konkreten Fall gilt zudem $H_{aa} = H_{bb}$, so dass wir die Determinante weiter vereinfachen können

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES \\ H_{ab} - ES & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES)^2 = 0 \quad (2.85)$$

Für die Energie E des Grundzustandes erhalten wir nach Auflösen dieser quadratischen Gleichung die beiden Möglichkeiten

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \quad (2.86)$$

Man kann nun die Integrale H_{aa} , H_{ab} und S berechnen. Abbildung 2.17 zeigt qualitativ die Ergebnisse dieser Rechnung am Beispiel der 1s-Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms $\phi_i = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_i/a_0)$ als Funktion des Abstandes R zwischen den Atomkernen. Daraus lassen sich dann ebenfalls als Funktion von R die Energien E_1 und E_2 , d.h. die Potentialkurven $E_i(R)$, bestimmen.

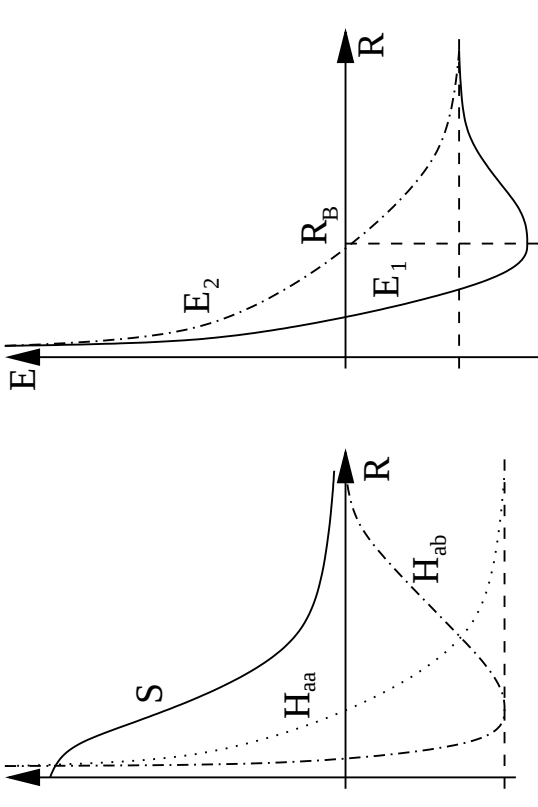


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Matrixelemente H_{aa} , H_{ab} und S als Funktionen des Kernabstandes R und die resultierenden Potentialkurven für das Wasserstoff-Molekül

Für einen bestimmten Wert $R = R_B$ erhält man ein Minimum der Energie E_1 . Dieser Kernabstand entspricht gerade dem **Bindungsabstand** des Wasserstoff-Moleküls. Die Tiefe des Minimums entspricht der **Bindungsenergie**, die bei einer Bindung gewonnen wird. Für $E_2(R)$ existiert kein solches Minimum, dieser Zustand führt also nicht zu einer Bindung und heisst daher **anti-bindend**. Entscheidend für das Zustandekommen und die Stärke einer Bindung sind offenbar die Terme H_{ab} und S . Da H_{ab} (ausser für sehr kleine R) immer dann sehr gross ist, wenn auch S gross ist, kann man auch die Überlappung der Atomorbitale S direkt als Mass für die Bindungsstärke heranziehen.

Nachdem wir nun Näherungswerte für die Energien zur Verfügung haben, können wir versuchen, die zugehörigen Wellenfunktionen, die **Molekülorbitale**, zu be-

stimmen. Dazu müssen wir aus dem Gleichungssystem 2.82/2.83 die Linearkoeffizienten c_a und c_b explizit bestimmen. Wir setzen die Ausdrücke für die Energie in das Gleichungssystem ein

$$\left(H_{aa} - \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}\right) \cdot c_a + \left(H_{ab} - \frac{H_{aa} \pm H_{ab} S}{1 \pm S}\right) \cdot c_b = 0 \quad (2.87)$$

$$\left(H_{ab} - \frac{H_{aa} \pm H_{ab} S}{1 \pm S}\right) \cdot c_a + \left(H_{aa} - \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}\right) \cdot c_b = 0 \quad (2.88)$$

multiplizieren mit dem Faktor $(1 \pm S)$, um die Nenner zu beseitigen, und erhalten

$$[H_{aa}(1 \pm S) - (H_{aa} \pm H_{ab})] c_a + [H_{ab}(1 \pm S) - (H_{aa} \pm H_{ab} S)] c_b = 0 \quad (2.89)$$

$$[H_{ab}(1 \pm S) - (H_{aa} \pm H_{ab} S)] c_a + [H_{aa}(1 \pm S) - (H_{aa} \pm H_{ab})] c_b = 0 \quad (2.90)$$

bzw. nach Ausmultiplizieren der Klammern

$$(\pm H_{aa} S \mp H_{ab}) c_a + (-H_{aa} S + H_{ab}) c_b = 0 \quad (2.91)$$

$$(-H_{aa} S + H_{ab}) c_a + (\pm H_{aa} S \mp H_{ab}) c_b = 0 \quad (2.92)$$

Diese Gleichungen sind linear abhängig. Wir können also nicht beide Koeffizienten bestimmen, sondern nur Beziehung

$$c_b = -c_a$$

extrahieren. Der Fall $c_b = c_a$ tritt für den bindenden Zustand auf, während der Fall $c_b = -c_a$ den antibindenden Zustand beschreibt. Der Absolutwert von c_a (c_b) wird durch die Forderung bestimmt, dass die resultierende Molekülorbital (Wellen-) Funktion normiert sein soll, also

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi dV = \int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^* (c_a \phi_a + c_b \phi_b) dV = 2c_a^* c_a (1 \pm S) \equiv 1 \quad (2.93)$$

Damit sind

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\phi_a \pm \phi_b) \quad (2.94)$$

die im Rahmen der LCAO Näherung gefundenen Wellenfunktionen des Wasserstoff-Moleküls, wie sie schematisch in Abbildung 2.18 dargestellt sind.

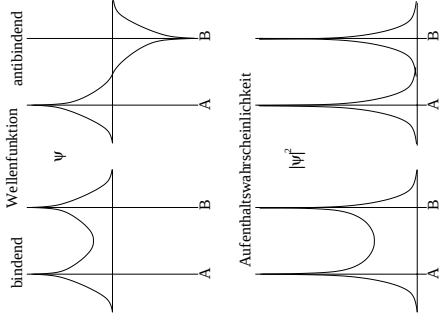


Abbildung 2.18: Molekülorbital-Wellenfunktionen des bindenden und antibindenden Zustands des Wasserstoff-Moleküls und zugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Allgemeine LCAO-Methode

Wir haben die LCAO-Methode am Beispiel des Wasserstoff-Moleküls unter Verwendung von 2 Atomorbitalen (den beiden 1s-Orbitalen der Atome A und B) kennengelernt. Das Verfahren lässt sich auf Systeme mit mehreren Atomen erweitern. Dazu schreiben wir die gesuchte Molekül-Wellenfunktion als Linearkombination von N , $N \Rightarrow \infty$ atomaren Wellenfunktionen

$$\psi = \sum_{k=1}^N c_k \phi_k \quad (2.95)$$

wobei die ϕ_k Wellenfunktionen unterschiedlicher Atome oder auch Wellenfunktionen unterschiedlicher Elektronenzustände eines Atoms (oder eine Mischung aus beidem) sein können. Die Gesamtheit aller verwendeten Wellenfunktionen $\{\phi_k\}$ nennt man auch die Basis für die LCAO-Entwicklung. Die explizite Wahl dieser Basis hängt stark vom betrachteten System ab und bestimmt letztlich die Qualität des Ergebnisses. Gleichzeitig bestimmt die Größe der Basis, d.h. die Anzahl der verwendeten ϕ_k , auch den numerischen Aufwand, der schnell sehr gross werden kann.

Zur Bestimmung der Näherungswerte der Molekülenergien gehen wir prinzipiell vor wie beim Wasserstoff-Molekül: Wir schreiben die Schrödingergleichung in

der Form

$$E = \frac{\int \left(\sum_{k=1}^N c_k \phi_k \right)^* H \left(\sum_{l=1}^N c_l \phi_l \right) dV}{\int \left(\sum_{k=1}^N c_k \phi_k \right)^* \left(\sum_{l=1}^N c_l \phi_l \right) dV} = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N c_k^* c_l H_{kl}}{\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N c_k^* c_l S_{kl}} \quad (2.96)$$

wobei wir die Konvention für die Schreibweise der Matrixelemente der Hamiltonmatrix und der Überlappmatrix übernehmen. Die Aufgabe besteht nun wieder darin, denjenigen Satz von Entwicklungskoeffizienten c_i zu finden, für den E minimal wird. Wir müssen also wieder eine Extremwertaufgabe lösen, die in diesem Fall aus einem Gleichungssystem mit N Gleichungen der Form

$$\frac{\partial E}{\partial c_k^*} = 0, \quad k = 1, \dots, N$$

bzw.

$$\sum_{l=1}^N (H_{kl} - E S_{kl}) c_l = 0, \quad k = 1, \dots, N \quad (2.97)$$

besteht. Auch hier existieren nichttriviale Lösungen nur dann, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$|H_{kl} - E S_{kl}| = 0, \quad k = 1, \dots, N \quad (2.98)$$

Diese Determinante liefert ein Polynom N -ten Grades in der Energie E , das N Nullstellen besitzt. Die Anzahl N möglicher Werte für die Molekülorbital-Energien liefert ist also gleich der Anzahl atomarer Wellenfunktionen, die an der Bildung des Orbitals beteiligt sind. Zu jedem dieser Energiewerte kann man durch separates Einsetzen in das Gleichungssystem die zugehörigen Koeffizienten (bis auf eine Normierungskonstante) bestimmen, was dann letztendlich wieder auf die Molekülorbital-Wellenfunktionen führt:

$$\psi_k = \sum_{l=1}^N c_{kl} \phi_l, \quad k = 1, \dots, N \quad (2.99)$$

Andere Methoden

Bei der expliziten Durchführung des LCAO Verfahrens müssen die Matrixelemente der Überlappmatrix und der Hamiltonmatrix berechnet werden. Erstere stellen in der Regel kein Problem dar, aber die Berechnung der H_{kl} kann im Einzelfall beliebig kompliziert werden oder ist gar nicht mehr oder nur mit weiteren Näherungen möglich.

Im Lauf der Zeit wurde daher eine ganze Vielzahl spezialisierter Varianten der LCAO Methode entwickelt, die sich besondere Symmetrie-Eigenschaften einzelner Problemstellungen zunutze machen. Für diese jeweiligen Systeme wird die Berechnung stark vereinfacht. Allerdings sind diese Methoden nicht mehr allgemein verwendbar und sollen daher hier auch nicht weiter behandelt werden (siehe ggf. Spezialvorlesungen aus der theoretischen Chemie zu diesem Thema).

2.7.2 Festkörper

Eine besondere Situation liegt bei festen Körpern vor. Auch wenn wir es hier im Prinzip wieder mit dem Problem zu tun haben, ein System aus M Atomkernen und N Elektronen beschreiben zu müssen, wird die Aufgabe dadurch deutlich erleichtert, dass diese Atomkerne

- a sich auf festen Plätzen im Raum befinden
- b diese Raumpunkte regelmässig angeordnet sind.

Diese regelmässige Anordnung erleichtert die quantentheoretische Behandlung des Festkörpers enorm, bzw. macht sie überhaupt erst möglich.

Bravaisgitter

In kristallinen Festkörpern sind die Atome regelmässig in periodisch wiederkehrenden Einheiten, der sogenannten **primitiven Einheitszelle** oder **Elementarzelle** , angeordnet. Eine solche Einheitszelle kann ein oder mehrere Atome enthalten. Unabhängig von der Struktur der Einheitszelle wird die Geometrie der grundlegenden periodischen Struktur durch ein **Raumgitter (Bravais-Gitter)** beschrieben.

Diese elementaren Gitter wurden schon in der Anorganischen Chemie ausgiebig behandelt. Allgemein kann die Position $\vec{R}$ der Einheitszellen im Bravaisgitter durch die Angabe ihres **Gittervektors**

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \cdot \vec{a}_i \quad (2.100)$$

beschrieben werden, wobei $\vec{a}_i$ die Basisvektoren des jeweiligen Gitters und n_i beliebige ganze Zahlen sind. In der Gruppentheorie kann gezeigt werden, dass es in einem 3-dimensionalen Raum maximal 7 verschiedene Kristallsysteme geben kann: triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal, hexagonal, rhomboedrisch und kubisch.

Einige dieser Kristallsysteme verfügen über mehrere Modifikationen, so dass sich insgesamt die in Abbildung 2.19 dargestellten 14 Translationsgitter (Bravaisgitter) ergeben.

Die meisten Elemente kristallisieren mit kubischer oder hexagonaler Struktur. Aus diesem Grund und wegen ihrer hohen Symmetrie sind die kubischen und das hexagonale Bravaisgitter für die Festkörperchemie besonders wichtig.

Die Punkte des Bravaisgitters, d.h. die primitiven Einheitszellen, können selber aus mehreren Atomen aufgebaut sein und eine innere Struktur besitzen.

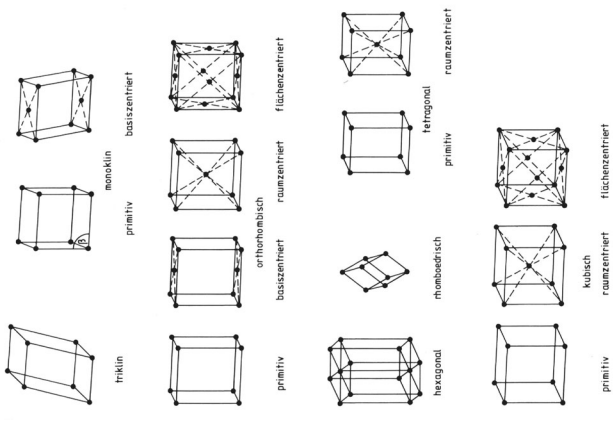


Abbildung 2.19: Die 14 Translationsgitter des Raumes (Bravais-Gitter)

Reziproker Raum

Zur Beschreibung von bestimmten Richtungen in Festkörpern ist es oft einfacher, diese Richtungen nicht auf die Lage der Gitterpunkte, sondern auf die Lage von Gitterebenen zu beziehen.

In Abbildung 2.20 sind willkürlich einige Ebenen eines zweidimensionalen Gitters gezeigt. Im dreidimensionalen Raum spannen die Normalenvektoren der Gitterebenen eines Bravaisgitters selber wieder ein (anderes) Bravaisgitter auf. Zur Unterscheidung vom Raumgitter bezeichnet man dieses Gitter als **reziprokes Gitter** .

Mathematisch lässt sich dies auch durch eine Entwicklung des Raumgitters in einer Fourierreihe beschreiben. Für den eindimensionalen Fall gilt, dass man eine beliebige periodische Struktur mit Periode a (also etwa ein Gitter) beschreiben kann als

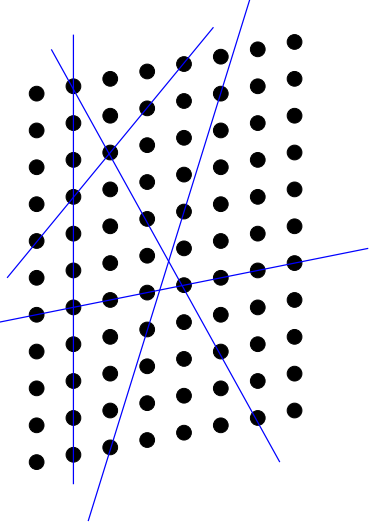


Abbildung 2.20: Beispiele möglicher Gitterebenen in einem 2-dimensionalen Gitter

$$\rho(x) = \rho(x + na), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.101)$$

Die entsprechende Entwicklung in einer Fourierreihe lautet dann

$$\rho(x) = \sum_n \rho_n \cdot e^{i(2\pi n/a)x} \quad (2.102)$$

Die Erweiterung auf den dreidimensionalen Fall ist

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.103)$$

wobei zur Erfüllung der Periodizität $\vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ an den Vektor $\vec{G}$ die Bedingung

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_n = 2\pi m \quad (2.104)$$

mit ganzzahligen m für alle Werte n_1, n_2, n_3 gestellt ist. Für diese Vektoren kann man ein Basissystem $\{\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3\}$ angeben, dass sich aus der Basis $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ des zugehörigen Raumgitters gemäss

$$\begin{aligned} \vec{g}_i \cdot \vec{a}_j &= 2\pi \delta_{ij} \\ \Leftrightarrow \vec{g}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \text{ und zyklisch} \end{aligned} \quad (2.105)$$

konstruieren lässt. Diese Basis bildet die Basis des reziproken Gitters. Anschaulich steht der Vektor $\vec{g}_1$ des reziproken Gitters senkrecht auf der durch die Vektoren $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ gebildeten Ebene und sein Betrag ist $2\pi / |\vec{a}_1| \cdot \cos \angle(\vec{g}_1, \vec{a}_1)$.

Elektronen im Festkörper

Zur Diskussion der Anordnung von Elektronen in einem Festkörper betrachten wir zur Vereinfachung ein eindimensionales Kristallgitter — die Ergebnisse lassen sich aber leicht auf den dreidimensionalen Fall übertragen. Für eine grosse Anzahl von Atomkernen, die auf einem Gitter mit der Gitterkonstanten a angeordnet sind, zeigt das resultierende Potential qualitativ den in Abbildung 2.21 gezeigten Verlauf, der sich aus der Überlagerung der Coulombpotentiale der einzelnen Kerne ergibt.

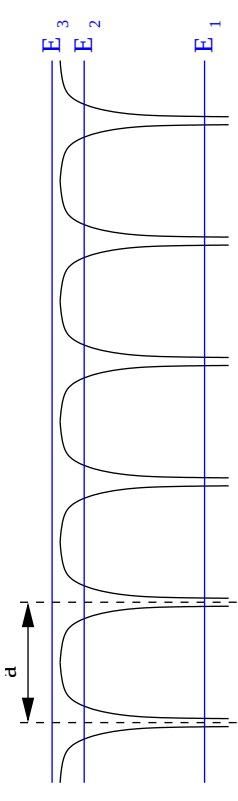


Abbildung 2.21: Potentialverlauf im eindimensionalen Gitter

Vernachlässigt man Randeffekte, so zeigt dieses Potential denselben periodischen Verlauf wie das zugrundeliegende Gitter. Bei der Beschreibung der Elektronen können wir prinzipiell 3 Fälle unterscheiden:

1. Ein Elektron mit der Energie E_1 ist am Rumpf des *Mutterkerns* lokalisiert und seine Wellenfunktionen werden weitestgehend dieselben sein wie beim isolierten Atom.
2. Ein Elektron mit der Energie E_2 ist nicht mehr so stark an einen einzelnen Kern gebunden. Es kann die Potentialbarriere durchtunneln und sich auf diese Weise im Festkörper bewegen.
3. Ein Elektron mit der Energie E_3 schliesslich ist überhaupt nicht mehr an einen bestimmten Kern gebunden und kann sich frei durch den Kristall bewegen.

Den ersten Fall brauchen wir nicht neu zu behandeln, sondern können die Ergebnisse, die wir bei der Beschreibung einzelner Atome (z.B. des Wasserstoffatoms) gewonnen haben, direkt übertragen.

Der zweite Fall ist ebenfalls nicht völlig neu. Eine ähnliche Situation hatten wir bereits im Fall der Moleküle vorliegen. Dort haben wir am Beispiel des Wasserstoffmoleküls explizit gesehen, welche Konsequenzen die Zusammenführung zweier Kernalpotentiale auf die Elektronenstruktur hatte: Die Energieniveaus der einzelnen Atome sind bei abnehmendem Kernabstand in zwei Molekülzustände, einen bindenden und einen antibindenden, aufgespalten. Allgemein gilt, dass bei der Zusammenlagerung von N Kernen jeder atomare Zustand in N Konglomeratzustände aufspaltet. Wenn N hinreichend gross ist, liegen diese Niveaus so dicht, dass man von einem (Quasi-)Kontinuum von Zuständen ausgehen kann, in dem jedes einzelne Niveau seine Individualität verloren hat. Man spricht in diesem Fall auch von **Energiebändern**. Aus jedem Energieniveau der einzelnen am Kristallaufbau beteiligten Atome entsteht also ein Energieband. Wie die Aufspaltung der Niveaus im Wasserstoffmolekülion hängt hier die Breite dieses Energiebandes vom Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen ab.

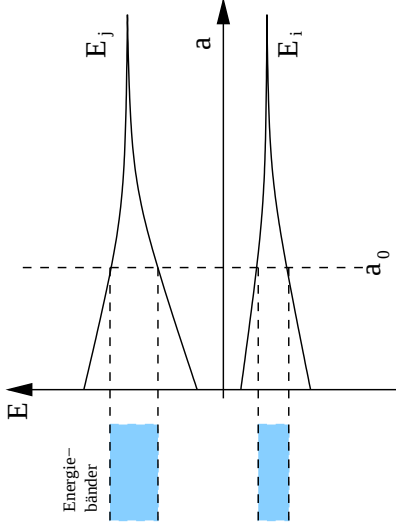


Abbildung 2.22: Entstehung von Energiebändern aus atomaren Elektronenzuständen

Jeder der N Zustände, die ein Band bilden, kann mit zwei Elektronen (Spin up und Spin down) besetzt werden, so dass pro Band insgesamt $2N$ Elektronenzustände verfügbar sind. Entsprechend den Drehimpulswerten der zugeordneten Atomzustände klassifiziert man auch die Bänder als s-, p-, d-, usw. Bänder.

Im dritten Fall ist die Energie E_3 der Elektronen so gross, dass sie sich (quasi-) frei im Kristall bewegen können und das Potential der Atome nur als *Störung*

wahrnehmen. In einer ersten Näherung können wir diese Störung vernachlässigen und annehmen, dass die Elektronen sich im gesamten Gitter mit der Gesamtausdehnung L in einem mittleren, konstanten Potential bewegen. Diese Situation ist identisch mit der des Teilchens im Potentialkasten (Siehe Abschnitt 2.1.4). Wir können also die erlaubten Energien der Elektronen direkt nach Gleichung 2.26 angeben. Sie lautet

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_e L^2} \quad (2.106)$$

Wenn das Gitter aus N Atomen aufgebaut ist, können wir die Kristalllänge L mit der Gitterkonstanten a umschreiben zu $L = Na$. Gleichzeitig wissen wir, dass in dem Band N (spinentartete) Elektronenzustände vorliegen, so dass der Zählindex n nur von 1 bis N laufen kann. Damit ergibt sich eine maximale Energie für die Elektronen als

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2 N^2}{2m_e (Na)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \quad (2.107)$$

Diese Energie hängt offenbar nicht mehr von der Gesamtausdehnung des Kristalls, sondern nur von seiner Gitterkonstanten ab.

