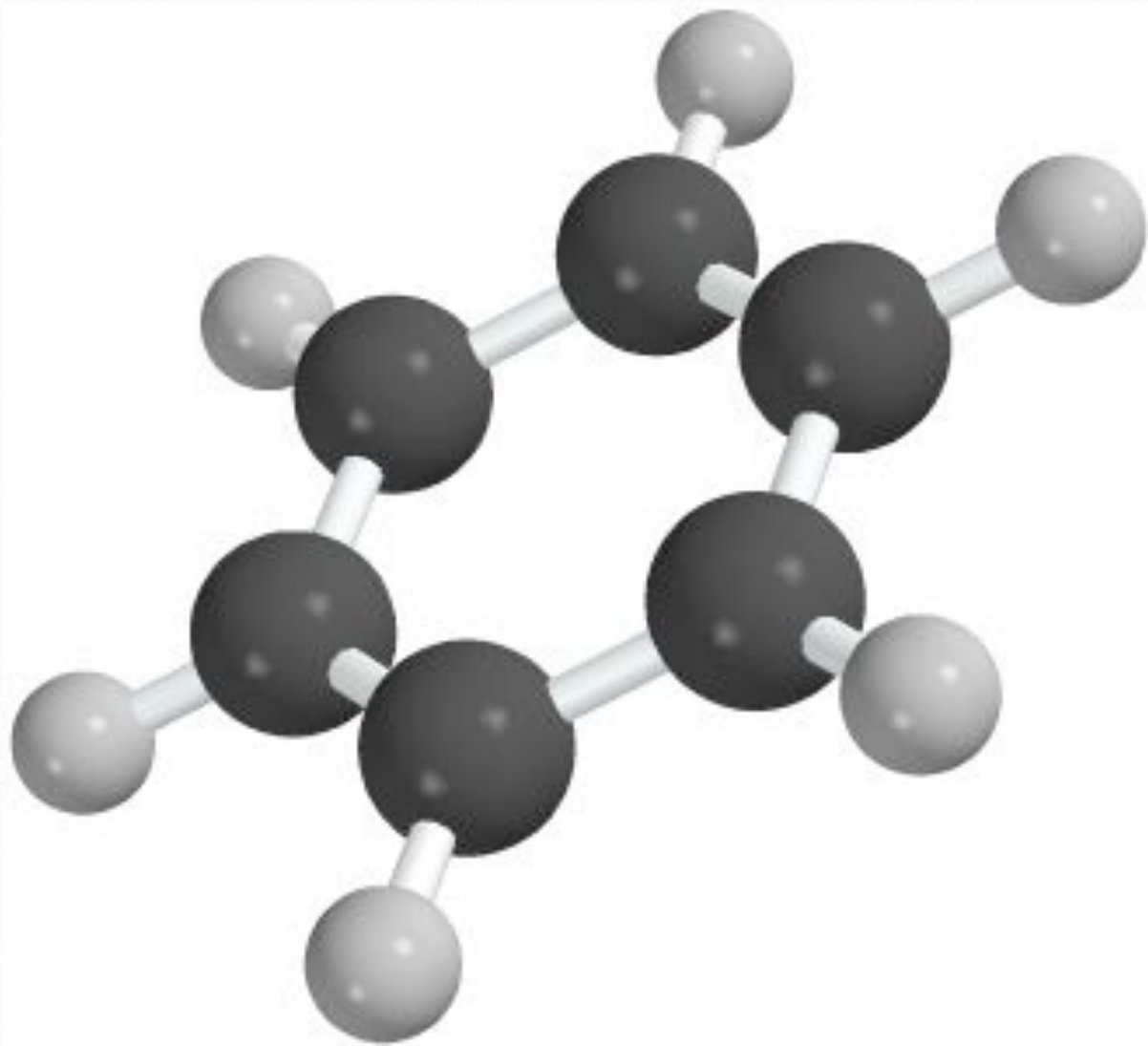


Frank Cichos

Molekülphysik & Kernphysik



Einführung

Willkommen zum Skript der Vorlesung Experimentalphysik IV aus dem Sommersemester im Studiengang Bachelor/Physik 2015. Die Vorlesung soll einen Überblick über die Molekülphysik und Kernphysik geben. Als zusätzlicher Teil wurde die Spezielle Relativitätstheorie in das Programm mit aufgenommen, die allerdings nicht zum Modul selbst gehört und bisher auch in diesem Skript nicht hinzugefügt wurde.