Wir werden nun einen Schritt weiter gehen und die Störung der Elektronenbewegung durch das unterliegende Potential der Atomkerne berücksichtigen. Freie Elektronen besitzen die kinetische Energie

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.108)$$

und die Wellenfunktion

$$\psi(x) \propto e^{ikx} \quad (2.109)$$

d.h. ebene Wellen. An den Gitterplätzen $x_R = ma$ ist die Variation des Potentials am stärksten: Die Wellenfunktionen können dort teilweise reflektiert werden. Die Positionen ma übersetzen sich in die Positionen $n\pi/a$ im Impulsraum (reziproker Raum). An diesen Stellen wird die Energieparabel der freien Teilchen *aufgerissen* und es entsteht die in Abbildung 2.23 skizzierte Situation.

Derselbe Vorgang wiederholt sich periodisch im gesamten reziproken Gitter, wie in Abbildung 2.24 gezeigt. Die gesamte Information über die kinetischen Energien der Elektronen findet sich also bereits im Bereich $k = -\pi/a$ bis $k = \pi/a$ wieder. Dieser Bereich heisst die **1. Brillouin-Zone**. In Abbildung 2.25 sieht man die Entstehung von Zonen, in denen Elektronen sich aufhalten können (Bänder), bzw. Zonen, in denen sie das nicht können (Bandlücken).

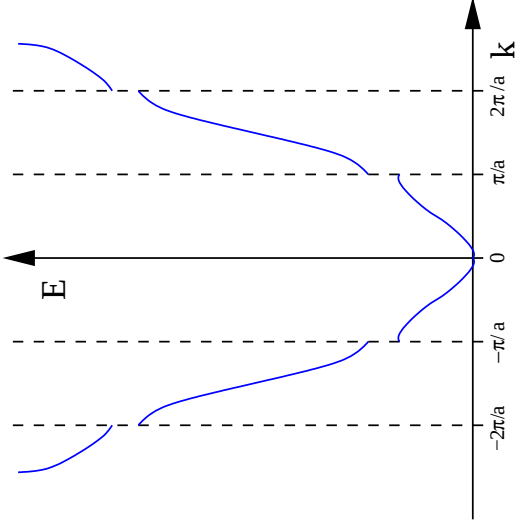


Abbildung 2.23: Aufspaltung der Energieparabel im periodischen Potential

Alle Aussagen über Bandstrukturen in Festkörpern, die wir bisher gemacht haben, haben nur Informationen über Zustände geliefert, die von Elektronen besetzt werden können. Ob diese Zustände tatsächlich besetzt sind, hängt davon ab, wieviele Elektronen sich auf diese Zustände verteilen. Die energetische Lage des höchsten besetzten Zustandes nennt man auch die Fermienergie, E_F . Bei der Temperatur $T = 0\text{K}$ sind alle in Betracht kommenden elektronischen Zustände eines Festkörpers bis zur Fermienergie besetzt, alle darüberliegenden unbesetzt. Durch thermische Anregung von Elektronen weicht diese Besetzungsgrenze allerdings für Temperaturen $T > 0\text{K}$ auf.

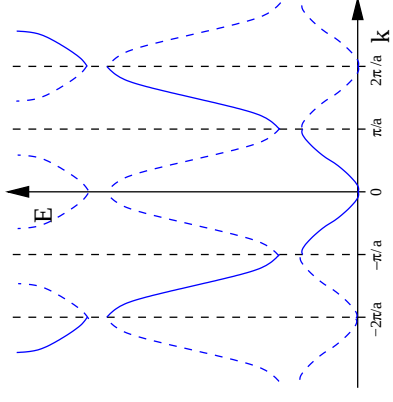


Abbildung 2.24: Aufspaltung der Energieparabel: Periodizität des reziproken Gitters

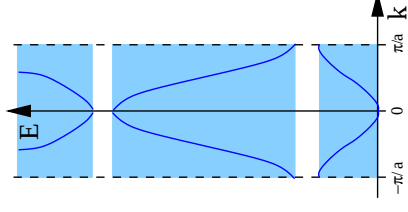


Abbildung 2.25: Auf die 1. Brillouinzone reduziertes Bandschema der Leitungselektronen eines Festkörpers

Kapitel 3

Optische Spektroskopie

In der optischen Spektroskopie versucht man, aus der Wechselwirkung von Licht mit einer Probe Informationen über diese Probe zu erhalten. Diese Information kann z.B. sein: Elektronische Struktur, Oberflächenstruktur, etc.

Wir werden uns also mit Licht beschäftigen. Monochromatisches Licht können wir prinzipiell sowohl als Strom von Teilchen, den **Photonen**, mit der Energie

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (3.1)$$

beschreiben als auch als **elektromagnetische Welle**, dessen elektrischer Feldanteil die orts- und zeitabhängige Gestalt

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.2)$$

hat, wobei der **Wellenvektor** $\vec{k}$ in Ausbreitungsrichtung der Welle zeigt und den Betrag $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ besitzt. Wellenlänge λ und (Kreis-)Frequenz ω sind über die Lichtgeschwindigkeit c miteinander verknüpft:

$$c = \lambda \cdot \omega \quad (3.3)$$

Üblicherweise unterteilt man das Spektrum der elektromagnetischen Wellen wie in Abbildung 3.1 gezeigt in bestimmte Bereiche ein, die von sehr langwelligem Signalen bis hin zu extrem kurzwelliger kosmischer Strahlung reichen. Für die optische Spektroskopie ist speziell der Bereich vom fernen Infrarot bis zum Ultraviolett interessant.

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kann sich makroskopisch auf verschiedenste Weisen äussern:

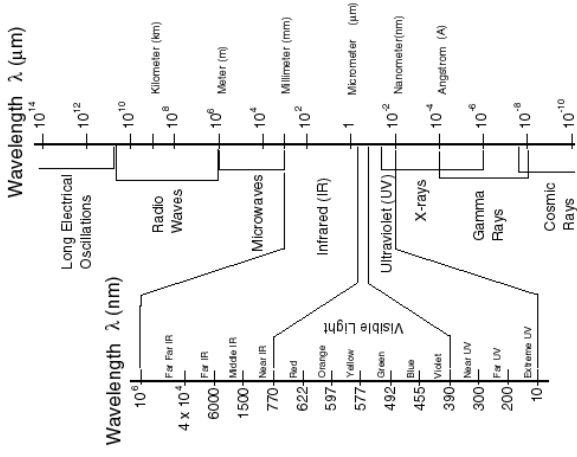


Abbildung 3.1: Übersicht über das elektromagnetische Spektrum

Eingestrahktes Licht einer bestimmten Frequenz ω kann z.B.

- reflektiert werden
- unter Erhaltung der Frequenz gestreut werden (elastische Streuung)
- unter Änderung seiner Frequenz gestreut werden (inelastische Streuung) absorbiert werden
- oder nichtlinearen Prozessen, wie etwa der Erzeugung von Harmonischen, unterlaufen

Schematisch ist dies in Abbildung 3.2 dargestellt. Welche Information über die Probe aus der Messung der jeweiligen Grössen gewonnen werden kann, hängt stark von der Probe selber und dem verwendeten Spektralbereich ab.

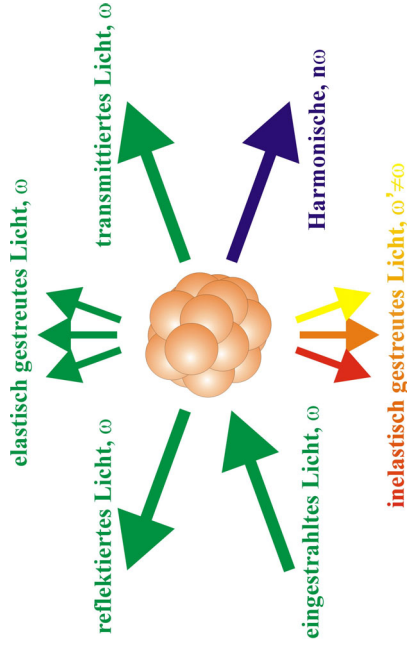


Abbildung 3.2: Mögliche Prozesse der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Licht) mit einer Probe

Zur Durchführung eines Experimentes benötigen wir in der optischen Spektroskopie also mindestens die folgenden Komponenten:

- eine Lichtquelle
- ein Instrument zur Energie- / Wellenlängenfilterung von Licht
- einen lichtempfindlichen Detektor

Diese Grundbausteine der optischen Spektroskopie sollen im nächsten Kapitel anhand von Beispielen vorgestellt werden.

3.1 Allgemeine experimentelle Methoden

3.1.1 Experimentelle Hilfsmittel

Lichtquellen

In diesem Abschnitt wollen wir zunächst **thermische** Lichtquellen behandeln. Den Laser (als nicht-thermische Lichtquelle) diskutieren wir spätergesondert. Der Name **thermische Lichtquelle** rührt daher, dass Strahlungsleistung und -charakteristik dieser Lichtquellen direkt mit ihrer thermodynamischen Temperatur in Verbindung stehen. Dabei kann man weiter unterscheiden zwischen **schwarzen Strahlern** und **Linienquellen**.

Schwarzer Strahler Den schwarzen Strahler haben wir bereits in 2.1.1 kennengelernt. Er zeichnete sich dadurch aus, dass er ein Kontinuum an elektromagnetischer Strahlung emittiert. Seine Strahlungscharakteristik (spektrale Energiedichte) wurde durch die Plancksche Formel (2.4)

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

beschrieben und war in Abbildung 2.1 dargestellt.

Schwarze Strahler mit hoher Strahlungsleistung sind technisch schwer zu realisieren. Sie werden in der Regel nur benutzt, um andere thermische Strahler zu kalibrieren, die zwar keine idealen schwarzen Körper sind, diesen aber sehr nahekommen und daher auch oft als **graue Strahler** bezeichnet werden. Zu diesen Strahlern gehören etwa Halogenlampen, Bogenlampen, Deuteriumlampen oder im Bereich der Infrarotspektroskopie sogenannte Nernst-Stifte (Stäbe aus Zirkonoxid mit Beigaben von Yttriumoxid und anderen Oxiden seltener Erdmetalle, die auf eine Temperatur von ca. 1900 K geheizt werden)

Einige technische Ausführungen solcher Lichtquellen sind in Abbildung 3.3 gezeigt und einige typische Kenngrößen in Tabelle 3.1 zusammengestellt.



Abbildung 3.3: Beispiele thermischer Lichtquellen. Von links nach rechts: Halogenlampe, Bogenlampe, Nernst-Stift, Deuteriumlampe

Lichtquelle	Spektralbereich
Nernst-Stift	NIR-FIR 1 μm – 25 μm
Wolfram-Halogenlampe	VIS-NIR 350 nm – 1500 nm
Hg/Xe Bogenlampe	UV-VIS 250 nm – 800 nm
Deuteriumlampe	UV-VIS 180 nm – 400 nm

Tabelle 3.1: Typische Kenndaten gebräuchlicher spektroskopischer Lichtquellen. Die Werte können je nach Bauform erheblich abweichen

Linienquellen Linienquellen beruhen auf der Emission von Licht bei der Relaxation von angeregten Elektronen in ihren Grundzustand. Die Frequenz des emittierten Lichtes wird dabei von der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände bestimmt:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar\omega \tag{3.4}$$

Üblicherweise verwendet man dabei (teilweise) ionisierte Gase, in denen die Anregung der Elektronen z.B. durch einen elektrischen Strom stattfindet, der durch die Gaszelle fließt. Einige gebräuchliche Spektrallinien sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Linienquellen emittieren annähernd monochromatische Strahlung, die durch die spontane Emission thermisch angeregter Gase zustande kommt. Sie haben aber in den letzten Jahrzehnten durch das Aufkommen von Lasern deutlich an Bedeutung verloren. Abbildung 3.4 zeigt als Beispiel für eine Linienquelle eine Quecksilber-Spektrallampe.

Element	Wellenlänge in nm	Element	Wellenlänge in nm	Element	Wellenlänge in nm
K	786,2	Cd	508,6	He	438,9
Li	670,8	He	504,8	Hg	435,8
He	667,8	He	501,6	H	434,0
H	656,3	He	492,2	Fe	430,8
Cd	643,8	Hg	491,6	H	410,2
Na	589,6 / 589,0	Cd	480,0	Hg	407,8
He	587,6	He	471,3	Hg	404,7
Hg	579,1	H	486,1	Ca	396,8
Hg	577,0	Cd	467,8	Ca	393,4
Hg	546,1	He	447,1	Hg	365,0
Fe	527,0	He	443,8	Hg	253,7

Tabelle 3.2: Wichtige Spektrallinien einiger chemischer Elemente



Abbildung 3.4: Quecksilberdampflampe als Beispiel für eine Linienquelle

Laser Auch Laser benutzen die Emission von Licht durch Relaxation angeregter Elektronen. Im Gegensatz zu den thermischen Linienquellen basieren sie aber nicht auf spontaner Emission, sondern auf stimulierter Emission. Zum Verständnis des Lasers betrachten wir das in Abbildung 3.5 gezeigte System mit zwei elektronischen Zuständen, die den Energieabstand ΔE besitzen.

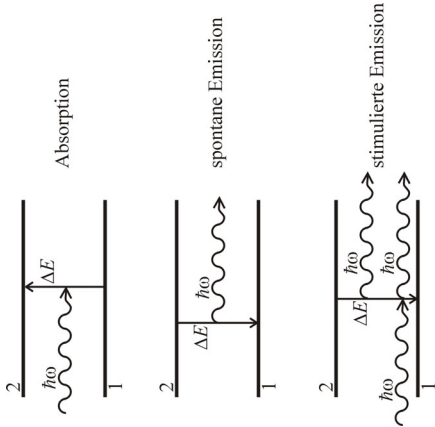


Abbildung 3.5: Optische Übergänge zwischen den Energieebenen eines Lasers

Trifft ein Photon mit der Energie $\hbar\omega = \Delta E$ auf dieses System, so kann dieses Photon absorbiert werden und dabei ein Elektron von Zustand 1 in Zustand 2 anregen. Nach einer gewissen Zeit, der **Lebensdauer** des angeregten Zustandes (2), wird das Elektron spontan in den Grundzustand (1) relaxieren und dabei wieder ein Photon der Energie $\hbar\omega = \Delta E$ emittieren. Trifft vor Ablauf der Lebensdauer ein weiteres Photon mit passender Energie auf das System, so kann dieses Photon entweder wiederum absorbiert werden oder eine **stimulierte Emission** auslösen: Es *rüttelt* das angeregte Elektron zurück in den Grundzustand, wobei es ein zusätzliches Photon emittiert, das die selbe Phasenlage hat wie das *rüttelnde* Photon. Da bei diesem Vorgang aus einem Photon zwei entstehen, nennt man ihn auch **Lichtverstärkung**. Offenbar sind die Absorption und die stimulierte Emission zwei konkurrierende Prozesse. Welcher Prozess häufiger auftritt, hängt davon ab, ob mehr Elektronen sich im Grundzustand (Absorption wird bevorzugt) oder im angeregten Zustand (stimulierte Emission wird bevorzugt) befinden. Da man für einen Laser die stimulierte Emission nutzen will, muss man dafür sorgen, dass sich mehr Elektronen im angeregten Zustand als im Grundzustand befinden, d.h. dass eine **Besetzungsinversion** vorliegt. Eine solche Besetzungsinversion lässt sich nicht mehr mit einer thermischen Verteilungsfunktion (Boltzmann-Verteilung)

beschreiben, bzw. nur dann, wenn man negative Temperaturen zulässt. Man bezeichnet einen Laser deshalb auch als **nicht-thermischen Strahler**. Um die Besetzungsinversion zu erreichen, muss man Elektronen in den angeregten Zustand **pumpen**. Man kann dies z.B. durch Bestrahlung mit einer intensiven Lichtquelle oder durch eine Plasmaentladung erreichen.

Die Strahlung, die von einem Lasermedium ausgeht, ist zunächst ungerichtet. Um den Strahl zu richten und auf diese Weise einen mehrfachen Durchgang des Lichtes durch das verstärkende Lasermedium zu erreichen, setzt man dieses in einen Resonator, der im einfachsten Fall aus einem einzelnen Spiegelpaar besteht. Dieser Resonator bewirkt, dass nur Strahlen, die (annähernd) parallel zur optischen Achse verlaufen, mehrfach durch das Lasermedium gehen und genügend verstärkt werden. Dies ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt.



Industrieller CO₂-Laser



Argon-Ionenlaser(Labor)



HeNe Laser



Laserdiode (mit Elektronik)

Abbildung 3.6: Technische Ausführungen verschiedener Lasertypen

Abbildung 3.6 zeigt einige technische Ausführungen von Lasern, die von kleinen Laserdioden mit einer Leistung von einigen μW bis mW (z.B. CD-Spieler) bis hin zu industriellen Lasern für die Materialbearbeitung (Schweißen, Trennen) mit einigen hundert kW kontinuierlicher Leistung reichen.

Lasere besitzen gegenüber den klassischen Linienquellen einige Vorteile:

- Sie liefern deutlich höhere Intensitäten als thermische Linienquellen.
- Die spektrale Breite eines Laserstrahls wird durch den Resonator begrenzt. Damit ist Laserstrahlung monochromatischer als reine Emissionsstrahlung. Zudem lässt sich bei vielen Lasern die emittierte Wellenlänge einstellen,

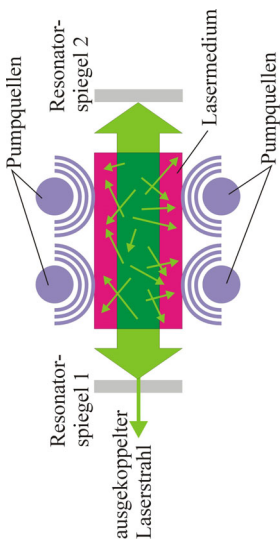


Abbildung 3.7: Prinzipieller Aufbau eines Lasers mit lichtverstärkendem Lasermedium, Pumpquellen und Resonator

während man bei Spektrallampen auf die Emissionslinien der entsprechenden Elemente beschränkt ist.

- Alle (stimuliert) emittierten Photonen haben dieselbe Phasenlage, d.h. die Strahlung ist kohärent.
- Laserstrahlung lässt sich pulsen. Mit KurzpulsLasern lassen sich auch extrem schnell ablaufende Vorgänge, z.B. chemische Reaktionen, *stroboskopartig* untersuchen. (Der Weltrekord für den kürzesten Lichtpuls liegt derzeit bei etwa 5 fs)

Monochromatoren

Zur Zerlegung von Licht in seine spektralen Anteile benutzt man **Monochromatoren**. Diese verwenden entweder **Prismen** oder **Beugungsgitter**, um die Beiträge verschiedener Frequenzen bzw. Wellenlängen zum eingestrahlenen Licht räumlich zu trennen.

Prisma:

Beim Prisma beruht diese räumliche Trennung (**Dispersion**) darauf, dass der Brechungsindex n eines Materials eine Funktion der Wellenlänge λ ist.

Trifft ein Lichtstrahl, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, unter einem Winkel α auf die Grenzfläche zweier (transparenter) Materialien, so wird er gemäß dem Gesetz von Snellius an der Oberfläche gebrochen:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.5)$$

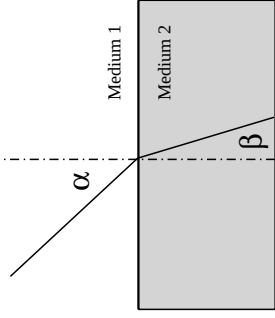


Abbildung 3.8: Gesetz von Snellius: Brechung eines Lichtstrahls beim Übergang von Medium 1 mit Brechungsindex n_1 zu Medium 2 mit Brechungsindex $n_2 > n_1$

Wenn der Brechungsindex n_2 eine Funktion der Wellenlänge λ ist, werden Lichtanteile mit unterschiedlicher Wellenlänge unterschiedlich stark gebrochen. Beim Prisma ist also der Gesamt-Ablenkungswinkel γ eine eindeutige Funktion der Wellenlänge λ (sowie des Einfallswinkels α und des Prismenwinkels δ). Damit ist eine räumliche Aufteilung (Dispersion) der verschiedenen Wellenlängenanteile erreicht, wie sie in Abbildung 3.9 gezeigt ist.

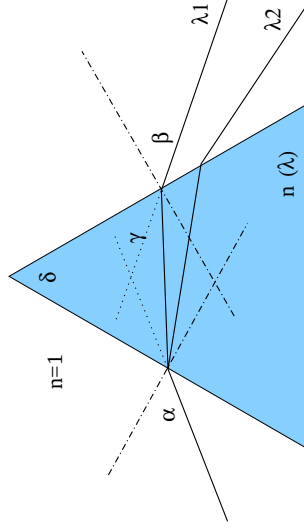


Abbildung 3.9: Dispersion am Prisma

Nachteil des Prismas ist, dass das Licht einen bestimmten Weg innerhalb des Prismenmaterials zurücklegen muss. Je nach Material und Spektralbereich des Lichtes wird dabei Absorption auftreten, die bei kleinen Signalen (oder starker Absorption) eine Verwendung unmöglich macht.

Beugungsgitter:

Eine weitere Möglichkeit, Licht in seine spektralen Anteile zu zerlegen, besteht in der Verwendung eines Beugungsgitters. Dabei handelt es sich um eine (Metall-)Platte, in die periodisch sehr viele Furchen eingearbeitet sind, die einfallendes Licht reflektieren.

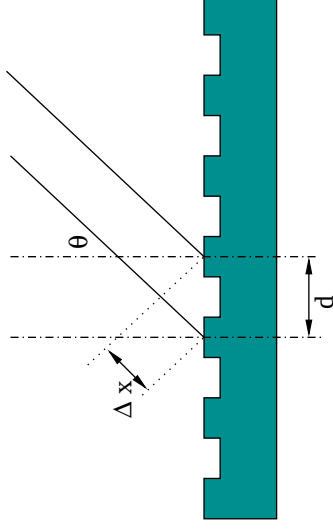


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Beugungsgitters

Mann kann jede einzelne dieser Furchen als einzelne Lichtquelle ansehen, deren emittierte Lichtwellen sich überlagern. Dabei kommt es, wie in Abbildung 3.10 skizziert, unter einem Beobachtungswinkel θ zwischen jeweils zwei benachbarten Wellenzügen zu einer Wegdifferenz $\Delta x = d \sin \theta$, mit der die beiden Wellenzüge interferieren. Speziell für den Fall

$$\Delta x = d \sin \theta_{max} = m \lambda \quad (3.6)$$

kommt es bei ganzzahligem m zur konstruktiven Interferenz. Der Winkel θ_{max} , unter dem dieses Maximum der Lichtintensität erscheint, ist von der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes abhängig und führt für polychromatisches Licht zu einer Dispersion der verschiedenen Wellenlängen in verschiedene Winkel.

Vorteil des Beugungsgitters bei der Dispersion von Licht ist sein Einsatz in Reflexionsanordnung, so dass keine Absorptionsverluste auftreten. Ein Nachteil besteht darin, dass für jede Wellenlänge mehrere Beugungsordnungen zu verschiedenen m auftreten, die sich für verschiedene Wellenlängen unter Umständen überlagern können. Soll ein Gitter für einen breiten Spektralbereich eingesetzt werden, sind daher meistens zusätzliche Filter notwendig, um diese Überlagerung zu verhindern.

Detektoren

Die in der optischen Spektroskopie gebräuchlichen Detektoren kann man in zwei Klassen einteilen: **thermische Detektoren** und **Quantendetektoren**. Quantendetektoren basieren auf der Absorption eines Photons und der daraus resultierenden Änderung eines physikalischen Zustands, während thermische Detektoren den Temperaturanstieg messen, der bei der Erwärmung durch einfallendes Licht auftritt.

Quantendetektoren

Praktisch alle Quantendetektoren nutzen den Photoeffekt aus, den wir bereits in Abschnitt 2.1.1 kurz besprochen haben. Je nachdem, ob das Elektron das Detektormaterial völlig verlässt oder nur in einen energetisch höherliegenden elektronischen Zustand angehoben wird, spricht man auch vom äusseren oder inneren Photoeffekt.

Ein Beispiel für einen Quantendetektor, der auf dem äusseren Photoeffekt beruht, ist der **Photomultiplier**: Ein Photon, das auf die (meist aus einem Alkalimetall bestehende) Kathode eines Photomultipliers trifft, wird dort absorbiert und löst dabei ein Elektron aus dem Kathodenmaterial. Dieses wird zu einer Anode hin beschleunigt und löst einen kleinen Strompuls aus, wenn es diese erreicht. Da der Strompuls eines einzelnen Elektrons für eine Messung zu niedrig ist, benutzt man statt einer einzelnen Anode einen **Elektronenvervielfacher**. Dabei handelt es sich um eine Serie von Elektroden, die unter Hochspannung stehen und bei Auftreffen eines Elektrons ihrerseits mehrere Elektronen emittieren. Am Ende dieser Elektrodenreihe, auch **Dynoden** genannt, steht dann ein messbarer Strompuls zur Verfügung. Das Aufbauschema und die technische Ausführung eines Photomultipliers sind in den Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeigt.

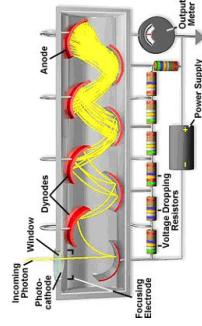


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers

Ein weiterer häufig verwendeter Quantendetektor ist die **Photodiode**. Ihre Funktion beruht auf dem inneren Photoeffekt. Eine Photodiode besteht, wie eine



Abbildung 3.12: Technische Ausführung eines Photomultipliers

gewöhnliche Diode auch, aus einem p-n-Halbleiterübergang. Im Gegensatz zu einer herkömmlichen Diode wird eine Photodiode aber in Sperr-Richtung betrieben. Die Absorption eines Photons im Bereich des p-n-Übergangs führt zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares. Die Diffusionsspannung treibt das Elektron in die n-Zone und das Loch in die p-Zone. Dadurch wird die Raumladung der Diode und damit die Diffusionsspannung um einen Betrag reduziert, der sich über der Diode als Photospannung abgreifen lässt. Eine handelsübliche Silicium-Photodiode ist in Abbildung 3.13 zu sehen.



Abbildung 3.13: Silicium-Photodiode

Nachteil der Photodioden ist, dass sie relativ unempfindlich sind. Während man mit Photomultipliern schon wenige Photonen detektieren kann, brauchen Photodioden mindestens einen Photonenstrom von etwa 2000–3000 Photonen/Sekunde, um ein verwertbares Messsignal zu liefern.

Thermische Detektoren

Dieser Detektortyp beruht auf der Erwärmung des Detektorelements durch einfallendes Licht. Im einfachsten Fall kommt dabei eine geschwätzte Metallfolie zum Einsatz, an die ein **Thermoelement** zur Temperaturmessung befestigt ist. Eine weitere Variante eines thermischen Detektors ist das **Bolometer**, bei dessen aktivem Material die Erwärmung zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes führt. Thermische Detektoren kommen vor allem im fernen und mittleren infraroten Spektralbereich zur Anwendung.

Bildgebende Detektoren

Oft ist es wünschenswert, die Detektion zu parallelisieren und viele Intensitäten gleichzeitig zu messen. Damit lässt sich z.B. das gesamte Spektrum von Licht, das von einem Prisma oder Gitter in Abhängigkeit von der Wellenlänge in verschiedene Ausbreitungsrichtungen zerlegt wurde, in einer einzigen Messung bestimmen. Am einfachsten gelingt dies mit einer Anzahl von Photodioden, die in einem **Photodiodearray** (1-dimensional) oder einem **Photodiodearray** (2-dimensional) zusammengefasst sind, wie es in Abbildung 3.14 zu sehen ist.

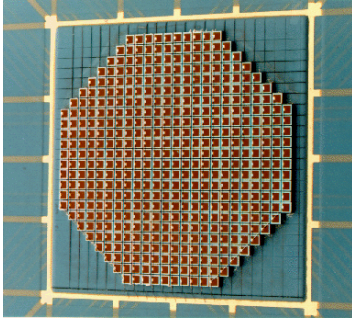


Abbildung 3.14: Photodiode-Array (Clip)

Darüberhinaus finden sogenannte CCDs (Charge-Coupled-Devices) Verwendung. Diese CCDs funktionieren vom Prinzip her ähnlich wie Photodioden, werden aber elektronisch anders (und aufwendiger) angesteuert und ausgelesen. Dabei erreichen sie ähnliche, teilweise sogar höhere, Empfindlichkeiten wie Photomultiplier und bieten gleichzeitig den Vorteil der Parallelmessung, so dass CCDs in der Spektroskopie — zumindest von nahen infraroten bis zum ultravioletten Spek-

tralbereich, mittlerweile die am häufigsten verwendeten Detektortypen sind. Abbildung 3.15 zeigt einen solchen CCD-Chip.

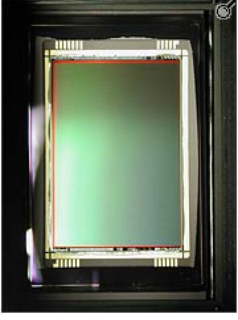


Abbildung 3.15: CCD Chip (Kodak) 637x478 Pixel

Grundsätzlich ist bei allen Detektortypen zu beachten, dass jeder dieser Typen eine eigene Wellenlängencharakteristik besitzt, d.h. dass er für bestimmte Wellenlängen empfindlicher ist als für andere.

3.1.2 Spektroskopische Aufbauten

Nachdem wir im vorigen Abschnitt die grundlegenden Komponenten der optischen Spektroskopie — Lichtquellen, Monochromatoren und Detektoren — kennengelernt haben, sollen nun exemplarisch einige typische Aufbauten vorgestellt werden, die das Zusammenwirken dieser Komponenten demonstrieren sollen.

Dazu zeigen die folgenden Abbildungen schematisch den Aufbau von Messanordnungen zur Absorptions-/Reflektions-Spektrometrie, zur Raman-/Photolumineszenz-Spektroskopie und zur Infrarot-Spektroskopie.

Reflektions-/Absorptions-Spektroskopie

Abbildung 3.16 zeigt den typischen Aufbau eines Einakanal-Gitterspektrometers. Zur Messung der Transmission / Extinktion wird zunächst das Lampenspektrum $I_0(\omega)$ ohne Probe vermessen. Dann wird die Probe eingesetzt und wieder ein Spektrum $I(\omega)$ aufgenommen. Die Transmission ergibt sich dann zu

$$T(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} \quad (3.7)$$

und die Extinktion zu

$$E(\omega) = -\log T(\omega) = -\log \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} \quad (3.8)$$

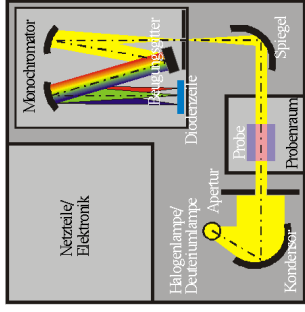


Abbildung 3.16: Typischer Aufbau eines Einkanal-Gitterspektrometers

Streumessungen

Streumessungen werden etwa im Bereich der Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie eingesetzt, die wir noch später in Abschnitt 3.4 behandeln werden. Ein typischer experimenteller Aufbau ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

Als Lichtquellen dienen eine Reihe unterschiedlicher Lasertypen, deren emittierte Strahlung gegebenenfalls noch frequenzvervielfacht werden kann. Mit diesem Laserlicht wird die Probe illuminiert, die dann ihrerseits wieder Licht aussendet. Dieses von der Probe stammende Licht kann dann je nach Anforderung an die Energieauflösung der Messung in unterschiedlichen Monochromator- / Detektor-Systemen analysiert werden.

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Alle bisher betrachteten Verfahren setzen zur Wellenlängenselektion eine Kombination aus Prisma/Gitter und Spalt ein. Dabei wird mit dem Spalt aus dem ursprünglichen Spektrum der zu untersuchende Frequenzanteil $d\omega$ herausgeschnitten. Die Auflösung wird daher neben der prinzipiellen Auflösung, die das Gitter / das Prisma liefern kann, zusätzlich durch die Spaltbreite bestimmt: Je enger der Spalt, desto besser die Auflösung.

Nachteil dieser Anordnung ist, dass auch nur ein sehr kleiner Anteil der Gesamintensität, die von der Lichtquelle bereitgestellt wird, zur Detektion nutz-

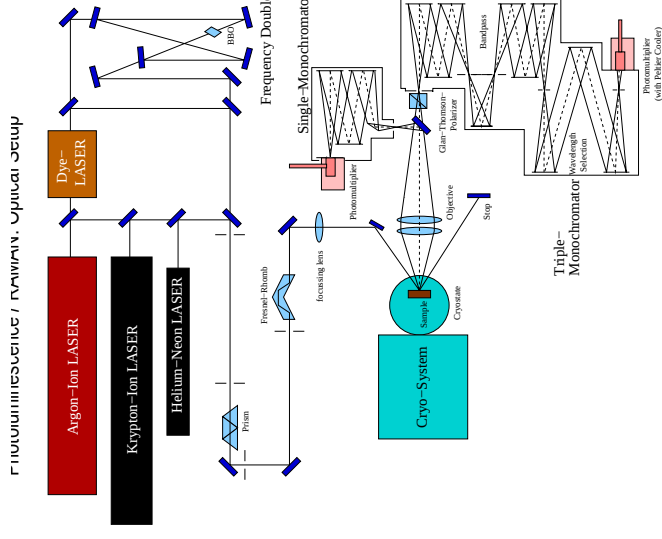


Abbildung 3.17: Typischer Aufbau eines Photolumineszenz-/Raman-Spektrometers

bar ist. Gerade bei sehr intensitätsschwachen Lichtquellen, z.B. den Nernst-Stiften im infraroten Spektralbereich, reicht das Detektorsignal nicht mehr aus, um sich gegen den Untergrund abzuheben (Rauschen). Speziell in der Infrarot-Spektroskopie stossen die gezeigten Anordnungen deshalb schnell an ihre Leistungsgrenze. Abhilfe schafft hier ein spektroskopischer Aufbau, der als FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) bezeichnet wird.

Ein FTIR-Spektrometer basiert auf einem interferometrischen Aufbau, wie er in Abbildung 3.18 skizziert ist.

Kernstück des Spektrometers ist ein Interferometer — hier in Form eines Michelson-Interferometers — dass einen einfallenden Lichtstrahl mit einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufspaltet. Die beiden Teilstrahlen durchlaufen unterschiedliche optische Wege, wobei die Weglänge von Strahl 1 mit einem beweglichen Spiegel relativ zu der von Strahl 2 variiert wird. Beide Strahlen treffen dann am Strahlteiler wieder zusammen, überlagern sich und interferieren. Die Intensität der überla-

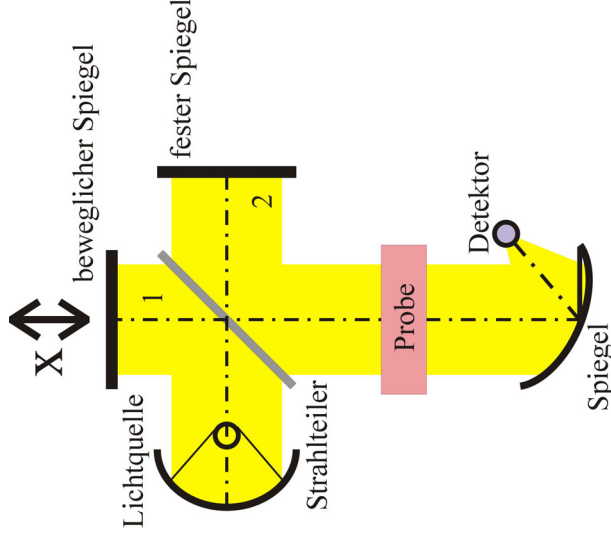


Abbildung 3.18: Prinzipielle Anordnung eines FTIR-Spektrometers

gerten Strahlen wird nun von einem Detektor als Funktion des Wegunterschiedes $\Delta = 2x$ gemessen und liefert das sogenannte **Interferogramm**.

Verwendet man monochromatisches (und kohärentes) Laserlicht der Wellenlänge λ als einfallendes Licht, kommt es bei einem Gangunterschied der Teilstrahlen von $\Delta = n\lambda$ zu konstruktiver Interferenz, bei $\Delta = (2n+1)/2\lambda$ zu destruktiver Interferenz. Insgesamt hat das Interferogramm den in Abbildung 3.19 skizzierten $\cos^2$ -artigen Verlauf

Unterzieht man dieses Interferogramm einer Fouriertransformation (d.h. einer Frequenzanalyse), so erhält man das zugrundeliegende Spektrum des eingestrahelten Lichtes — in unserem Fall also eine δ -Funktion bei der Frequenz ω_w des Laserlichtes.

Strahlt man Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum ein, wird das Interferogramm, wie in Abbildung 3.20 zu sehen, deutlich komplexer, weil nun alle Frequenzanteile dieses Lichtes unterschiedliche Interferenzen erzeugen:

Auch hier liefert aber die Fouriertransformierte des Interferogramms wieder das

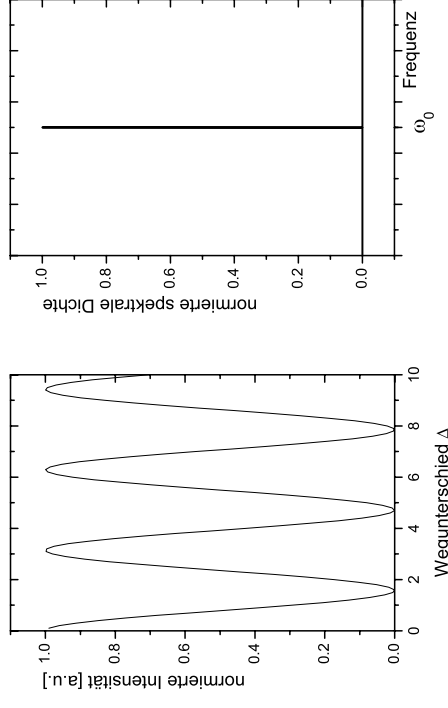


Abbildung 3.19: $\cos^2$ -artiger Verlauf des Interferogramms einer ideal monochromatischen Lichtquelle und daraus resultierendes Spektrum (nach Fouriertransformation)

Spektrum des eingestrahlenen Lichtes.

Gegenüber der dispersiven Spektroskopie (mit Prisma oder Gitter) bietet die FTIR-Spektroskopie einige prinzipielle Vorteile:

- Während einer Messung tragen alle spektralen Komponenten zum Mess-Signal bei. Das führt selbst bei intensitätsschwachen Lichtquellen noch zu einem guten Signal/Rausch-Verhältnis am Detektor. (*Multiplex-Vorteil / Fellgett-Vorteil*)
- Die Intensität am Detektor ist unabhängig von der gewählten Auflösung. Während bei Gitterspektrometern die Auflösung durch die Spaltbreiten mitbestimmt wird, werden in Interferometern keine Spalte verwendet und es wird ein deutlich höherer Lichtdurchsatz erreicht. (*Throughput Gain / Jaquinot-Vorteil*)
- Ein zusätzlich eingebauter (Helium-Neon-) Laser erlaubt wegen der exakten Laserwellenlänge eine sehr genau definierte Frequenzachse. (*Comes-Vorteil*)

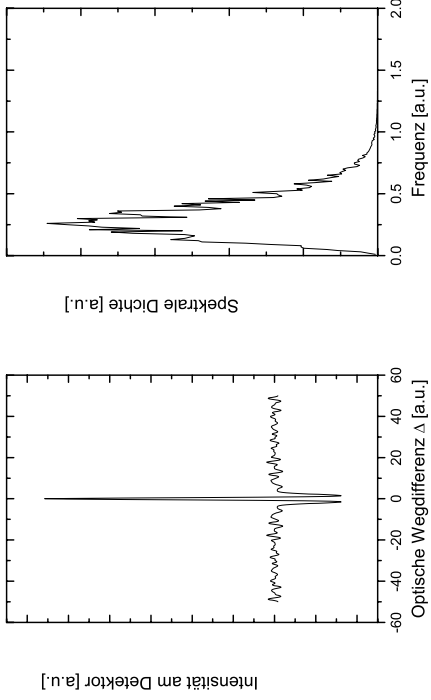


Abbildung 3.20: Typisches Interferogramm einer polydromatischen Lichtquelle und daraus resultierendes Spektrum (nach Fouriertransformation)

Nachteil der FTIR Spektroskopie ist, dass jedes gemessene Interferogramm numerisch einer Fouriertransformation unterzogen werden muss, um das Spektrum zu erhalten. Der Zeitfaktor für diese Berechnung, die die Einführung der FTIR Spektroskopie in ihren Anfangstagen deutlich behindert hat, ist heute im Zeitalter der GHz-Prozessoren allerdings unerheblich und kann mittlerweile in Echtzeit durchgeführt werden.

Spektroskopische Einheiten

Man kann optische Spektren, wie wir das auch schon getan haben, prinzipiell auf einer Wellenlängenskala als Funktion der Wellenlänge λ oder auf einer Frequenzskala als Funktion der (Kreis-) Frequenz ω darstellen. Neben diesen Darstellungen haben sich in der Spektroskopie aus praktischen Gründen noch weitere Darstellungsarten etabliert.

Zum einen werden Wellenlängen je nach Anwendungsbereich in der Literatur entweder in der Einheit Nanometer (nm), $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$, Mikrometer (μm), $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$, oder in Millimeter (mm), $1\text{mm} = 10^{-3}\text{m}$, angegeben. Auf der Frequenzskala wird neben der Kreisfrequenz ω auch häufig die (einfache) Frequenz $\nu = f = \omega/2\pi$ verwendet. Darüberhinaus wird oft zu der Frequenz ω

die Planck-Konstante $\hbar$ hinzumultipliziert, um eine Auftragung über die Photonenenergie (= kinetische Energie der eingestrahnten Lichtquanten) zu erhalten. Diese wird dann meist in der Einheit Elektronvolt (eV) angegeben. Speziell in der Infrarot-Spektroskopie ist zudem die Einheit Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) verbreitet. Lassen Sie sich von der Bezeichnung Wellenzahl und der Einheit cm^{-1} nicht in die Irre führen! Es handelt sich dabei tatsächlich um eine (Art von) Energieskala!

3.1.3 Mikroskopische Information

Bei den Proben, die wir bisher in den verschiedenen Spektroskopie-Aufbauten gesehen haben, handelte es sich immer um makroskopische Körper. Da wir aber aus den spektroskopischen Messungen Aussagen über mikroskopische Eigenschaften von Atomen, Molekülen, etc., gewinnen wollen, müssen wir den Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und den makroskopischen Messgrößen (z.B. Transmission, Extinktion) kennen.

Lambert-Beer-Gesetz

Wie in Abbildung 3.21 skizziert stellen wir uns dazu die Probe der Dicke a in (infinitesimal) dünne Scheiben der Dicke dx geschnitten vor.

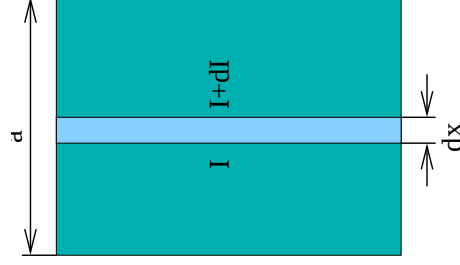


Abbildung 3.21: Lambert-Beer-Gesetz

In jeder dieser Scheiben wird ein Anteil dI der Lichtintensität absorbiert, der proportional zur Intensität I am Anfang dieser Scheibe und ihrer Dicke dx ist:

$$dI = -\kappa I dx \quad (3.9)$$

Um die von der Anfangsintensität I_0 vor der Probe verbleibende Intensität I_P des Lichtes nach Durchgang durch die gesamte Probe zu bestimmen integrieren wir Gleichung 3.9 und erhalten

$$\int_{I_P}^{I_0} \frac{dI}{I} = - \int_0^a \kappa dx \Leftrightarrow \ln \frac{I_P}{I_0} = -\kappa a \Leftrightarrow -\log \frac{I_P}{I_0} = \epsilon a \quad (3.10)$$

mit $\epsilon = \kappa/\ln(10)$. Der Quotient I_P/I_0 ist gerade die makroskopisch definierte Transmission T , bzw. der Ausdruck $-\log(I_P/I_0)$ die Absorption (Extinktion).

Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante ϵ (κ) nehmen wir an, dass im Probenvolumen einzelne Absorber (Atome, Moleküle, ...) mit einer homogenen Dichte n verteilt sind. Die Wechselwirkung dieser einzelnen Absorber mit dem Licht bezeichnen wir mit σ . Dann gilt

$$\kappa a = n \sigma a \quad (3.11)$$

Die Grösse σ hat die Dimension einer Fläche und wird als **Wechselwirkungsquerschnitt** bzw. in unserem Fall als **Absorptionsquerschnitt** (eines Atoms / Moleküls / etc.) bezeichnet und lässt sich quantentheoretisch berechnen.