Das Skript basiert auf folgenden Büchern:

- Demtröder, Experimentalphysik 4
- Demtröder, Experimentalphysik 3
- Haken Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie

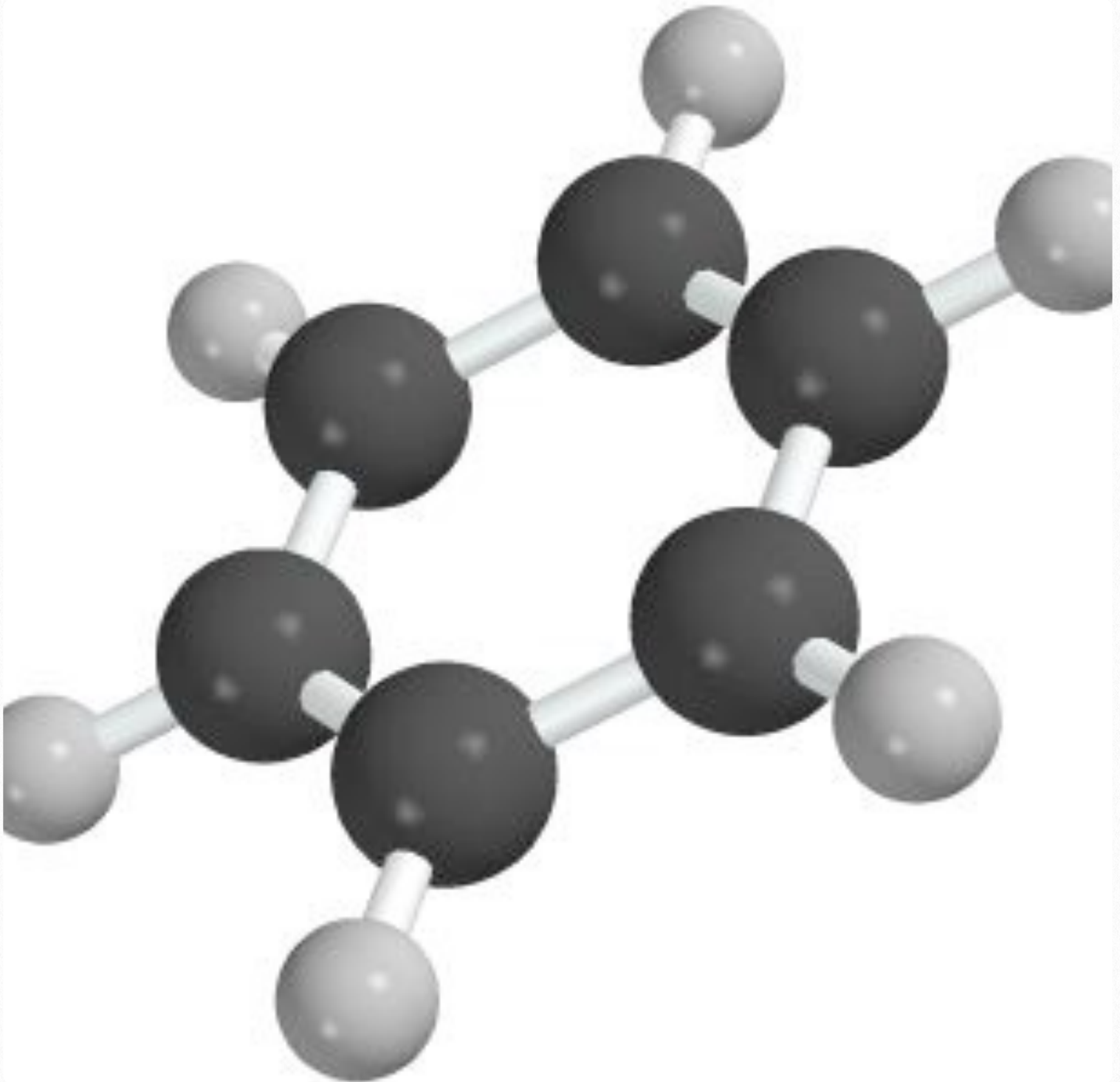
Das Skript ist ein Entwurf und weder frei von Fehlern noch vollständig. Es fehlt der Inhalt der ersten beiden Vorlesungen, die von Prof. Kremer gehalten wurden und Teile der Kernphysik.

Für Hinweise und Ergänzungen bin ich jederzeit unter cichos@physik.uni-leipzig.de dankbar.

Frank Cichos

1

Die chemische Bindung



Einleitung

Eine Theorie der chemischen Bindung muß erklären können, warum es bestimmten Atomen möglich ist, ein bestimmtes Molekül zu bilden, und sie muß in der Lage sein, die Bindungsenergie zu berechnen. Vor der Schaffung der Quantentheorie schien ein Bindungstyp – die heteropolare Bindung – leicht erklärbar, der andere – die homöopolare – hingegen gar nicht. Ein Beispiel für die heteropolare Bindung (heteropolar = verschieden geladen) bietet das Kochsalz-Molekül NaCl (vgl. Abb. 1.2). Das Zustandekommen der Bindung kann man sich in zwei Schritten vollzogen denken: Vom Na-Atom geht ein Elektron zum Cl-Atom über. Zwischen dem nunmehr positiv geladenen Na⁺-Ion und dem negativ geladenen Cl⁻-Ion herrscht dann eine Coulombsche Anziehungskraft, die die ionische Bindung bewirkt. Genauer besehen handelt es sich hier um eine scheinbare Erklärung, da sie keine theoretische Rechtfertigung dafür liefert, warum das Elektron von Na zum Cl überging. Eine theoretische Begründung hierfür liefert erst die Quantentheorie, wo es für das Elektron energetisch günstiger ist, die offene Schale des Na zu verlassen und die Schale des Cl endgültig aufzufüllen. Selbst bei der heteropolaren Bindung brauchen wir also die Quantentheorie.