Berechnung von Wechselwirkungsquerschnitten

Licht (als elektromagnetische Welle) kann mit Materie nur elektrisch oder magnetisch wechselwirken. Magnetische Wechselwirkungen sind aber in der Regel so gering, dass wir sie im folgenden vernachlässigen werden und uns auf die Behandlung elektrischer Wechselwirkung beschränken wollen.

Durch die Absorption von Licht wird ein Molekül (Atom, Festkörper, ...) angeregt: Ein (oder mehrere) Elektronen werden aus einem Quantenzustand ψ_a in einen energetisch höher liegenden Zustand ψ_b angehoben. Mittels einer elektrischen (=elektronischen) Wechselwirkung kann dies nur dann passieren, wenn mit dem Übergang ein elektrisches Moment verknüpft ist, d.h. wenn ein von Null verschiedenes Dipolmoment, Quadrupolmoment, usw. mit dem Übergang assoziiert werden kann. Auch hier sind in der Regel die höheren Multipole (Quadrupol, Oktupol, usw.) gegenüber dem Dipol vernachlässigbar.

Das elektrische Dipolmoment $\vec{p}$ (Achtung: Nicht mit dem Impuls verwechseln!) ist eine physikalisch messbare Grösse. Wir können es also quantenmechanisch wieder

mittels eines Operators $\mathbf{P}$ beschreiben. Klassisch ist das Dipolmoment definiert durch

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.12)$$

$$\vec{p} = \int_V \rho(\vec{r}) \vec{r} dV \quad (3.13)$$

wobei im diskreten Fall 3.12 der Summationsindex i alle im System vorhandenen Ladungen abzählt, während im kontinuierlichen Fall 3.13 über die Ladungsverteilung ρ im Systemvolumen V integriert wird. Den quantenmechanischen Dipoloperator $\mathbf{P}$ erhalten wir, indem wir analog zu unserem Vorgehen in Abschnitt 2.1 den Ort $\vec{r}$ durch den Ortsoperator $\vec{r} \rightarrow \mathbf{\hat{X}} = \vec{r} \cdot$ ersetzen:

$$\mathbf{P} = \sum_i q_i \vec{r} \cdot \quad (3.14)$$

Für die Übergänge von Zuständen ψ_a zu Zuständen ψ_b können wir damit die Übergangsdipolmatrix mit den Elementen

$$\langle \psi_a | \mathbf{P} | \psi_b \rangle \quad (3.15)$$

aufschreiben, die angeben, wie stark ein bestimmter Übergang mit Licht wechselwirken kann, bzw. deren Betragsquadrate

$$|\langle \psi_a | \mathbf{P} | \psi_b \rangle|^2 \quad (3.16)$$

die die Wahrscheinlichkeit dafür repräsentieren, dass Licht diesen Übergang anregt und dabei absorbiert wird. Besonders interessant sind dabei die Fälle, in denen ein Übergangsdipolmatrixelement Null wird. In diesem Fall kann der Übergang nicht durch Licht hervorgerufen werden. Die Analyse, welche Matrixelemente von Null verschieden sind und welche nicht, führt auf die Angabe der **Auswahlregeln**. Eine Auflistung also, welche Übergänge **optisch erlaubt** oder **optisch verboten** sind.

Ob ein Übergang letztlich wirklich auftritt und Licht dabei absorbiert werden kann, hängt neben der prinzipiellen Fähigkeit zur Wechselwirkung auch davon ab, ob der untere Zustand mit Elektronen besetzt ist und ob im oberen Zustand freie Plätze vorhanden sind, die von den angeregten Elektronen eingenommen werden können. Dies wird über das Produkt Zf der kombinierten Zustandsdichte Z mit der (temperaturabhängigen) Besetzungsverteilung f quantifiziert. Welche Verteilungsfunktion eingeht, hängt von der Natur des angeregten Systems ab. Für die Schwingungs-/Rotationsanregung von Molekülen ist f die Bose-Einstein-Verteilung

$$f_{Bose} = \frac{1}{e^{E/kT} - 1} \quad (3.17)$$

während für elektronische Anregungen die Fermi–Dirac–Verteilung

$$f_{\text{Fermi}} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (3.18)$$

gilt, die für $E \gg E_F$ in die Boltzmann–Verteilung übergeht (siehe dazu auch die Vorlesung *Physikalische Chemie II*); Abbildung 3.22 zeigt Beispiele für kon-

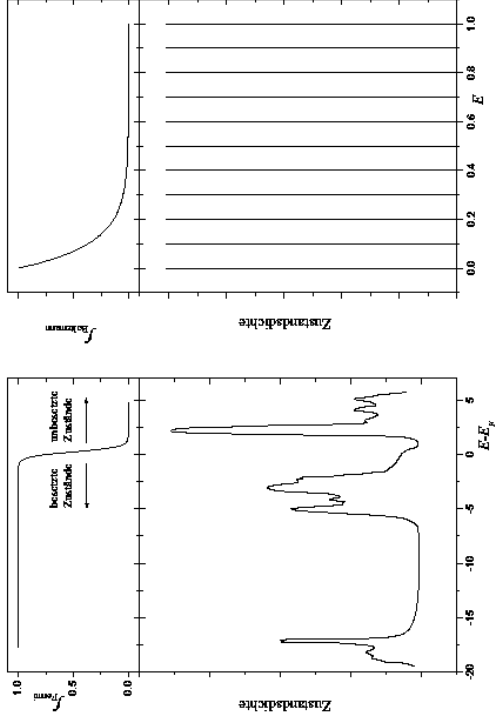


Abbildung 3.22: Beispiele für kontinuierliche und diskrete Zustandsdichten und für die Bose–Einstein bzw. Fermi–Dirac–Verteilung

tinuierliche (Elektronen im Festkörper) und diskrete (Schwingungszustände) Zustandsdichten und für die beiden Besetzungsverteilungen. Der Wechselwirkungsquerschnitt lässt sich dann insgesamt schreiben als:

$$\sigma \propto \sum_i \sum_{j>i} |\langle \psi_i | \mathbf{P} | \psi_j \rangle|^2 \cdot Z \cdot f \cdot \delta(\Delta E_{ij} - \hbar\omega) \quad (3.19)$$

3.2 Rotationsspektren

Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit der optischen Spektroskopie rotationsangeregter Zustände von Molekülen beschäftigen und dabei insbesondere die Fragen beantworten

- Bei welchen Energien liegen rotationsangeregte Zustände?
- Welche Übergänge zwischen rotationsangeregten Zuständen (und dem Grundzustand) lassen sich überhaupt optisch spektroskopieren (Auswahlregeln)?

Zur Bestimmung der auftretenden Energien gehen wir von der klassischen (kinetischen) Energie eines rotierenden Systems aus. Diese ist analog der kinetischen Energie der Translationsbewegung $E_{\text{trans}} = \vec{p}^2/2m$ gegeben durch

$$E_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I} \quad (3.20)$$

Wir ersetzen also den (translatorischen) Impuls $\vec{p}$ durch den Drehimpuls $\vec{L}$ und die Masse m durch das Trägheitsmoment I . Die quantentheoretische Beschreibung des Drehimpulses haben wir bereits in Abschnitt 2.3 vorgenommen — wir werden später darauf zurückkommen.

3.2.1 Trägheitsmomente

Das Trägheitsmoment I definiert sich bezüglich einer vorgegebenen Drehachse. Für einen ausgedehnten Körper erhalten wir mit den in Abbildung 3.23 gezeigten Größen

$$I_a = \int r^2 dm \quad (3.21)$$

Betrachten wir ein Molekül und nehmen an, dass die konstituierenden Atome sich wie Punktmassen m_i verhalten, so vereinfacht sich dieses Integral zu der Summe:

$$I_a = \sum_i r_i^2 m_i \quad (3.22)$$

Wenn wir die Positionen der Atome in einem kartesischen Koordinatensystem mit (x_i, y_i, z_i) bezeichnen und als mögliche Drehachsen die Achsen des Koordinatensystems wählen ergibt sich daraus

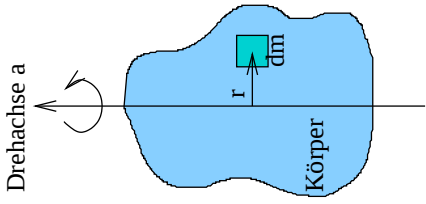


Abbildung 3.23: Größen zur Definition des Trägheitsmomentes

$$I_x = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (3.23)$$

$$I_y = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \quad (3.24)$$

$$I_z = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (3.25)$$

$$(3.26)$$

Allgemein können wir die Rotation um eine beliebige Achse als Linearkombination von Rotationen um diese 3 Achsen beschreiben.

Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die Trägheitsmomente einiger einfacher Molekülgeometrien.

3.2.2 Rotationsenergien

Aus Abschnitt 2.3 wissen wir bereits, dass die quantentheoretisch erlaubten Werte für das Betragsquadrat des Drehimpulses gegeben sind durch

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Zweiatomige Moleküle		$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$
Lineare Moleküle		$I = m_A R^2 + m_C R'^2 + \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$
		$I = 2m_A R^2$
Symmetrische Moleküle		$I_u = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$
		$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_B}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2\cos\theta) + \frac{m_C R'}{m} \left\{ (3m_A + m_B) R + 6m_A R' \left[\frac{1}{3} (1 + 2\cos\theta) \right]^{-1/2} \right\}$
		$I_u = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$
		$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_B m_C}{m} R^2 (1 + 2\cos\theta)$
		$I_u = 4m_A R^2$
		$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$
Sphärische Moleküle		$I = \frac{8}{3} m_A R^2$
		$I = 4m_A R^2$

Tabelle 3.3: Trägheitsmomente verschiedener Molekülsymmetrien. (m ohne Indizierung bezeichnet die Gesamtmasse des Moleküls)

Damit können wir die Rotationsenergie als

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = B l(l+1) \quad (3.27)$$

schreiben, wobei die Konstante $\hbar^2/2$ und das (molekül und achsenspezifische) Trägheitsmoment I in der **Rotationskonstanten** B zusammengefasst werden können. Werte für diese Rotationskonstante B sind in der Literatur dokumentiert. B hat eigentlich die Dimension einer Energie. In Tabellenwerken werden aber häufig nicht B , sondern die Werte B/hc oder $B/\hbar$ angegeben, die bereits die Umrechnung in die in der Spektroskopie gebräuchlichen Einheiten Wellenzahl bzw. Frequenz beinhalten. Unglücklicherweise werden aber auch diese Werte in der Regel mit der Bezeichnung Rotationskonstante versehen. Tabelle 3.4 zeigt einige Beispielswerte für Trägheitsmomente und Rotationskonstanten verschiedener Moleküle:

Molekül	$I/10^{-47}\text{kgm}^2$	B/cm^{-1}
HCl	2,69	10,59
OH	1,51	18,91
NH ₃	2,81 / 4,41	9,98 / 6,34
CH ₃ Cl	63,6 / 0,18	0,444 / 5,02
CCl ₄	485	5,24

Tabelle 3.4: Trägheitsmomente und Rotationskonstanten ausgewählter Moleküle

Bei der Herleitung dieses Ergebnisses sind wir davon ausgegangen, dass die Bindungsabstände in einem Molekül sich bei der Rotation nicht ändern. Durch die auftretenden Zentrifugalkräfte werden diese Bindungen aber etwas gestreckt, und zwar um so mehr, je schneller die Rotation erfolgt, je grösser also die Quantenzahl l ist. Diese Zentrifugalverzerrung erhöht das Trägheitsmoment I ($\sim r^2$) und verringert damit die Rotationskonstante B ($\sim I^{-1}$). Üblicherweise berücksichtigt man diesen Effekt durch eine Korrektur der Form

$$E_{rot} = B l(l+1) - D l^2(l+1)^2 \quad (3.28)$$

Die Konstante D heisst **Zentrifugalverzerrungskonstante** und ist typischerweise 5 Grössenordnungen kleiner als die Rotationskonstante B . Die Korrektur wird also nur bei sehr grossen Werten für l signifikant.

3.2.3 Rotationsübergänge

Mit Kenntnis der Rotationsenergien können wir nun auch die für die Spektroskopie interessanten Energiedifferenzen ΔE bei Übergängen zwischen verschiedenen

Rotationszuständen mit verschiedenen Quantenzahlen l bestimmen. Für einen Übergang $l \rightarrow l+1$ gilt

$$\Delta E = E_{l+1} - E_l = B(l+1)(l+1+1) - B l(l+1) = 2B(l+1) \quad (3.29)$$

Um nun den Absorptionsquerschnitt für ein bestimmtes Molekül angeben zu können, brauchen wir gemäss dem in Abschnitt 3.1.3 gesagten noch zusätzliche Informationen über die Auswahlregeln und die Besetzungen dieser Zustände.

Aus Abschnitt 2.3 kennen wir die Drehimpuls-Eigenfunktionen (= Rotationszustandsfunktionen). Es handelte sich dabei gerade um die Kugelfunktionen Y_{lm} , die durch die Quantenzahlen l und m gekennzeichnet waren. Wir können also die Matrixelemente des Übergangsdipols schreiben als

$$\int Y_{l'm'}^* \mathbf{P} Y_{lm} dV \quad (3.30)$$

Diese Integrale liefern nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn gilt:

- Der Übergang muss ein Dipolmoment besitzen (daraus folgt insbesondere, das homonukleare, zweiatomige Moleküle kein Rotationspektrum besitzen)
- $\Delta l = l' - l = \pm 1$
- Die Drehimpulsquantenzahl muss sich um ± 1 ändern
- $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$

Die magnetische Quantenzahl darf sich entweder nicht oder um ± 1 ändern. (Das wird vor allem dann interessant, wenn sich die Moleküle in einem Magnetfeld befinden)

Diese drei Bedingungen stellen die **Rotationsauswahlregeln** dar. Sie geben also an, ob ein bestimmter Übergang prinzipiell durch Wechselwirkung mit Licht (Absorption) angeregt werden kann.

Für die Besetzung rotationsangeregter Zustände gilt die Boltzmann-Verteilung $N \propto \exp(-E/kT)$, so dass sich am Beispiel des CO-Moleküls für die spektralen Lagen und Intensitäten der einzelnen (erlaubten) Rotationsübergänge das in Abbildung 3.24 gezeigte Schema ergibt.

Die in diesem Schema aufgezeigten Eigenschaften lassen sich in dem in Abbildung 3.25 gezeigten Infrarot-Transmissionspektrum des CO wiederfinden.

Man sieht deutlich die einzelnen Absorptionsbanden, die sich den Rotationsübergängen $l \rightarrow l'$ mit $2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, 6 \rightarrow 7, 7 \rightarrow 8$ und $8 \rightarrow 9$ zuordnen lassen. Umgekehrt lassen sich aus der spektralen Lage der Absorptionsbanden (bei Kenntnis der Atommassen) z.B. Aussagen über die Bindungslängen in Molekülen treffen.

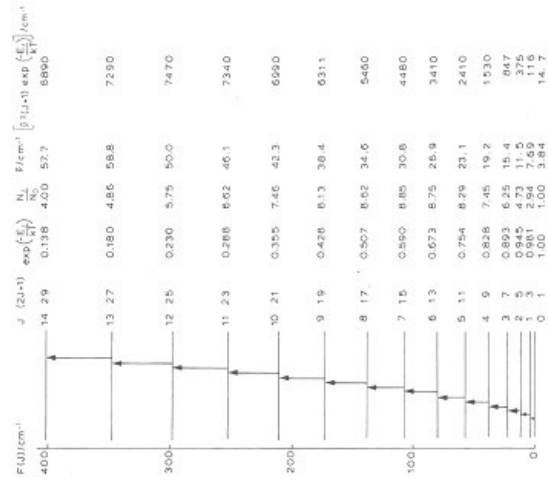


Abbildung 3.24: Rotationsübergänge, relative Besetzungen und relative Intensitäten für Rotationsübergänge am Beispiel eines CO-Moleküls (aus: Holmas: High Resolution Spectroscopy)

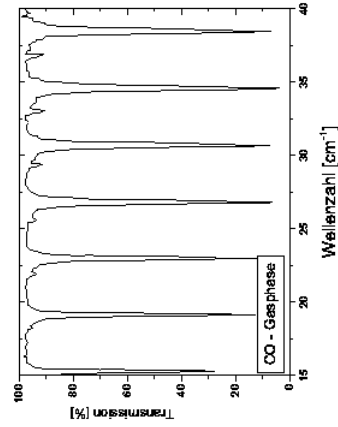


Abbildung 3.25: Teil des Fern-Infrarot-Transmissionspektrums von CO mit $J'=3 - 9$; Quelle: J. W. Fleming, J. Chamberlain, Infrared Phys. 14, 277 (1974)

3.3 Schwingungsspektren

3.3.1 Vibrationsspektren

Wir wollen uns nun mit der (optischen) Anregung von Schwingungen in einem Molekül beschäftigen. Dazu haben wir bereits in Abschnitt 2.7.1 gesehen (LCAO-Methode), dass die potentielle Energie eines Moleküls eine Funktion des Abstands der konstituierenden Atome ist. Speziell für den Fall des zweiatomigen Wasserstoff-Moleküls hatten wir die Bindungsenergie in Gleichung 2.86 als eine Funktion des Kernabstandes R gefunden als

$$E_{bindend} = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

Das resultierende Potential lässt sich phänomenologisch durch ein **Morse-Potential** in der Form

$$V(R) = hcD_e \left\{ 1 - e^{-\beta(R-R_B)} \right\}^2 \quad (3.31)$$

mit $\beta = \sqrt{m\omega^2 / (2hcD - e)}$ beschreiben, wie es in Abbildung 3.26 gezeigt ist.

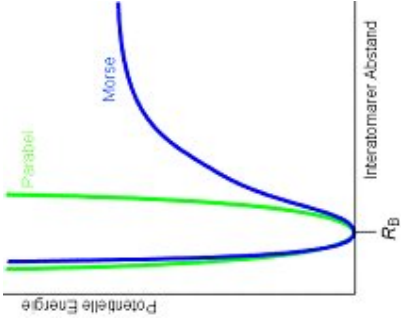


Abbildung 3.26: Morse-Potential und Annäherung durch eine Parabel

Dabei gibt D_e die Tiefe des Potentialminimums an, ω ist die Schwingungsfrequenz, die sich aus der effektiven Masse m_{eff} und der **Kraftkonstanten** k nach $\omega^2 = k/m_{eff}$ ergibt. Wie die Rotationskonstante B sind auch die Kraftkonstanten

k für verschiedene Moleküle in der Literatur tabelliert. Sie werden dort allerdings üblicherweise nicht in der Einheit Nm^{-1} angegeben, sondern in der Einheit $\text{aJ}\text{\AA}^{-2}$ ($\text{attoJoule} / \text{\AA}^2$). Einige Beispiele sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt:

Molekül	$k / \text{aJ}\text{\AA}^{-2}$	Molekül	$k / \text{aJ}\text{\AA}^{-2}$
HCl	5,16	O ₂	11,41
HF	9,64	NO	15,48
Cl ₂	3,20	CO	18,55
F ₂	4,45	N ₂	22,41

Tabelle 3.5: Kraftkonstanten ausgewählter Moleküle

Für kleine Auslenkungen vom Gleichgewichtsabstand R_B kann man den Potentialverlauf durch eine Parabel annähern und erhält mit der Einführung einer neuen Hilfsvariable $u = R - R_B$:

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2 u^2 \quad (3.32)$$

Das entspricht genau dem Potentialverlauf für den harmonischen Oszillator, den wir ebenfalls schon aus Abschnitt 2.2 kennen. Die erlaubten Energiewerte eines solchen harmonischen Oszillators hatten wir quantentheoretisch berechnet als

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Mit Kenntnis dieser Energiewerte können wir analog der Behandlung der Rotation vorgehen und mit Hilfe der Wellenfunktionen ψ_i des harmonischen Oszillators die Auswahlregeln $\langle \psi_j | \mathbf{P} | \psi_i \rangle \neq 0$ ermitteln. Es gilt in diesem Fall für erlaubte Übergänge zwischen Schwingungszuständen

- $\mathbf{P} \neq 0$
- $\Delta n = \pm 1$

Auch hier schliesst die erste Regel wieder alle Moleküle aus, mit deren Schwingungsübergängen kein Dipolmoment verknüpft ist (insbesondere also wieder homonukleare zweiatomige Moleküle). Für die Besetzung schwingungsangeregter Zustände gilt wieder die Boltzmann-Verteilung, so dass wir prinzipiell ein Schwingungsspektrum konstruieren könnten. Typische Schwingungsübergänge liegen dabei energetisch im mittleren infraroten Spektralbereich von einigen Hundert bis zu einigen Tausend Wellenzahlen und damit deutlich höherenergetischer als die zuvor behandelten Rotationsübergänge.

Für grössere Auslenkungen gilt die Näherung des Morse-Potentials durch eine Parabel nicht mehr! Eine genauere Beschreibung unter Berücksichtigung der Asymmetrie des Potentials erhält man, wenn man die Schrödingergleichung für das Morse-Potential neu löst. Dabei modifizieren sich die Eigen-Energien zu

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.33)$$

mit der sogenannten **Anharmonizitätskonstanten** $x_e = \hbar\omega/4D_e$. Durch diese Korrektur der Energierme sind die energetischen Abstände zwischen zwei Schwingungszuständen nicht mehr äquidistant, sondern nehmen zu höheren n ab. Die Auswahlregeln ändern sich ebenfalls und lauten nun:

- $P \neq 0$
- $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Übergänge mit $|\Delta n| > 1$ werden auch **Obertöne** genannt, sie sind aber in der Regel deutlich schwächer als Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$.

3.3.2 Vibrations-/Rotations-Spektren

Im Experiment werden Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade simultan angeregt. Dafür lässt sich auch leicht ein klassisches Analogon finden: Stellen Sie sich einen Eiskunstläufer vor, der eine Pirouette dreht: Die Rotationsgeschwindigkeit des Eiskunstläufers wird sich verändern, wenn er die Arme anzieht oder ausstreckt, weil er dadurch sein Trägheitsmoment verändert. Genau dies passiert aber auch, wenn ein Molekül schwingt. Die Veränderung der Bindungsabstände führt zu einer Änderung des Trägheitsmoments und damit zu einer Veränderung des Rotationszustandes. Eine quantentheoretische Behandlung führt zu dem Ergebnis, dass bei jedem Schwingungsübergang $n \rightarrow n+1$ sich auch die Rotationsquantenzahl (Drehimpulsquantenzahl) l um $\Delta l = \pm 1$ (bzw. 0 in seltenen Fällen) ändern muss.

Die entsprechende Energieänderung durch den Rotationsübergang beeinflusst natürlich das Schwingungsspektrum. Wenn wir die Anharmonizität und die Zentrifugalverzerrung vernachlässigen können wir dies durch einen kombinierten Energierm S ausdrücken. Es ist

$$S(n, l) = \hbar\omega \left(1 + \frac{1}{2} \right) + Bl(l+1) \quad (3.34)$$

Anstelle eines einzigen, energetisch scharf definierten, Schwingungsüberganges werden wir also im Spektrum für jeden Schwingungsübergang eine Feinstruktur sehen, die aus einer ganzen Serie von Absorptionslinien besteht, die den zusätzlich auftretenden Rotationsübergängen zuzuordnen sind. Dabei können wir drei Fälle unterscheiden:

- $\Delta l = -1$
P-Bande: Die Energie des Schwingungsüberganges wird um die Energien der Rotationsübergänge erniedrigt. Die entsprechenden Absorptionslinien liegen bei $\hbar\omega - 2B$, $\hbar\omega - 4B$, $\hbar\omega - 6B$, ...
- $\Delta l = 0$
Q-Bande: Die Energie des Schwingungsüberganges bleibt unverändert (In der Praxis wird aber auch dieser Übergang verbreitert, weil die Rotationskonstanten der beiden beteiligten Schwingungszustände sich geringfügig unterscheiden werden)
- $\Delta l = +1$
R-Bande: Die Energie des Schwingungsüberganges wird um die Energien der Rotationsübergänge erhöht. Die entsprechenden Absorptionslinien liegen bei $\hbar\omega + 2B$, $\hbar\omega + 4B$, $\hbar\omega + 6B$, ...

Man erhält also insgesamt das in Abbildung 3.27 skizzierte Schema:

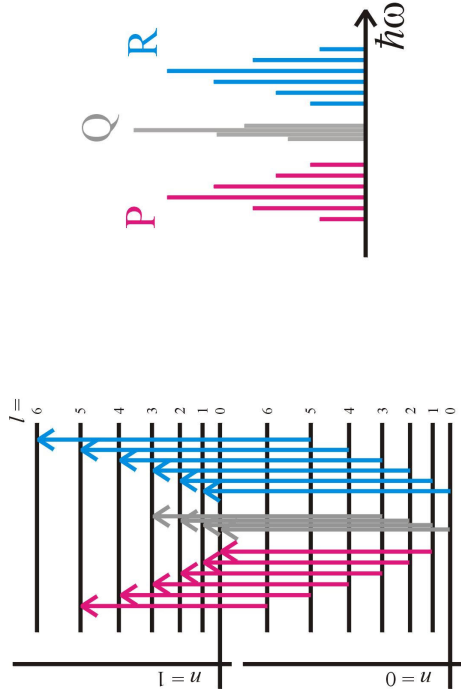


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung von Rotation–Vibrations–Übergängen und resultierendes Absorptionsspektrum

Die Abbildungen 3.28 und 3.29 zeigen als Beispiele gemessene Absorptionsspektren von Methan und Kohlenmonoxid

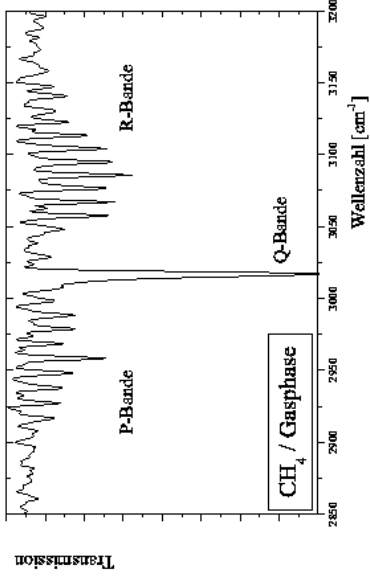


Abbildung 3.28: Gasphasen-Infrarotspektrum von Methan (CH_4). Zu sehen sind sowohl die Q– als auch die P– und R–Bande

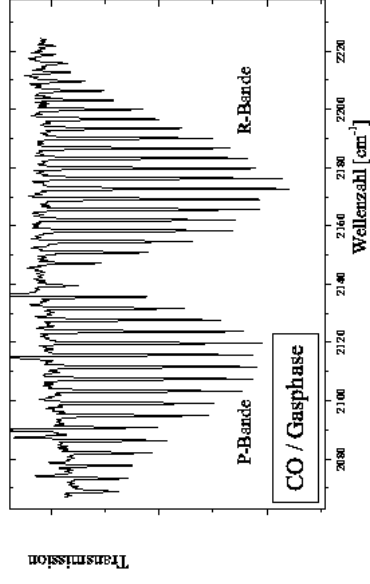


Abbildung 3.29: Gasphasen-Infrarotspektrum von Kohlenmonoxid (CO). Hier sind nur die P– und R–Bande zu sehen, da im CO –Molekül die Übergänge mit $\Delta l = 0$ (Q–Bande) verboten sind.

3.3.3 Mehratomige Moleküle

Alles bisher gesagte gilt strenggenommen nur für (heteronukleare) zweiatomige Moleküle, bei denen die Atome nur gegeneinander schwingen können. Komplexere Moleküle können zusätzlich auf andere Arten schwingen, die sich aber nach dem gleichen Verfahren behandeln lassen. Für jede dieser Schwingungsarten treten entsprechende Serien von Absorptionslinien auf. Die Schwingungsarten sind eng mit der Molekülsymmetrie verknüpft und lassen sich wie diese gruppentheoretisch nach Normalmoden klassifizieren. Ein gewinkeltes Molekül, das aus N Atomen besteht, hat insgesamt $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade ($3N - 5$ für lineare Moleküle). Abbildung 3.30 zeigt einige dieser Normalmoden.

Eine (besonders in der organischen Chemie) wichtige Bindung ist die C–H Bindung. Für diese sind in Tabelle 3.6 einige Wellenzahlen für verschiedene Schwingungsmoden als Beispiel zusammengestellt.

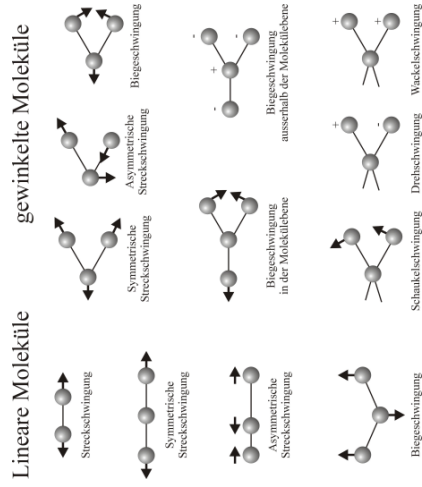


Abbildung 3.30: Schwingungsmoden für Moleküle unterschiedlicher Symmetrie

Bond-stretching $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Angle-bending $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
Group	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Group	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$\text{H}-\text{C}=\text{H}$	1100
(except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$)	2800	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	1000
$-\text{C}-\text{H}$	2960	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$-\text{C}=\text{C}-$	1650		
$-\text{C}-\text{C}-$	900		
$-\text{Si}-\text{Si}-$	430		
$-\text{C}=\text{O}$	1700		
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100		
$-\text{C}-\text{F}$	1100		
$-\text{C}-\text{Cl}$	650		
$-\text{C}-\text{Br}$	560		
$-\text{C}-\text{I}$	500		
$-\text{O}-\text{H}$	3600†		
$-\text{N}-\text{H}$	3350		
$-\text{P}=\text{O}$	1295		
$-\text{S}=\text{O}$	1310		

† May be reduced in a condensed phase by hydrogen-bonding.

Tabelle 3.6: Schwingungsfrequenzen ausgewählter C–H Bindungen; Quelle: Hollas: High Resolution Spectroscopy

3.4 Ramanspektroskopie

Wir haben bisher die Schwingungs-/Rotations-Spektroskopie im Rahmen der Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) behandelt. Die entsprechenden Zustandsübergänge wurden durch das Licht direkt angeregt, wobei die Dipolauswahlregeln die in dieser Spektroskopieform detektierbaren Übergänge eingeschränken. Neben der IRAS existiert aber noch eine weitere Möglichkeit, Schwingungs-/Rotations-Übergänge zu spektroskopieren: die **Ramanspektroskopie** (benannt nach Sir Chandrasekhara Vankata Raman, der die Methode 1928 zum ersten Mal experimentell einsetzte)

Die Ramanspektroskopie basiert auf der inelastischen Streuung von Licht. Zur Erklärung betrachten wir ein Molekül mit den in Abbildung 3.31 skizzierten Schwingungszuständen $|a\rangle$, $|b\rangle$ und $|c\rangle$, die den Energieabstand $\hbar\omega_{vib}$ besitzen.

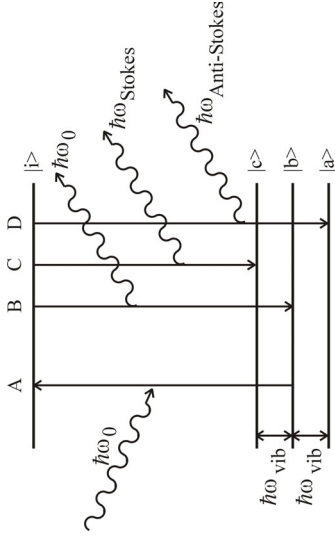


Abbildung 3.31: Raman-Prozess; Erläuterung siehe Text

Ein Lichtquant der Energie $\hbar\omega_0$ (typischerweise im sichtbaren Spektralbereich) kann das Molekül aus dem Zustand $|b\rangle$ in einen Zustand $|i\rangle$ anregen (A). Dieser Zustand $|i\rangle$ muss kein echter Zustand (im Sinne eines Energie-Eigenzustands des Moleküls) sein. (Falls er es doch ist, spricht man auch von **resonanter Ramanstreuung**.) Von dort kann das Molekül wieder in den Ausgangszustand $|b\rangle$ relaxieren und dabei ein Photon emittieren, dessen Energie $\hbar\omega_0$ dem des einfallenden Photons entspricht, das aber eine andere Richtung haben kann (B). Dieser Prozess, die **Rayleigh-Streuung**, ist der wahrscheinlichste. Es kann aber auch in einen der Zustände $|a\rangle$ oder $|c\rangle$ relaxieren, wobei die Energie der emittierten Photonen gegenüber dem einfallenden Photon um den Betrag $\pm\hbar\omega_{vib}$ verschoben ist. Den Fall $\hbar\omega = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_{vib}$ ($|b\rangle \rightarrow |i\rangle \rightarrow |c\rangle$) nennt man einen **Stokes-Prozess**, den Fall $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_{vib}$ ($|b\rangle \rightarrow |i\rangle \rightarrow |a\rangle$) **Anti-Stokes-Prozess**. Im Streulicht, dass von einer mit einem Laser illuminierten Probe emittiert wird,

finden sich also neben dem elastisch gestreuten Licht (Rayleigh-Linie) Seitenbanden, die ein Abbild der energetischen Lage der Schwingungs-/Rotationszustände darstellen. Dazu zeigt Abbildung 3.32 als Beispiel das Anti-Stokes Ramanspektrum von atomarem Schwefel. Der Messbereich ist relativ weit gestreckt, so dass die Rotationsfeinstruktur der Linien nicht mehr aufgelöst ist.

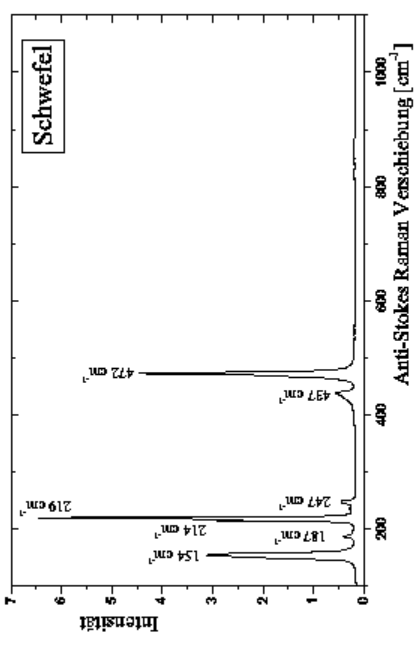


Abbildung 3.32: Raman-Spektrum von atomarem Schwefel

Da die (Anti-) Stokes-Linien spektral sehr nahe bei der um mehrere Größenordnungen stärkeren Rayleigh-Linie angesiedelt sind, hat die Raman-Spektroskopie erst mit der Verfügbarkeit von Lasern als extrem monochromatischen Lichtquellen praktische Bedeutung erlangt. Sie besitzt den Vorteil, dass sie die herkömmliche Infrarot-Spektroskopie ergänzt, weil hier andere Auswahlregeln gelten. Das anregende Licht wechselwirkt nicht mit einem Übergangsdipolelement, sondern direkt mit der Polarisierbarkeit eines Zustandes (in unserem Beispiel der Zustand $|b\rangle$). Daraus ergeben sich die Raman-Auswahlregeln zu

- $\alpha \neq 0$
Der Ausgangszustand muss eine endliche Polarisierbarkeit besitzen
- $\Delta n = \pm 1$
+1 entspricht dem Stokes-Prozess, -1 dem Anti-Stokes-Prozess

- $\Delta l = 0, \pm 2$

Übergänge mit $\Delta l = 0$ bilden wieder die **Q-Bande**, Übergänge mit $\Delta l = 2$ die **S-Bande** und Übergänge $\Delta l = -2$ die **O-Bande**

Insbesondere fällt also die Auswahlregel $\mathbf{P} \neq 0$ weg, so dass auch Übergänge ohne assoziiertes Dipolmoment spektroskopiert werden können.

3.5 Elektronische Übergänge

In diesem Abschnitt soll die Spektroskopie elektronischer Übergänge behandelt werden. Schon im zweiten Kapitel haben wir die elektronische Struktur von Atomen und Molekülen im Rahmen der Quantentheorie untersucht und dabei festgestellt, dass wir nur in den seltensten Fällen (z.B. Wasserstoff-Atom) analytische Ausdrücke für die Energien elektronischer Eigenzustände und deren Wellenfunktionen erhalten. Wir werden uns daher hier auf eine kurze Darstellung der qualitativen Merkmale beschränken müssen.

Am Beispiel des Wasserstoffatoms haben wir gesehen, dass Elektronen in Atomen typischerweise Bindungsenergien im Bereich von einigen Elektronenvolt besitzen. Um mit Licht Änderungen im elektronischen System hervorzurufen, muss die kinetische Energie der verwendeten Lichtquanten in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Da 1 eV Photonenenergie einer Wellenlänge von 1024 nm entspricht, bewegen wir uns also im sichtbaren bis ultravioletten Spektralbereich.

Bei Molekülen wird es aufgrund der Kräfte, die bei einer Umordnung des Elektronensystems wirken, auch zu einer Anregung der Atome kommen, so dass jede *elektronische* Absorptionslinie eine Feinstruktur aus Schwingungs-/Rotations-Banden besitzt, wie wir sie in den Abschnitten 3.2 und 3.3 kennengelernt haben. Speziell in gasförmigen Proben ist diese Feinstruktur (bei genügend hoher spektraler Auflösung der Messapparatur) auch sichtbar, während in flüssigen Proben wegen der hohen natürlichen Linienbreite elektronischer Übergänge bestenfalls noch die vibronische Feinstruktur auflösbar ist.

Als Näherung für die Energie eines zweiatomigen Moleküls können wir schreiben

$$\begin{aligned} E &= E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \\ &= T_e + \hbar\omega_{vib} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) \end{aligned} \quad (3.35)$$

wobei wir jetzt für die Quantenzahlen der Schwingung bzw. Rotation ν und J verwenden, um später eine Verwechslung mit den Quantenzahlen n , l und m in Atomen bzw. n , l und m in Molekülen zu vermeiden. Die entsprechenden Niveaus sind in Abbildung 3.33 skizziert.

Die Energiedifferenz beim Übergang zwischen zwei Zuständen ist dann

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (3.36)$$

mit

$$\Delta E_{el} = E'_d - E''_d = T'_e - T''_e \quad (3.37)$$

$$\Delta E_{vib} = E'_v - E''_v = \hbar\omega'(\nu' + 1/2) - \hbar\omega''(\nu'' + 1/2) \quad (3.38)$$

$$\Delta E_{rot} = E'_r - E''_r = B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad (3.39)$$

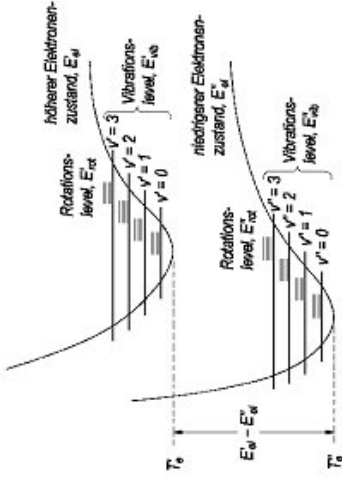


Abbildung 3.33: Energetische Niveaus in einem Molekül

Für die Übergänge gelten die Auswahlregeln

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta\Sigma = 0$
- $\Delta J = 0, \pm 1$, aber $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ verboten

$\Delta J = 0$ ist erlaubt, da sich die Konfiguration des Moleküls während des elektronischen Überganges ändert, falls $\Lambda' \neq 0$ sind, d.h. nur für $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ gibt es kein $\Delta J = 0$.

Wieder klassifiziert man

- $\Delta J = +1$: **R-Bande**
- $\Delta J = 0$: **Q-Bande**
- $\Delta J = -1$: **P-Bande**

Für die Schwingung gibt es in diesem Fall keine Auswahlregeln. Alle Übergänge sind erlaubt, da für verschiedene elektronische Zustände die Bindungsabstände R_B und damit die Schwingungsfrequenzen ω verschieden sind. Die Wellenfunktionen zu den beiden Quantenzahlen v' und v'' ($\psi_{v'}$ und $\psi_{v''}$) sind Lösungen verschiedener Bewegungsprobleme, da die Potentiale für die beiden elektronischen Zustände unterschiedlich sind.

Wir können aber nach dem **Franck-Condon-Prinzip** die Intensitäten der Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen unterschiedlicher elektronischer Zustände bestimmen: Aufgrund der geringen Masse der Elektronen erfolgt ein elektronischer Übergang sehr schnell gegenüber der Kernbewegung. Dies hat zur Folge, daß die Kerne nach einem elektronischen Übergang (Zeitdauer $\sim 10^{-16}$ s) plötzlich ein anderes auf sie wirkendes Potential spüren und dann diesem Potential zufolge eine neue Bewegung durchführen. Dies bedeutet, dass eine Gerade, die die Anfangs- und Endpunkte der Kerne in Abbildung 3.34 verbindet, zum Zeitpunkt des Überganges vertikal verlaufen muß. Weiterhin werden solche Übergänge bevorzugt, die eine schnelle Anpassung der Kernbewegung an das neue Potential ermöglichen. In die Sprache der Quantentheorie übersetzt heißt dies, daß der wahrscheinlichste Übergang die Vibrationswellenfunktion am wenigsten verändert. In Abbildung 3.34 sind drei mögliche Übergänge eingezeichnet. Der Übergang führt vom Grundzustand $v'' = 0$ des niedrigeren elektronischen Zustandes bevorzugt zu $v' = 5$. Allerdings werden auch Übergänge zu $v' = 4$ und $v' = 6$ auftreten, da für diese Zustände die entsprechende Wellenfunktion noch gut mit der Wellenfunktion des Grundzustandes $v'' = 0$ überlappt.

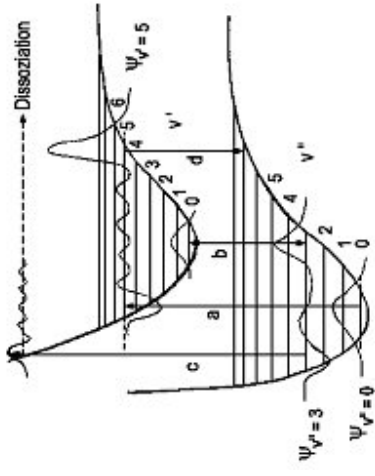


Abbildung 3.34: Elektronische Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip

Zur quantitativen Berechnung der jeweiligen Übergänge benötigen wir die vollständigen Gesamtwellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes. Aufgrund der stark unterschiedlichen Massen von Elektronen und Kern können wir die Wellenfunktion eines Zustandes durch das Produkt der elektronischen Wellenfunktion $\psi_e(r)$, die nur von den Koordinaten der Elektronen (r) abhängt, und der Schwingungswellenfunktion $\psi_v(R)$, die von den Koordinaten (R) der Kerne abhängt, darstellen (Born-Oppenheimer-Näherung).

Quantenmechanisch berechnet sich dann die Matrixelemente des Übergangsdipols zu

$$\langle \psi_{\text{el}} \psi_{\nu'} | \mathbf{P} | \psi_{\text{el}} \psi_{\nu''} \rangle = \langle \psi_{\text{el}} | \mathbf{P} | \psi_{\text{el}} \rangle \cdot \langle \psi_{\nu'} | \psi_{\nu''} \rangle \quad (3.40)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist unabhängig von der Schwingung der Kerne und daher für alle (ν', ν'') gleich. Das zweite Integral ist gerade der Überlapp der beiden Wellenfunktionen für die Schwingung. Da die Intensität eines Übergangs vom (Betrags-) Quadrat des Übergangsdipolmoments abhängt, ist die (ν', ν'') Abhängigkeit durch

$$|\langle \psi_{\nu'} | \psi_{\nu''} \rangle|^2 \quad (3.41)$$

gegeben.

Falls die beiden Potentialkurven den gleichen oder zumindest einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, d.h. $R'_B \sim R''_B$ und $\omega' \sim \omega''$, dann ist der stärkste Übergang bei $\nu' = \nu''$ mit $\Delta\nu = 0$. Häufig ist jedoch $R'_B > R''_B$ und $\omega' < \omega''$. Für größere ν' erhält man dann zwei intensive Übergänge (a und b). (Für $\nu' = 0$ existiert natürlich nur Übergang (b)). Der Übergang (c) führt zur Dissoziation des Moleküls.

3.6 Ultrakurzzeitspektroskopie

Wie bereits gesagt, besitzt man mit Lasern die Möglichkeit, extrem kurze Lichtpulse zu erzeugen. Stand der Technik sind derzeit Pulse im unteren Femtosekundenbereich (≤ 10 fs). Realisiert werden solche kurzen Pulse durch das Verfahren der aktiven Kopplung longitudinaler (Laser-) Resonatormoden (active mode locking), auf das wir hier aber nicht näher eingehen werden. (Für Interessierte: siehe z.B. [15])

Mit diesen kurzen Laserpulsen hat man die einzigartige Möglichkeit, bestimmte chemische Reaktionen mit einer Art Stroboskopaufnahme zeitaufgelöst zu verfolgen. Besonders anschaulich ist das am Beispiel der **pump-probe-Technik**, die hier kurz vorgestellt werden soll.

Bei der pump-probe-Spektroskopie benötigt man zwei kurze Laserpulse, den Pump-Puls und den Abtast-Puls (probe Puls). Der Pumpuls trifft die zu untersuchende Probe zuerst. Er verursacht in der Probe eine Störung und definiert den Nullpunkt der Zeitachse ($t = 0$). Der Abtastpuls durchquert dann die gestörte Probe nach einer einstellbaren Zeitdifferenz Δt relativ zum Pumpuls und detektiert das Abklingverhalten der Störung als Funktion eben dieser Zeitdifferenz.

Die Wirkung des Pumpulses auf die Probe lässt sich dabei auf zwei verschiedene Arten analysieren:

1. durch Vergleich der Charakteristika des Abtastpulses (Intensität, Phase, Ausbreitungsrichtung) nach Durchtritt durch die Probe jeweils vor und nach Auftreffen des Pumpulses $\Rightarrow$ zeitaufgelöste Absorption
2. durch Beobachtung von Effekten, die durch den Abtastpuls vor oder nach Auftreffen des Pumpulses neu erzeugt werden $\Rightarrow$ zeitaufgelöste Ramanstreuung, Laserinduzierte Fluoreszenz, ...

Als Beispiel einer zeitaufgelösten Vermessung einer chemischen Reaktion wollen wir die Photodissoziation von ICN betrachten (M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, J. Phys. Chem. **89**, 6128 (1988)). Die Reaktionsgleichung lautet:



Abbildung 3.36 zeigt die Potentialflächen des ICN Moleküls für verschiedene Zustände als Funktion des Abstandes $R_{\text{I,CN}}$. Im Experiment wird das Molekül durch den Pumpuls aus dem Grundzustand $V_0(R)$ in den $X^2\Sigma^+$ Zustand gebracht. Dieser Zustand ist dissoziativ. Beim Versuch, die potentielle Energie auf der Potentialfläche $V_1(R)$ zu minimieren, wird der Bindungsabstand so weit erhöht, dass es zur Fragmentation des Moleküls kommt.

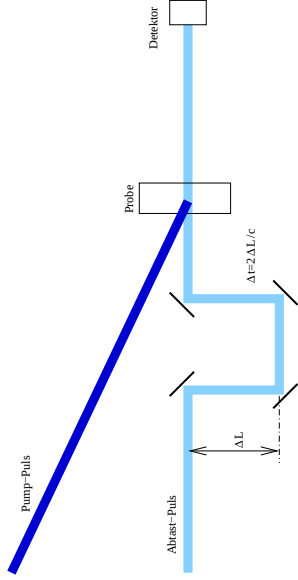


Abbildung 3.35: Schema eines pump-probe Experiments

Mittels der pump-probe-Methode kann man nun verschiedene Übergangszustände entlang dieser Reaktionskoordinate, die zu verschiedenen Bindungsabständen korrespondieren, abtasten. Dazu induziert man mit dem Abtastpuls einen Übergang vom $X^2\Sigma^+$ in den energetisch höher gelegenen $B^2\Sigma^+$ Zustand, aus dem das Molekül unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung, die vom Detektor aufgenommen wird, wieder relaxiert. Der Energieabstand zwischen diesen beiden Niveaus hängt vom Bindungsabstand $R_{I,CN}$ ab. Durch Wahl der Energie $\hbar\omega_2$ des Abtastpulses kann also vorgegeben werden, bei welchem Bindungsabstand die zweite Anregung des Moleküls erfolgen soll. Misst man nun die $B^2\Sigma^+$ Fluoreszenz als Funktion der Zeitverzögerung Δt zwischen Pumpuls und Abtastpuls, kann man aus den Maxima den Zeitpunkt ablesen, zu dem das Molekül den zu $\hbar\omega_2$ passenden Bindungsabstand erreicht hat. Abbildung 3.37 zeigt Ergebnisse einer solchen Messung für vier verschiedene Energien des Abtastpulses (= Bindungsabständen):

(Unter anderem für diese Messungen ist übrigens Ahmed Zewail 1999 der Nobelpreis für Chemie verliehen worden)

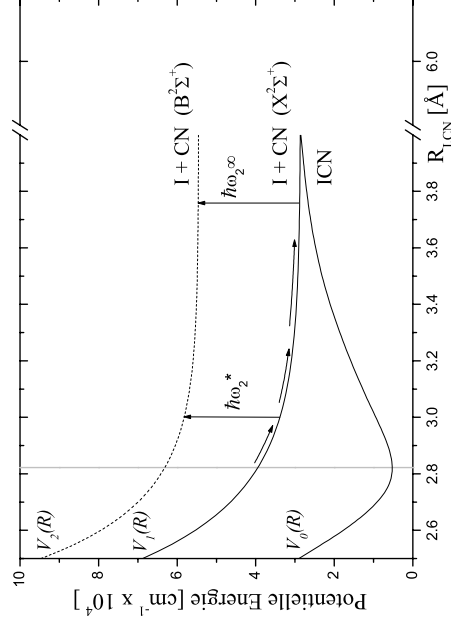


Abbildung 3.36: Potentialflächen des ICN-Moleküls und femtosekunden Übergangszustands-Spektroskopie

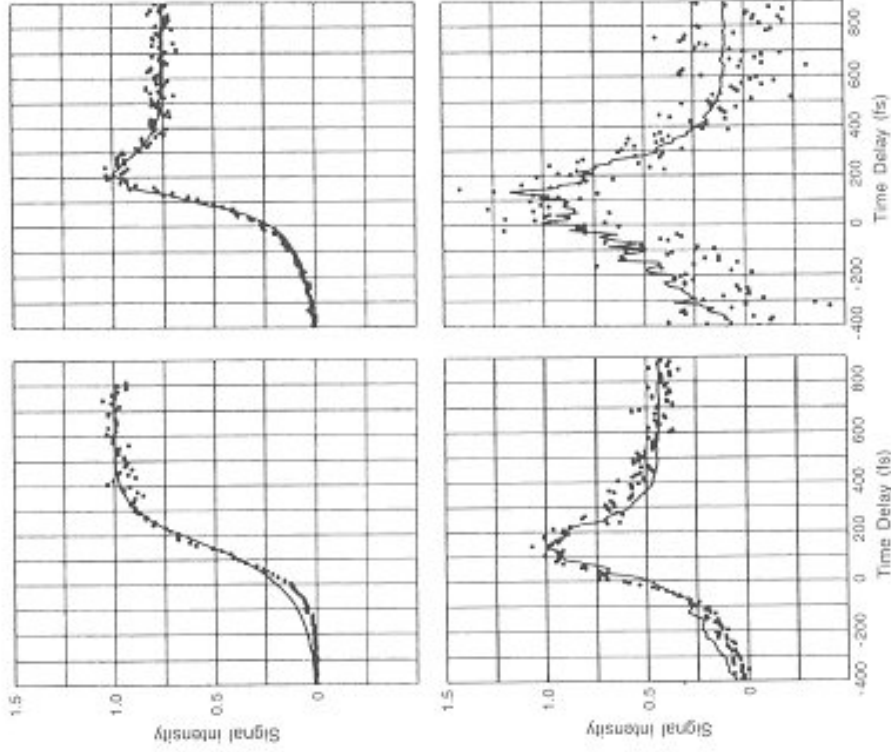


Abbildung 3.37: Zeitaufgelöste Messung der Photodissoziation von ICN (nach: M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, J. Phys. Chem. 89, 6128 (1988))

Kapitel 4

Spektroskopie mit Elektronen

Im vorangegangenen Kapitel haben wir die optische Spektroskopie von Zustandsübergängen behandelt und dabei festgestellt, dass in optischen Spektren nur solche Übergänge sichtbar sind, die bestimmten Auswahlregeln (Dipolauswahlregeln) genügen. Damit geht aber eine grosse Menge an Information verloren. Um diese Informationen trotzdem zugänglich zu machen, existieren weitere, nicht-optische Spektroskopieformen, zu denen insbesondere die Spektroskopie mit Elektronen und Neutronen gehören. Zwei Methoden der Elektronen-Spektroskopie, die (hochauflösende) Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS – High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) werden wir nun näher behandeln. Diese Behandlung wird allerdings kurz ausfallen, denn im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, die in der Chemie sehr weit verbreitet ist, werden diese Methoden nur in spezialisierten Bereichen genutzt.

4.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS))

Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) regt man Übergänge in einer Probe nicht mit einem Lichtfeld, sondern mit einem Elektronenstrahl an. Dabei wird auf charakteristische Weise (kinetische) Energie der Elektronen in die Probe transferiert und der Energieverlust der Elektronen dann detektiert.

Ein Elektron kann mit der Probe prinzipiell auf zwei Arten wechselwirken:

1. Dipol Streuung:

Dies ist eine langreichweitige, elektromagnetische Wechselwirkung zwischen der Ladung des anfliegenden Elektrons und oszillierenden (oder rotierenden) Dipolen der Probe. Das Elektron wird dabei spiegelnd mit einem

Energieverlust reflektiert, der charakteristisch für die Energie ist, die das Elektron im Oszillator deponiert. Hierbei gilt ebenfalls wieder die Dipol-Auswahlregel, d.h. die Information, die man erlangt, ist identisch mit der aus IR-Spektren.

2. Direkte Streuung:

Dies ist eine (kurzreichweitige) Streuung von Elektronen an den Ionenrümpfen der Probe. Die Streuung ist (annähernd) isotrop, d.h. sie besitzt keine Vorzugsrichtung. Der Energieverlust reflektiert wieder die Anregungen in der Probe. Hier gilt die Dipolauswahlregel nicht mehr und es sind auch Anregungen spektroskopierbar, die mittels IR-Spektroskopie nicht zugänglich sind.

Mit einer Heizwendel werden durch Glühemission Elektronen erzeugt, die durch ein elektrisches Feld von typisch einigen Volt beschleunigt werden. Aufgrund der Glühemission unterliegen die Geschwindigkeiten (Energien) der Elektronen einer Exponentialverteilung (Boltzmann). Um aus dieser Verteilung Elektronen einer speziellen Energie E_{kin} zu selektieren, benutzt man einen Elektronenmonochromator, der aus zwei zylinderförmigen Elektroden besteht, zwischen denen ein weiteres elektrisches Feld E anliegt. Nur diejenigen Elektronen, bei denen die Zentrifugalkraft gerade die Kraftwirkung durch das elektrische Feld kompensiert, können den Monochromator passieren, ohne an dessen Wänden absorbiert zu werden. Für einen Monochromator mit Radius r gilt

$$F_Z = F_E \Leftrightarrow \frac{m_e v^2}{r} = \frac{2E_{kin}}{r} = eE \Leftrightarrow E_{kin} = \frac{eEr}{2} \quad (4.1)$$

Diese Elektronen werden auf die Probe gerichtet und dort einem der oben beschriebenen Streuprozesse unterworfen. Danach wird die resultierende Energie(=Geschwindigkeits-) Verteilung mit einem Analysator, dessen Funktionsweise der des Monochromators entspricht, und einem Detektor vermessen. Dabei kann durch Variation der Analysatorfeldstärke die kinetische Energie der Elektronen abgerastert werden. Zur Unterscheidung zwischen Dipolstreuung (spekular) und direkter Streuung (isotrop) kann der Winkel, unter dem die gestreuten Elektronen den Analysator treffen, variiert werden.

Wegen der Verwendung freier Elektronen muss eine HREELS Messung unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden. Typischerweise benutzt man für derartige Messungen Ultrahochvakuum (UHV) Kammern, in denen Drücke $< 10^{-9}$ mbar herrschen. Zugleich ist die Probengeometrie festgelegt. Mit einem HREELS-Spektrometer können wegen der Reflektionsgeometrie nur (nahezu) planare Proben vermessen werden. Wegen der UHV-Bedingungen muss die Probe sich in einem festen Zustand befinden. Messungen unter verschiedenen chemischen Umgebungen (Lösungsmittel, Elektrolyt, ...) sind im Gegensatz zur optischen Spektroskopie nicht möglich. Da ausserdem die Elektronen nur mit den äussersten

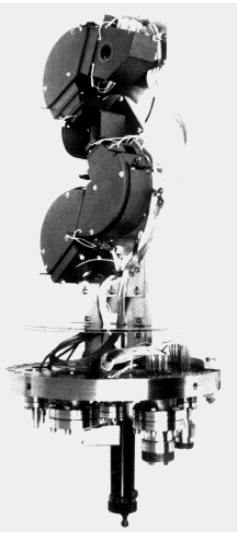


Abbildung 4.1: HREELS Spektrometer der Fa. Specs mit Doppelanalysator für den Einbau in eine UHV-Kammer

Atomlagen der Probe wechselwirken können, ist HREELS eine typische Oberflächen-Spektroskopie-Methode. Sie ist zur Analyse von Volumenproben nicht geeignet.

Die Auswertung von HREELS-Spektren vollzieht sich analog zur Auswertung von IR-Spektren mit der Ausnahme, dass hier keine Auswahlregeln mehr vorliegen. Wie in der Raman-Spektroskopie trägt man die Intensitäten über die Differenz zwischen gemessener Energie und Primärenergie des Elektronenstrahls auf.

Abbildung 4.2 zeigt als Beispiel ein HREELS-Spektrum für eine CO bedeckte Ni_3Al (111) Oberfläche. Man sieht den elastischen Streupeak (mit einem Energieverlust von 0) und verschiedene Schwingungsanregungen des CO-Moleküls auf dem Substrat.

4.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) handelt es sich um ein Elektronenspektroskopieverfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Beschiesst man eine Probe mit hochenergetischen (3-10 keV) Primärelektronen und untersucht das Energiespektrum der dadurch erzeugten Sekundärelektronen, so findet man ganz bestimmte elementspezifische Maxima im niederenergetischen Bereich (20-2000 eV), die Aufschluß über die chemischen Bindungsverhältnisse geben können. Durch die geringe Reichweite der Sekundärelektronen in der Probe (typisch 10 Å) ist die Methode sehr oberflächensensitiv.

4.2.1 Auger-Prozess

Abbildung 4.3 zeigt schematisch einen Auger-Prozess. Durch den Stoß mit einem Primärelektron wird ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt (hier: K-Schale), ein Elektron aus einer weiter außen gelegenen Schale (L_1) rückt nach, und die dabei freiwerdende Energie wird auf ein drittes Elektron übertragen ($L_{2,3}$). Dieses wird als Auger-Elektron bezeichnet und verläßt das Atom mit einer der Lage der Niveaus entsprechenden diskreten Energie. Je nach den beteiligten Schalen spricht man von einem KLL-, LMM-, MNN-, usw. Übergang.

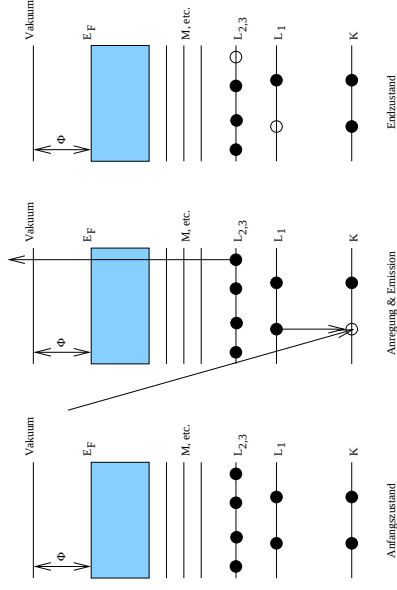


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines Auger-Prozesses

Für den Nachweis der Auger-Elektronen und die Messung ihrer kinetischen Energie kann man wieder eine Analysator/Detektor-Kombination wie beim HREELS verwenden. Da bei der AES in der Regel keine so hohe Energieauflösung benötigt wird, werden aber auch häufig andere Analysator-Bauformen eingesetzt.

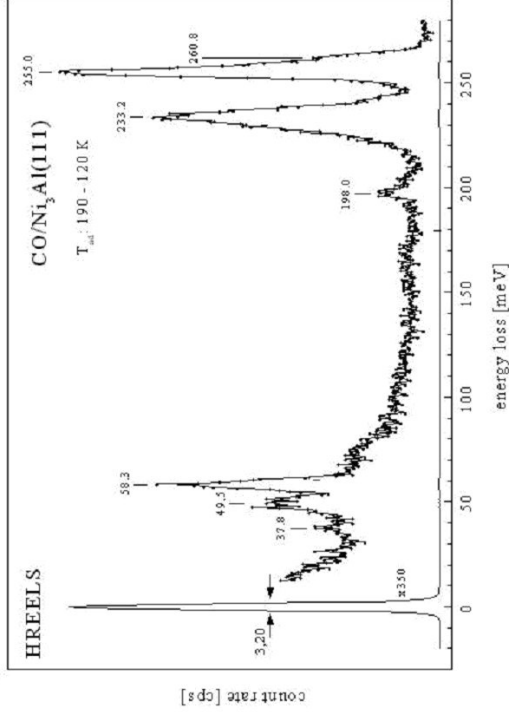


Abbildung 4.2: HREELS-Spektrum einer CO bedeckte Ni₃Al(111) Oberfläche; Quelle: J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, an Introduction, VCH, Weinheim, 1993

Ein besonderer Vorteil der AES liegt darin, dass sie sich (technisch) leicht mit anderen Analyseverfahren verbinden lässt, die ebenfalls einen Elektronenstrahl verwenden. Gängig ist zum Beispiel die Integration einer AES Einheit in ein Transmissionselektronenmikroskop, was gleichzeitig eine hohe Ortsauflösung der AES mit sich bringt (chemical mapping) oder die Kombination mit einem LEED-System (Low Energy Electron Diffraction — Elektronenbeugungsmethode zur Analyse der Oberflächenstruktur einer Probe, die aber hier nicht weiter behandelt werden soll).

Oft wird AES während des Abtragens einer Probe eingesetzt. Da die AES immer nur auf die obersten Atomlagen empfindlich ist, lässt sich damit ein chemisches Tiefenprofil der Probe gewinnen.

Kapitel 5

Spin-Resonanz-Spektroskopie

In diesem Abschnitt wollen wir die **Elektronenspinresonanz (ESR)** oder allgemeiner **electron paramagnetic resonance EPR** und die **Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance NMR)** und deren Verwendung als Spektroskopie-Methode kurz behandeln. (Speziell die NMR wird Ihnen sicherlich noch in Spezialvorlesungen begegnen.)

Obwohl beide Methoden unterschiedliche Anwendungsbereiche haben, sind die zugrundeliegenden physikalischen Effekte sehr ähnlich und können deshalb hier gemeinsam behandelt werden.

Wir haben den Elektronenspin S bereits in Abschnitt 2.5 ausführlich behandelt und gesehen, dass er als (eine Art) Drehimpuls beschrieben werden kann und für sein Betragsgesetz S^2 und eine ausgezeichnete Komponente, z.B. die z -Komponente S_z , die Quantisierungsbedingungen

$$S^2 = \hbar^2 l(l+1) \tag{5.1}$$

$$S_z = \hbar m \text{ mit } m = \pm 1/2, l = 1/2 \tag{5.2}$$

gelten. Atomkerne besitzen ebenfalls einen Spin, der sich durch Vektoraddition aus den Spins der einzelnen Kernbausteine (Protonen und Neutronen) ergibt. Die Kernspinquantenzahlen lassen sich daher nicht allgemein vorhersagen. Man kann aber einige Regeln angeben:

1. Kerne mit gerader Anzahl von Protonen und Neutronen, z.B. ^{12}C oder ^{16}O , haben die Kernspinquantenzahl Null.
2. Kerne mit gerader Anzahl von Protonen und ungerader Anzahl von Neutronen, z.B. einzelne Neutronen n , ^1H , ^{13}C , ^{15}N oder ^{31}P , haben die Kernspinquantenzahl $1/2$.

3. Kerne mit ungerader Anzahl von Protonen und Neutronen, z.B. ^2H , ^{14}C oder ^{14}N , besitzen einen ganzzahligen Kernspin.

Am Beispiel des Elektrons haben wir ebenfalls gesehen, dass ein Drehimpuls mit einem magnetischen Moment verknüpft ist. Für das klassische Beispiel einer Punktmasse m mit einer Ladung q , die sich auf einer Kreisbahn mit Radius r mit Bahndrehimpuls $\vec{L} = m\vec{v} \times \vec{r}$ bewegt, folgt

$$\vec{m} = \frac{qv}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{q\vec{L}}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (5.3)$$

Entsprechend erhält man für ein Teilchen mit gequanteltem Drehimpuls $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, Masse $m = m_e$ und Elementarladung $q = e$ den Ausdruck

$$|\vec{m}| = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \equiv \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (5.4)$$

bzw. für die z -Komponente

$$m_z = \mu_B m \quad (5.5)$$

mit dem sogenannten Bohrschen Magneton $\mu_B = 9.2742 \cdot 10^{-24}$ Am.

(ACHTUNG! Magnetisches Moment $\vec{m}$, Masse m , m_e und magnetische Quantenzahl m nicht durcheinanderwerfen!)

Dieser Ausdruck gilt auch quantentheoretisch für Bahndrehimpulse. Für Spins findet man, dass das assoziierte magnetische Moment höher ist als klassisch erwartet. Man drückt dies durch die Einführung eines Vorfaktors g aus und erhält

$$|\vec{m}_{Spin}| = g\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (5.6)$$

bzw.

$$m_{z,Spin} = g\mu_B m \quad (5.7)$$

Der Faktor g heisst **Landé-Faktor** oder **gyromagnetisches Verhältnis** und hat für Elektronenspins den Wert $g \simeq 2$.

Für Atomkerne müssen wir das Bohrsche Magneton μ_B durch das Kernmagneton μ_N und das gyromagnetische Verhältnis g des Elektronenspins durch das gyromagnetische Verhältnis g_N des Kernspins des entsprechenden Atoms ersetzen. Man erhält damit

$$|\vec{m}_{Kernspin}| = g_N \mu_N \sqrt{l(l+1)} \quad (5.8)$$

Legen wir nun ein Magnetfeld $\vec{B}$ in z -Richtung an, wird die $(2l+1)$ -fache Entartung der Zustände bezüglich ihrer magnetischen Quantenzahl aufgehoben. Jeder Zustand verschiebt sich um die Energie

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B} = g_x \mu_x m B_z \quad (5.9)$$

Speziell für Elektronen (Kerne analog) gilt also mit $\mu_B < 0$

$$E_{m=+1/2} = \frac{1}{2} g \mu_B B = -9.285 \cdot 10^{-24} J T^{-1} \cdot B \quad (5.10)$$

$$E_{m=-1/2} = -\frac{1}{2} g \mu_B B = +9.285 \cdot 10^{-24} J T^{-1} \cdot B \quad (5.11)$$

Der Zustand mit $m = -1/2$ liegt also energetisch höher als der Zustand mit $m = +1/2$. Insgesamt spalten die Zustände als Funktion der Magnetfeldstärke um den Betrag

$$\Delta E = g \mu_B B = 18.57 \cdot 10^{-24} J T^{-1} \cdot B \quad (5.12)$$

auf. Im Gleichgewicht wird die Besetzung dieser beiden Zustände bei einer Temperatur T durch die Boltzmannverteilung beschrieben:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E/kT} \quad (5.13)$$

Wegen des geringen Energieabstandes sind die Besetzungen nur wenig unterschiedlich. Für Elektronen ergibt sich mit dem in der ESR gebräuchlichen Feld von $B = 0.3\text{T}$ bei $T = 300\text{K}$ etwa $N_-/N_+ = 0.99866$. In der NMR liegt dieser Wert trotz stärkerer Felder (typisch $B \geq 1.4\text{T}$) sogar noch näher bei 1. Dennoch resultiert aus der Ungleichbesetzung der Zustände mit Spin-up und Spin-down eine (detektierbare) makroskopische Magnetisierung $\vec{M}$.

Wie in der optischen Spektroskopie kann man durch ein resonantes elektromagnetisches Feld Übergänge zwischen diesen Zuständen anregen. Dabei gilt die Bedingung

$$\hbar\omega_{res} = \Delta E \Leftrightarrow \omega_{res} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B \quad (5.14)$$

Bei Durchstimmen der Frequenz (bei konstantem Magnetfeld oder des Magnetfelds bei konstanter Frequenz) lässt sich der Resonanzfall auf zwei Arten detektieren:

1. Der anregenden elektromagnetischen Welle wird Energie entzogen und bei einer *Transmissionsmessung* erhält man einen *Absorptionspeak*

2. Durch die Umverteilung der Besetzung kommt es zu einer Änderung der Magnetisierung in der Probe, die mit einer Empfängerspule gemessen wird.

Erstere Methode findet normalerweise bei der ESR Verwendung, zweitere bei der NMR. Die Resonanzfrequenzen liegen im Bereich einiger Megahertz bis Gigahertz. Abbildung 5.1 zeigt schematisch einen typischen Spin-Resonanz Aufbau.

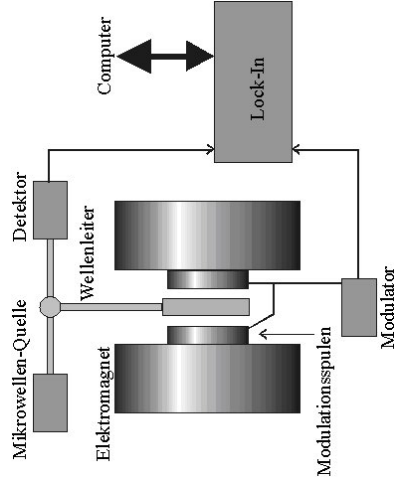


Abbildung 5.1: Schema eines ESR Spektrometers

Die Probe befindet sich in einem magnetischen Feld, das von einem Elektromagneten erzeugt wird. Dieses Feld wird von einem zweiten Elektromagneten zeitlich periodisch moduliert. Gleichzeitig wird die Probe mit Mikrowellen einer festen Frequenz bestrahlt. Die reflektierte Mikrowellenintensität wird von einem Detektor gemessen. Erreicht die Stärke des Magnetfeldes die Resonanzposition bricht diese reflektierte Intensität ein, weil nun Strahlung in der Probe absorbiert wird.

Die energetische Aufspaltung der Spinzustände als Funktion des Magnetfeldes ist in der Form, in der wie sie bisher betrachtet haben, für alle Elemente gleich. (Das gilt nur für die ESR – bei der NMR gehen ja die Kernmassen explizit ein!) Damit wäre die ESR als spektroskopische Methode eigentlich sinnlos. Allerdings wird das lokale Magnetfeld am Ort eines Atoms, das zu dieser Aufspaltung führt, vom aussen angelegten Feld abweichen. Diese Abweichung wird durch die magnetische Suszeptibilität der Umgebung dieses Atoms bestimmt. Damit wird die Methode sehr spezifisch. Selbst unterschiedliche chemische Bindungen eines Atoms führen zu einer Änderung der magnetischen Suszeptibilität, welche in einer Änderung der Resonanzbedingung resultieren (**chemical shift**), die messtechnisch noch zu erfassen sind. Damit kommt der ESR und besonders der NMR eine enorme Bedeutung bei der Strukturanalyse chemischer Verbindungen zu.

Abbildung 5.2 zeigt jeweils ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR Spektrum von Essigsäure, auf denen die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die H - (C -) Atome in den CH_3 und COOH Gruppen deutlich zu erkennen sind.

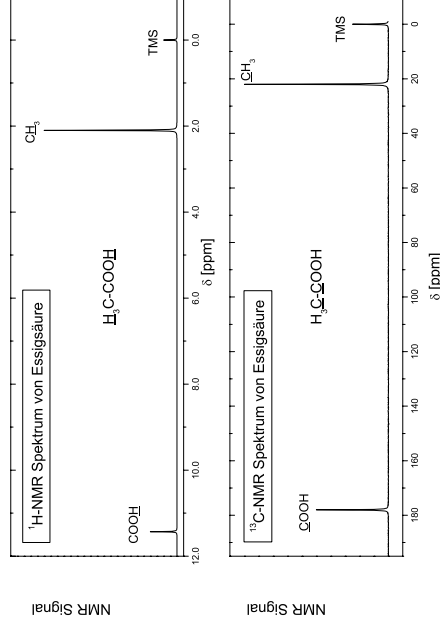


Abbildung 5.2: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Essigsäure

Aus NMR-Spektren, speziell deren Feinstruktur, lässt sich noch eine ganze Reihe weiterer Informationen ziehen. (Mehr dazu in Spezialvorlesungen!)

Kapitel 6

Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

Die Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf der Emission von Elektronen (Photoelektronen) nach der Bestrahlung mit monochromatischem Licht, also auf dem äußeren Photoeffekt. Um ein Elektron aus einem Atom (Molekül, Festkörper) herauszulösen, muss das auftreffende Photon mindestens eine Energie $\hbar\omega$ besitzen, die der Summe aus Bindungsenergie E_B dieses Elektrons und der Austrittsarbeit ϕ entspricht. Eventuell überschüssige Energie wird dem Photoelektron als kinetische Energie E_{kin} mitgegeben:

$$\hbar\omega = \phi + E_B + E_{kin} \quad (6.1)$$

In der Photoelektronenspektroskopie wird die kinetische Energie der Photoelektronen vermessen und mit Hilfe von Gleichung 6.1 auf die Bindungsenergie der Elektronen in der Probe zurückgerechnet. Welche Elektronen ausgelöst werden hängt von der Energie der Lichtquanten ab. Mit hochenergetischen Photonen wird man alle Elektronen einschließlich energetisch tiefliegender Rumpfelektronen anregen, während man mit Photonen niedrigerer Energie nur Valenzelektronen untersuchen kann. Bezüglich der Photonenenergie unterteilt man die Photoelektronenspektroskopie in die

- Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)
Anregung mit UV-Licht $\Rightarrow$ Untersuchung von Valenzelektronen
- Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
Anregung mit Röntgenlicht $\Rightarrow$ Untersuchung von Rumpfelektronen Die XPS wird (besonders in der chemischen) Literatur auch oft als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet.

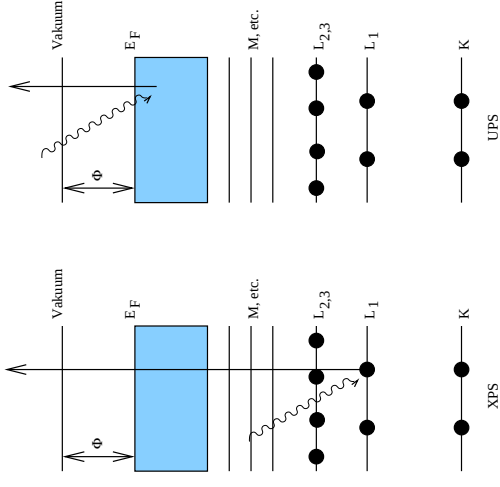


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des XPS-/UPS-Prozesses

Die beiden Varianten sind in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Um detektiert werden zu können, müssen die aus einem Atom herausgelösten Elektronen die Probe verlassen können. Da freie Elektronen in einem Festkörper abhängig von ihrer Energie nur eine mittlere freie Weglänge von einigen Angstrom besitzen, kann dies nur Elektronen aus den obersten Atomlagen gelingen. Die (Festkörper-) Photoelektronenspektroskopie ist demnach eine Oberflächen-Analysemethode, die sich nicht zur Untersuchung von Volumeneigenschaften eignet.

6.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

6.1.1 Experimenteller Aufbau eines Röntgen-Photoelektron-Spektrometers

Die beiden wichtigsten Komponenten eines XP-Spektrometers sind die Röntgenquelle zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen und der Analysator/Detektor zur Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen.

Röntgenquelle

In der XPS gebräuchliche Labor-Röntgenquellen bestehen aus einer Kathode (Filament), die beim Erhitzen Elektronen thermisch emittiert, und einer Anode, auf die diese Elektronen durch ein hohes elektrisches Feld (typischerweise 15–100 kV/cm) hin beschleunigt werden. An der Metallanode führen zwei Prozesse zur Entstehung von Röntgenstrahlung:

1. Durch Abbremsen der hochenergetischen Elektronen wird der Verlust an kinetischer Energie als Röntgenstrahlung ausgesendet. Diese Strahlung wird **Röntgenbremsstrahlung** genannt und ist wegen ihres kontinuierlichen Spektrums nicht erwünscht. Sie wird üblicherweise durch einen Filter (z.B. ein dünnes Aluminium- oder Berylliumfenster vor der Anode) abgeschwächt oder in einem nachgeschalteten Röntgenmonochromator abgetrennt.
2. Die Anodenatome werden durch die auftreffenden Elektronen stossionisiert. Bei der Relaxation energetisch höherliegender Elektronen in die Vakuenzen entstehen für das jeweilige Anodenmaterial **charakteristische Röntgenlinien**, die dem Bremsspektrum überlagert sind. Diese Röntgenstrahlung wird als Anregungsquelle für XPS verwendet. Die entsprechenden Linien werden nach der Schale, in die das Elektron fällt (K, L, M, etc.) und der Ordnung des Übergangs ($L \Rightarrow K: \alpha, M \Rightarrow K: \beta, M \Rightarrow L: \alpha, \text{etc.}$) klassifiziert.

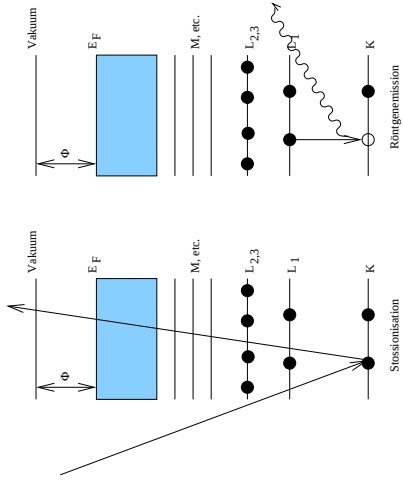


Abbildung 6.2: Stossionisation und Emission eines $K\alpha$ -Röntgenquants

Das Spektrum einer Röntgenquelle setzt sich aus beiden Anteilen zusammen und hat qualitativ den in Abbildung 6.3 gezeigten Verlauf.

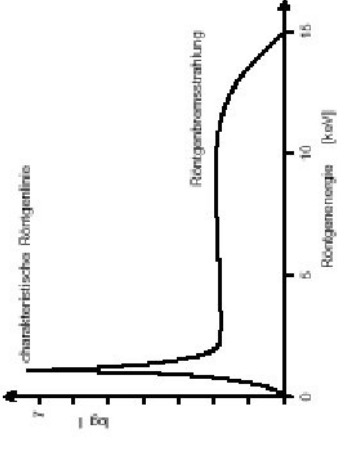


Abbildung 6.3: Röntgenspektrum nach Beschuss mit Elektronen mit $E_{\text{Prim}} = 15 \text{ keV}$

In vielen Röntgenquellen stehen mehrere Anoden aus verschiedenen Materialien zur Verfügung. Weitverbreitet sind Aluminium und Magnesium. Verwendet werden aber auch Zirkon, Silicium oder Titan. Damit sind verschiedene Anregungsenergien einstellbar, was aus unterschiedlichen Gründen sinnvoll sein kann. So kann z.B. durch Wechsel der Anregungsenergie zwischen XPS-Signalen und Auger-Signalen, die als Störprozess auftreten, unterschieden werden. Ausserdem sind mit unterschiedlichen Energien unterschiedliche Auflösungen oder Informationstiefen möglich.

Röntgen-Monochromator

Die Frequenzverteilung der anregenden Röntgenstrahlung findet sich direkt in der Verteilung der kinetischen Energien der Photoelektronen wieder:

$$(\hbar\omega \pm \Delta\hbar\omega) = \Phi + E_B + (E_{kin} \pm \Delta E_{kin}) \quad (6.2)$$

Um diese Energieverteilung möglichst schmal zu halten (= hohe Energieauflösung), sollte die Röntgenstrahlung möglichst monochromatisch sein. Die Monochromasie wird aber durch das kontinuierliche Bremsstrahlungsspektrum und die natürliche Breite der charakteristischen Röntgenlinien begrenzt. Zudem können Satelliten-Linien auftreten, die von der Emission aus mehrfach ionisierten Anodenatomen stammen. Während es für viele Anwendungen schon ausreicht, die Bremsstrahlung durch geeignete Filter abzuschwächen, ist für die Unterdrückung von Satelliten oder für sehr hochauflösende Messungen oft der Einsatz eines zusätzlichen Röntgenmonochromators erforderlich.

Da der Brechungsindex fast aller Materie im Röntgenbereich sehr nahe bei 1 liegt, lassen sich abbildende Optiken (Linsen, Spiegel) nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand realisieren. Wegen der extrem kurzen Wellenlänge von Röntgenstrahlung lassen sich zudem keine (herkömmlichen) Beugungsgitter mehr einsetzen. (Der Spaltabstand muss ja in der Größenordnung der Wellenlänge liegen — Für Röntgenwellenlängen lässt sich ein Beugungsgitter daher mechanisch nicht mehr fertigen.)

Als Monochromatoren für Röntgenstrahlung werden daher sogenannte **Bragg-Reflektoren** eingesetzt. Als periodische Beugungsstruktur dient hier das Festkörpergitter eines Einkristalls, z.B. Quarz. Dieses Einkristallgitter hat auf Röntgenlicht die gleiche Wirkung wie ein Streifengitter auf sichtbares (IR, UV) Licht. Da es sich um ein dreidimensionales Gitter handelt, findet allerdings auch die Beugung in drei Dimensionen statt.

Neben der Unterdrückung von Satelliten kann mit Hilfe eines solchen Monochromators auch die natürliche Linienbreite der charakteristischen Röntgenstrahlung (bei Mg-K α etwa 1eV) reduziert werden (bis auf ≥ 0.2 eV), wodurch eine deutlich höhere Energieauflösung erreichbar ist.

Energie-Analysatoren

Zur Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen verwendet man Energie-Analysatoren. Das sind Anordnungen, die nur Elektronen mit einer bestimmten Geschwindigkeit (= kinetischer Energie) passieren lassen. Typische Ausführungen sind

- Gegenfeld-Analysatoren (RFA, Retarding Field Analyzer)
- Deflektions-Analysatoren

Bei Gegenfeld-Analysatoren legt man ein elektrisches Feld E in Flugrichtung der Elektronen an. Die Elektronen werden dadurch abgebremst und verlieren einen Betrag eE ihrer kinetischen Energie. Es gelangen also nur Elektronen zum Detektor, deren kinetische Energie E_{kin} grösser ist als eE und man erhält mit einer Energieverteilung $N_e(E)$ der Elektronen ein Messsignal

$$I = \int_{eE}^{E_{max}} N_e(E) dE \quad (6.3)$$

aus dem sich die gesuchte Energieverteilung durch Differentiation gewinnen lässt. Gebräuchlicher sind in der PES Deflektions-Analysatoren. Einen Typ von Deflektions-Analysator haben wir schon bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) in Abschnitt 4.2 kennengelernt. Übliche Bauformen sind der

- Parallelplatten-Analysator
- Zylinder-Analysator
- Halbkugelanalysator

All diese Detektorarten selektieren Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie dadurch, dass sie diese durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf eine gekrümmte Flugbahn bringen. Dabei können nur Elektronen, bei denen die Zentrifugalkraft gerade durch die Kraftwirkung des Feldes kompensiert wird, diese Bahn vollständig durchlaufen und am Ende des Analysators zum Detektor gelangen.



Abbildung 6.4: Zylindrischer Parallelplattenanalysator (Fa. Omicron)

Elektronen-Detektoren

Als Detektoren für Elektronen können bei hohen Elektronenflüssen (etwa bei Gebrauch von RFAs) einfache Elektrometer eingesetzt werden. Normalerweise benutzt man in der XPS (und auch in der UPS) aber **Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)**. Diese arbeiten nach dem selben Prinzip wie die in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Photoelektronenmultiplier in der optischen Spektroskopie; nur dass die Erzeugung eines Primärelektrons an einer Photokathode hier entfällt, da ja Elektronen direkt nachgewiesen werden sollen.

6.1.2 XPS Spektren

Die Auswertung von XPS-Spektren erfolgt nach Gleichung 6.1

$$E_B = \hbar\omega - \Phi - E_{kin}$$

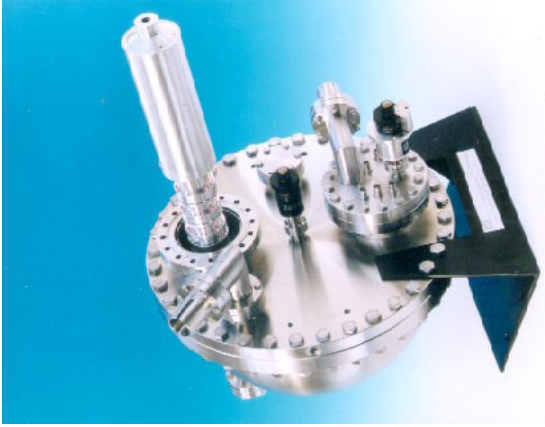


Abbildung 6.5: Hemisphärischer Analysator (Fa. Omicron)

Die Bindungsenergie ergibt sich also bei Kenntnis der Austrittsarbeit Φ und der Anregungsenergie $\hbar\omega$ direkt aus der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen, wie es Abbildung 6.6 schematisch dargestellt ist. Die Auswahlregeln für die Photoionisation sind trivial: Alle Ionisationen sind erlaubt! Eine Ausnahme gibt es nur für Atome in der Gasphase: Hier muss für den Ionisationsprozess $M + \hbar\omega \Rightarrow M^+ + e$ die Dipolauswahlregel für den Bahndrehimpuls $\Delta l = \pm 1$ erfüllt sein.

Durch die permanente Entfernung von Elektronen baut sich in der Probe allmählich eine positive Ladung auf. Dieser Aufladungseffekt verfälscht die Messergebnisse, weil die Photoelektronen im Feld der zurückbleibenden, positiv geladenen Probe, abgebremst werden, bzw. weil im Verlauf einer Messung mehr und mehr Mehrfach-Ionisationen auftreten werden. Um Aufladungseffekte zu verhindern, kann man entweder die Probe stetig erneuern (nur bei gasförmigen Proben) oder sorgt für ein kontinuierliches Nachliefern von Elektronen, indem man die (fe-sige) Probe während der Messung erdet. Letzteres beschränkt die untersuchbaren Proben allerdings auf solche, die ein Mindestmass an elektrischer Leitfähigkeit besitzen.

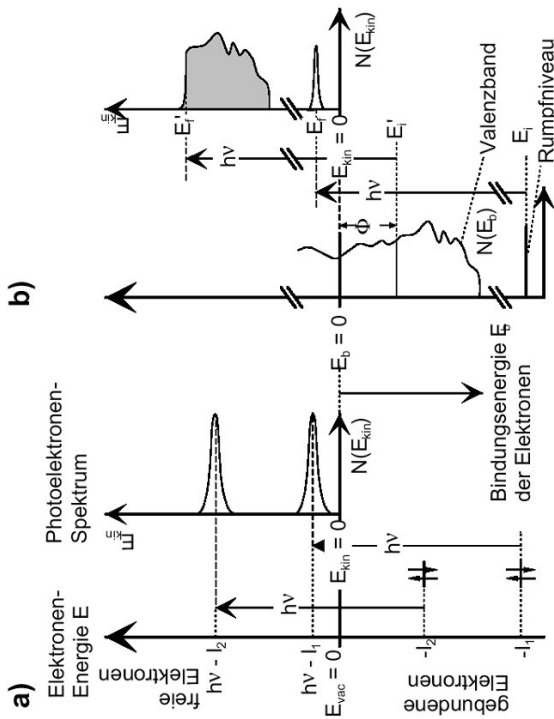


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der idealisierten Photoemission a) eines Atoms bzw. Moleküls und b) eines Festkörpers

Die Gleichung $E_B = \hbar\omega - \Phi - E_{kin}$ gilt strenggenommen nur im Rahmen des Schalenmodells des Atombaus, wenn man annimmt, dass durch die Emission eines Elektrons die sonstige elektronische Struktur der Probe unverändert bleibt (**Koopman-Theorem**). Wenn wir unsere detailliertere quantentheoretische Beschreibung anwenden, ist sie nur noch näherungsweise gültig. Wenn in einem Prozess $M \Rightarrow M^+ + e$ ein Elektron entfernt wird, werden sich die elektronischen Zustände von M^+ von denen in M unterscheiden. Die Energiedifferenz geht in die Energiebilanz ein (Reorganisationsenergie) und verfälscht die gemessenen Bindungsenergien.

Wie bei der Spinresonanz-Spektroskopie macht man sich auch bei der Röntgen-photoelektronenspektroskopie den Umstand zunutze, dass die elektronischen Niveaus bei Atomen in unterschiedlichen chemischen Bindungsverhältnissen leicht voneinander abweichen. Die resultierende Verschiebung der Bindungsenergien (**chemical shift**) ist ein wichtiges Merkmal von XPS-Spektren, die der Methode auch den alternativen Namen ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) gegeben hat.

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen als Beispiele ein Übersichtsspektrum einer reinen Silber-Oberfläche und ein Spektrum von Trifluoressigsäureethylester, in dem die chemische Verschiebung der C-1s-Niveaus infolge der unterschiedlichen chemischen Bindung der Kohlenstoffatome sichtbar sind.

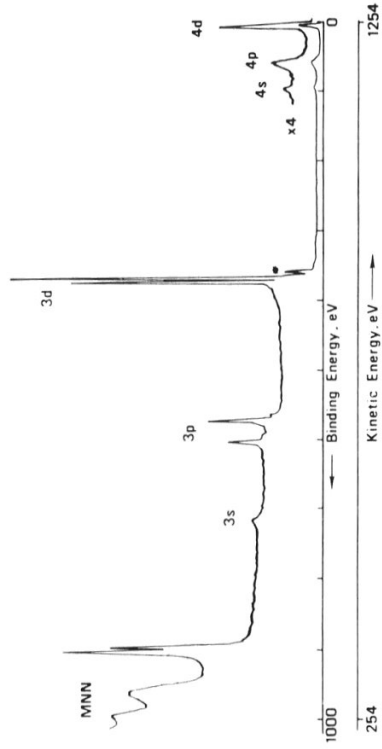


Abbildung 6.7: XPS-Spektrum einer reinen Silberoberfläche. Der Untergrund wird durch Elektronen verursacht, die beim Austritt aus der Probe (mehrfach) inelastisch gestreut wurden und dabei undefiniert Energie verloren haben. Im linken Teil des Spektrums ist eine Signatur erkennbar, die von (MNN-) Angeregten Elektronen stammt.

XPS Spektren können neben der bisher vorgestellten qualitativen Analyse, die sich ausschließlich um Peakpositionen kümmert, auch einer quantitativen Auswertung (Peakformen, -flächen) unterzogen werden. Eine solche quantitative Auswertung ist aber im Einzelfall sehr kompliziert und würde den Rahmen dieser Vorlesung sprengen.

6.2 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Das meiste von dem zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie gesagten trifft auch auf die Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) zu. Die beiden Methoden unterscheiden sich durch die Energie des ausregenden Lichtes. UV Licht besitzt nicht genügend Energie, um energetisch tiefliegende Elektronen aus der Probe zu lösen. Es können daher nur schwach gebundene elektronische Zustände

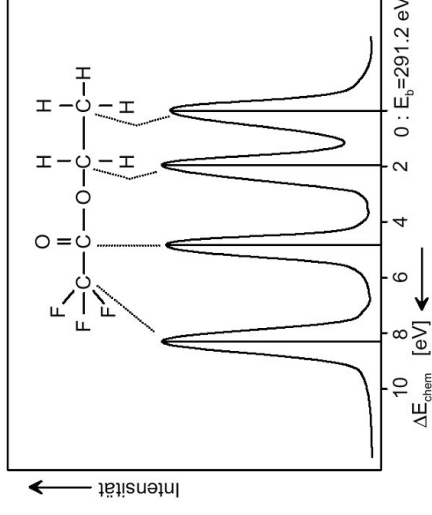


Abbildung 6.8: Chemische Verschiebung der Kohlenstoff 1s-Rumpfniveaus der verschiedenen Kohlenstoffatome im Trifluoressigsäureethylester. Die chemische Verschiebung wurde auf die Bindungsenergie von Kohlenstoff in einer kovalenten C-H- Umgebung bezogen. Eine erhöhte Bindungsenergie tritt dadurch auf, dass elektroneigere Nachbaratome Elektronen partiell vom Kohlenstoff abziehen und bei der Photoemission diese Partialladung zusätzlich aufgebracht werden muss.

(Valenzzustände) untersucht werden, diese dafür aber mit einer deutlich höheren Auflösung als es beim XPS der Fall ist.

Experimentell besteht der wichtigste Unterschied darin, dass anstelle einer Röntgenquelle eine UV-Quelle verwendet wird. Analysator und Detektor sind identisch und in der Praxis wird auch häufig derselbe Aufbau sowohl für XPS- als auch für UPS-Messungen eingesetzt.

6.2.1 UV-Quelle Laborquellen

Als UV-Quellen werden im Laborbereich fast ausschließlich Gasentladungslampen eingesetzt. Meist handelt es sich bei dem Gas um Helium, bisweilen werden aber auch andere Edelgase eingesetzt. Die (für die UPS) wichtigsten Spektrallinien sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Der Aufbau einer solchen Lampe ist in Abbildung 6.9 skizziert. Ein Edelgas strömt

Quelle	Energie [eV]	Relative Intensität	Typische Intensität [Photonen/s]
He I	21.22	100	$1 \cdot 10^{12}$
He II	40.82	20	$2 \cdot 10^{11}$
	48.38	2	
Ne I	16.85 und 16.67	100	$8 \cdot 10^{11}$
Ne II	26.9	20	
	27.8	10	
	30.5	3	
Ar I	11.83	100	$6 \cdot 10^{11}$
	11.62	80	
Ar II	13.48	16	
	13.30	10	

Tabelle 6.1: Gebräuchliche Spektrallinien für die UPS (Intensitäten abhängig von Bauform und Betriebsbedingungen)

durch eine (wassergekühlte) Quarzkapillare, über der ein starkes elektrisches Feld angelegt ist. Durch das Feld werden die Gasatome angeregt, die bei der Relaxation ihre charakteristische UV-Strahlung aussenden. Dieses UV-Licht wird durch eine weitere Kapillare aus Edelstahl auf die Probe gelenkt. Da man zur Durchführung der UPS (wie für alle Elektronen-Spektroskopieverfahren) Ultrahochvakuumbedingungen benötigt, muss zusätzlich einiger Aufwand getrieben werden, um das einströmende Edelgas wieder abzupumpen, bevor es in die Vakuumkammer gelangen kann. Dazu dienen die diversen Anschlüsse für Vakuumpumpen. (Dadurch fällt eine UPS-Spektral-Lampe etwas klobiger aus als die Spektrallampen, die sie aus den Praktika kennen.)

Synchrotron-Quellen

Sowohl für XPS als auch für UPS-Untersuchungen kommen nicht nur die vorgestellten Labor-Lichtquellen zur Anwendung, sondern zunehmend auch Strahlung, die an **Synchrotron-Ringen** produziert wird. Diese Synchrotron-Strahlung kommt dadurch zustande, dass man an einem Teilchenbeschleuniger einen hochenergetischen Elektronenstrahl oszillieren lässt. Ähnlich wie die Bremsstrahlung einer Labor-Röntgenquelle führt diese beschleunigte Bewegung (bei der Bremsstrahlung ist es die Abbremsung der Elektronen = negative Beschleunigung) zur Emission elektromagnetischer Strahlung. Aus dem kontinuierlichen Spektrum dieser Strahlung lässt sich mit Monochromatoren die gewünschte Energie herausfiltern. Beispieldaten für eine Synchrotronquelle sind am Beispiel des BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung) in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

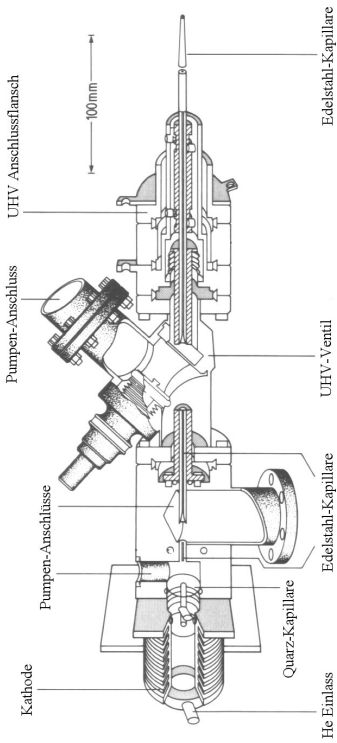


Abbildung 6.9: Aufbauskizze einer Helium-Entladungslampe für die UPS-Spektroskopie

Spektralbereich	6 eV bis ± 15000 eV
Pulsdauer	16 ps
Strahlweite	horizontal vertikal
Strahldivergenz	horizontal vertikal
	15 mm 17 mrad 4 mrad

Tabelle 6.2: Leistungswerte einer Synchrotron-Quelle

Natürlich lässt sich das Synchrotronlicht nicht nur für XPS- und UPS-Untersuchungen mitzen, sondern auch noch für eine ganze Reihe anderer Messverfahren, die in irgendeiner Form elektromagnetische Strahlung im entsprechenden Energiebereich verwenden.

6.2.2 UPS-Spektren

Auch der Informationsgehalt von UPS-Spektren ähnelt sehr dem von XPS-Spektren mit dem bereits mehrfach genannten Unterschied, dass mit UPS nur die Valenzelektronenstruktur untersucht werden kann. Die Energieauflösung von UPS Spektren ist hoch genug, um auch die Schwingungsfinestruktur der Energiezustände detektieren zu können, bei genügend grosser Rotationskonstante unter Umständen sogar die Rotationsfeinstruktur. Als Beispiel ist in Abbildung 6.10 das He-I Gasphasen UPS Spektrum von CO und dessen Interpretation anhand seines Molekülorbital-Schemas gezeigt.

6.3 Resonante Multiphoton-Ionisation (REMPI: Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation)

Ein Sonderfall der Photoelektronen-Spektroskopie ist das **REMPI-Verfahren** (Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation). Dabei wird ein Molekül oder Atom durch schrittweise resonante Anregung über stabile Zwischenniveaus ionisiert. Da sich jede Spezies über einzigartige Energieniveaus auszeichnet, ist so eine höchst selektive Anregung mit relativ niederenergetischen Photonen möglich. Man charakterisiert einen REMPI-Prozess nach der Anzahl von internen Zuständen und der Anzahl von Photonen, die benötigt werden, um diesen Zustand zu erreichen. Dies ist in Abbildung 6.11 schematisch am Beispiel eines $1+1$, eines $1+1+1$, eines $2+1$ und eines $3+1$ Prozesses gezeigt.

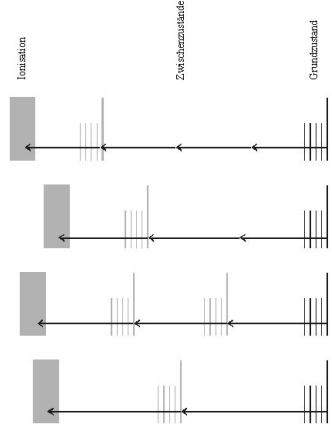


Abbildung 6.11: Klassifikation von REMPI Prozessen

Abbildung 6.12 zeigt schematisch einen Versuchsaufbau zur REMPI Spektroskopie einer Photodesorption: Die desorbierten Moleküle werden mit Laserlicht verschiedener Frequenzen (Energien) bestrahlt. Dabei werden sie in mehreren Schritten ionisiert und die Ionen nachgewiesen. Beim vorliegenden Aufbau dient dazu ein ortsauflösender Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (Mikro-Channelpipes). Die Sekundärelektronen erzeugen einen Lichtblitz auf einem Phosphorschirm, der mit einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Ein Ionen-Reflektor (Repeller) sorgt dafür, dass auch Ionen, die zu der dem Detektor abgewandten Seite emittiert werden, zu diesem gelangen. Vor dem Auftreffen auf dem Detektor durchfliegen die Ionen eine Drift-Röhre, so dass durch Messung der Zeitdifferenz zwischen den anregenden Laserpulsen und dem Messsignal gleichzeitig die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen bestimmt werden kann. Damit sind in einer REMPI-Messung

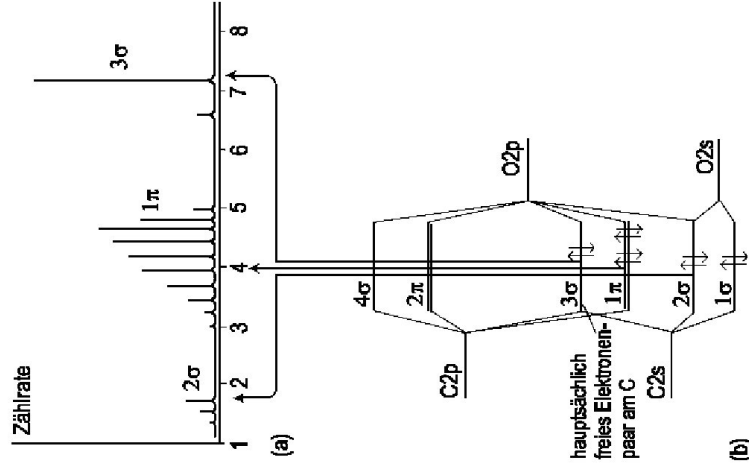


Abbildung 6.10: Das UPS-Spektrum (a) von Kohlenmonoxid und seine Interpretation anhand des MO-Energielevel-Diagramms (b). Wenn das Elektron aus dem bindenden $2p\pi$ -Orbital entfernt wird, tritt eine deutliche Schwingungsstruktur der Bande auf. Das $2p\sigma$ -Orbital ist weitgehend ein nichtbindendes Orbital am Kohlenstoff. Die Entfernung eines Elektrons aus diesem Orbital hat kaum einen Einfluß auf das molekulare Kraftfeld und führt daher nur zu einer wenig ausgeprägten Schwingungsstruktur.

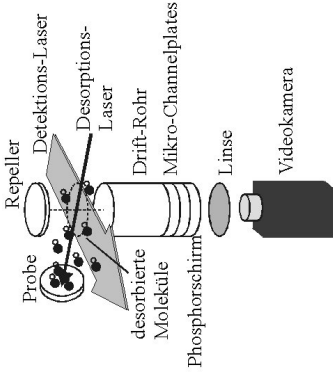


Abbildung 6.12: Prinzipielle REMPI-Versuchsanordnung

prinzipiell alle Freiheitsgrade (Translation, Schwingung und Rotation) zugänglich.

Abbildung 6.13 zeigt ein mittels REMPI-Technik aufgenommenes Spektrum eines $^1\Sigma^+ \Rightarrow ^1\Sigma^+$ Übergangs von CO, das von einer Cr_2O_3 (111)-Oberfläche desorbiert wurde.

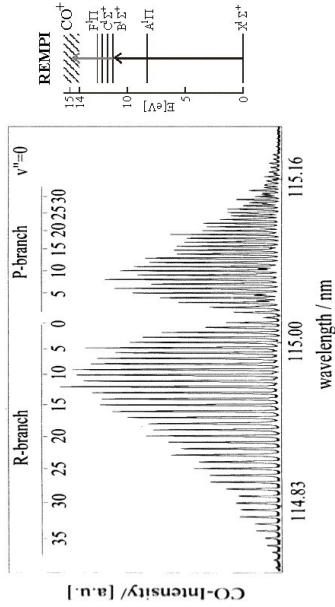


Abbildung 6.13: Rotationsaufgelöstes-REMPI Spektrum von desorbierenden CO-Molekülen für eine Geschwindigkeit von 1330 m/s

Durch Variation der Zeitverzögerung zwischen Anregung und Detektion kann zudem die kinetische Energie (= Geschwindigkeit) der detektierten Ionen bestimmt werden. Das vorliegende Spektrum wurde nach einer Verzögerungszeit aufgenommen-

men, die einer Geschwindigkeit von 1330 m/s entspricht.

6.4 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Mit der Photoelektronen-Spektroskopie haben wir ein Verfahren kennengelernt, dass es erlaubt, die besetzten Zustände eines Systems zu analysieren. Es liefert jedoch keine Information über unbesetzte Zustände. Dies gelingt, indem man den Photoemissionsprozess umkehrt: Man beschleunigt Elektronen in einem elektrischen Feld auf eine definierte kinetische Energie $E_1 = eU$ und lässt sie auf eine Probe treffen, in der sie freie (elektronische) Zustände besetzen. Von da werden sie in andere, energetisch tiefer gelegene Zustände, z.B. mit der Energie E_2 , relaxieren und dabei Licht emittieren, dessen Energie $\hbar\omega$ mit einem optischen Spektrometer vermessen werden kann. Man misst also den Zustand eines zusätzlich in ein System eingebrachtes Elektron. Die Energie dieses Zustands ist gegeben durch die kinetische Energie des einfallenden Elektrons minus der Energie des detektierten Photons (beide bezogen auf die Fermi-Energie)

$$E_2 = E_1 - \hbar\omega = eU - \hbar\omega \quad (6.4)$$

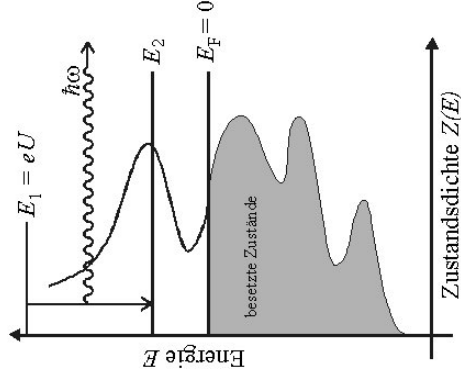


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung des inversen Photoemissionsprozesses

Experimentell kann man entweder bei festgehaltener kinetischer Energie der einfallenden Elektronen das Spektrum der emittierten Photonen vermessen oder die

Detektionsenergie der Photonen festhalten und die Energie der Elektronen variieren. In beiden Fällen liefert die gemessene Lichtintensität ein direktes Abbild der Zustandsdichte der unbesetzten Zustände.

ENDE

Tabellenverzeichnis

2.1	Formale Identität von Vektoren und Funktionen	17
2.2	Die Axiome der Quantentheorie	20
2.3	Addition von Bahndrehimpuls und Spin	42
2.4	Verteilung von zwei Elektronen auf einen p^2 -Zustand	45
2.5	Verteilung von zwei Elektronen auf einen d^2 -Zustand	45
2.6	Verteilung von drei Elektronen auf einen p^3 -Zustand	46
2.7	Elektronenkonfiguration der Elemente	48
3.1	Typische Kerndaten von Lichtquellen	68
3.2	Spektrallinien einiger Elemente	69
3.3	Trägheitsmomente verschiedener Molekülsymmetrien	90
3.4	Trägheitsmomente und Rotationskonstanten	91
3.5	Kraftkonstanten ausgewählter Moleküle	96
3.6	Schwingungsfrequenzen ausgewählter C-H Bindungen	102
6.1	Gebräuchliche Spektrallinien für die UPS	135
6.2	Leistungswerte einer Synchrotron-Quelle	136

Abbildungsverzeichnis

2.1 Spektrale Energiedichte eines schwarzen Strahlers	10
2.2 Geometrie des Compton Experimentes	13
2.3 Messungen von Compton zur Photon-Elektron-Streuung	13
2.4 Geometrie eines Doppelspalt	14
2.5 Intensitätsverteilung bei Beugung von Licht an einem Doppelspalt	15
2.6 Symmetrischer Potentialtopf	23
2.7 Wellenfunktionen eines Teilchens im Potentialkasten	26
2.8 Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators	29
2.9 Winkeldefinition im sphärischen Koordinatensystem	30
2.10 Darstellung der Kugelfunktionen Y_{lm}	33
2.11 Drehimpuls-Orientierungen	34
2.12 Radialanteile der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms	38
2.13 Spektralserien des Wasserstoffatoms	39
2.14 Zeeman-Effekt im Wasserstoffatom	40
2.15 Niveaueverschiebung im Mehrelektronen-Atom	44
2.16 Geometrie des H_2^+ -Ions	50
2.17 Matrixelemente und Potentialflächen des H_2^+ -Ions	52
2.18 Molekülorbital-Wellenfunktionen des Wasserstoff-Moleküliions . .	54
2.19 Bravais-Gitter	58
2.20 Ebenen in einem 2-dimensionalen Gitter	59
2.21 Potentialverlauf im eindimensionalen Gitter	60
2.22 Entstehung von Energiebändern	61
2.23 Aufspaltung der Energieparabel	63
2.24 Periodizität der Aufspaltung der Energieparabel	64
2.25 Reduzierte Bandstruktur	64

3.1 Elektromagnetisches Spektrum	66
3.2 Wechselwirkung von Licht mit einer Probe	67
3.3 Thermische Lichtquellen	68
3.4 Quecksilberdampfampe	69
3.5 Laserniveaus	70
3.6 Kommerzielle Laser	71
3.7 Prinzipieller Laseraufbau	72
3.8 Gesetz von Snellius	73
3.9 Dispersion am Prisma	73
3.10 Schematischer Aufbau eines Beugungsgitters	74
3.11 Schematischer Aufbau eines Photomultipliers	75
3.12 Technische Ausführung eines Photomultipliers	76
3.13 Silicium-Photodiode	76
3.14 Photiodien-Array (Chip)	77
3.15 CCD Chip (Kodak) 637x478 Pixel	78
3.16 Gitterspektrometer	79
3.17 Streumessungen	80
3.18 FTIR-Spektrometer	81
3.19 Monochromatisches Interferogramm	82
3.20 Polychromatisches Interferogramm	83
3.21 Lambert-Beer-Gesetz	84
3.22 Zustandsdichten und Besetzungsverteilungen	87
3.23 Definition des Trägheitsmoments	89
3.24 Rotationsterme des Kohlenmonoxids	93
3.25 Fern-Infrarot-Transmissionspektrums von Kohlenmonoxid	94
3.26 Morse-Potential	95
3.27 Rotations-Vibrations-Übergänge	99
3.28 IR-Absorptionsspektrum von Methan	100
3.29 IR-Absorptionsspektrum von Kohlenmonoxid	100
3.30 Schwingungsmoden	101
3.31 Raman-Prozess	103
3.32 Raman-Spektrum von atomarem Schwefel	104

3.33	Energetische Niveaus in einem Molekül	107
3.34	Elektronische Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip . . .	108
3.35	Schema eines pump-probe Experiments	111
3.36	Potentialflächen des ICN-Moleküls	112
3.37	Zeit aufgelöste Messung der Photodissoziation von ICN	113
4.1	HRELS Spektrometer	116
4.2	HRELS-Spektrum adsorbierten Kohlenmonoxids	117
4.3	Schematische Darstellung eines Auger-Prozesses	118
5.1	Schema eines ESR Spektrometers	123
5.2	^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Essigsäure	124
6.1	Schematische Darstellung des XPS-/UPS-Prozesses	126
6.2	Stossionisation und Emission eines $\text{K}\alpha$ -Röntgenquants	127
6.3	Röntgenspektrum	128
6.4	Zylindrischer Analysator	130
6.5	Halbkugelanalysator	131
6.6	Photoemission	132
6.7	XPS-Spektrum von Silber	133
6.8	XPS-Spektrum von Trifluoressigsäureethylester	134
6.9	Helium-UPS-Lampe	136
6.10	UPS-Spektrum von Kohlenmonoxid	137
6.11	Klassifikation von REMPI Prozessen	138
6.12	Prinzipielle REMPI-Versuchsanordnung	139
6.13	REMPI-Spektrum von Kohlenmonoxid	139
6.14	Inverser Photoemissionsprozess	140