Noch dramatischer stellte sich die Frage nach einer Erklärung der homöopolaren Bindung. Wie sollte sich z. B. aus den beiden neutralen H-Atomen ein Wasserstoffmolekül H₂ bilden? Hier brachte erst die Quantentheorie den Durchbruch. Das grundlegend Neue läßt sich schon am Beispiel des H₂⁺-Molekül-Ions erläutern, bei dem dem neutralen H₂ ein Elektron entrissen wurde. Das verbleibende Elektron muß die beiden Protonen zusammenhal-

ten. Nach der Quantentheorie gelingt ihm dies, indem es, anschaulich gesprochen, zwischen beiden Protonen hin- und herspringt, wobei es mal bei dem einen, mal bei dem anderen Proton verweilt. Dabei wird seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Protonen erhöht, es profitiert also von der Coulombschen Anziehungskraft beider Kerne und kann so die Coulombsche Abstoßungskraft zwischen den beiden Protonen kompensieren, solange sich diese nicht zu nahe kommen. In Abschn. 4.3 werden wir zeigen, wie sich diese Vorstellung durch die Wellenfunktion des H₂⁺ präzise fassen läßt. Dabei werden wir sehen, wie die Wellennatur des Elektrons eine entscheidende Rolle spielt. Zwischen den Wellenfunktionen, die den Aufenthalt des Elektrons am einen oder anderen Proton beschreibt, kommt es zu einer positiven Interferenz, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Protonen erhöht wird und ein bindender Zustand entsteht. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch beim H₂-Molekül (vgl. Abb. 1.1). Interessanterweise ist aber auch eine negative Interferenz möglich – die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird erniedrigt und sogar zu Null längs der Symmetrie-Ebene zwischen den Protonen – es kommt zum lockernen (oder „antibindenden“) Zustand.

Wenden wir uns nun der quantenmechanischen Rechnung zu.

Theorie der chemischen Bindung

Das H_2^+ Molekül ist das einfachste Molekül, bei dem sich zwei einfach positiv geladene Kerne ein Elektron teilen. Damit besteht die Schrödingergleichung aus jeweils drei Termen für die kinetische und die potentielle Energie. Die potentielle Energie enthält die potentielle Energie des Elektrons im Feld des Kerns A, des Kerns B und die potentielle der Kerne im Abstand R untereinander.

$$E_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

Die kinetische Energie enthält ebenfalls die des Kerns A, die des Kerns B und die des Elektrons, wenn wir bereits die Bewegung des Schwerpunktes abseparieren.

Im Schwerpunktsystem lautet dementsprechend die Schrödingergleichung:

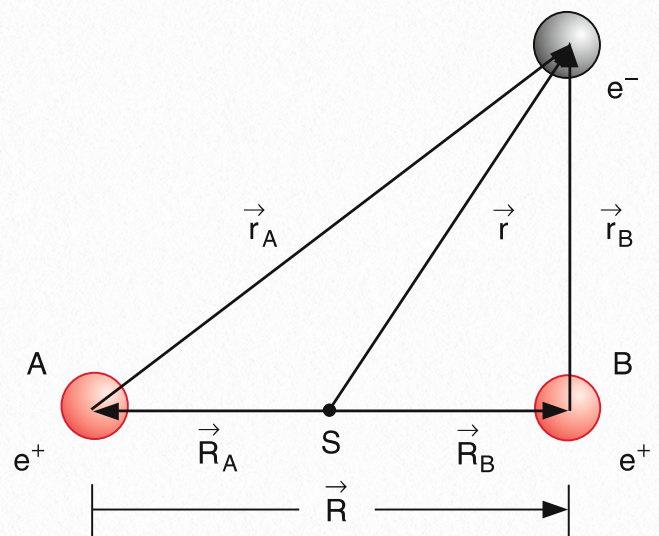
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

Der erste Term enthält damit die Bewegung der Kerne im Schwerpunktsystem und damit die Schwingungen des Moleküls. Vernachlässigt man die Bewegung der Kerne, so wird diese Näherung die Born-Oppenheimer Näherung genannt (siehe Kasten).

Vernachlässigt man die Kernbewegung und nimmt ein starres H_2^+ Molekül an, so kann man die Schrödingergleichung analytisch in folgendem neuen Koordinatensystem lösen:

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x}$$

Abbildung 1.1 Definition der Koordinaten im H_2^+ Molekül (Abb. siehe Demtröder).



Born Oppenheimer Näherung

In der sog. Born-Oppenheimer Näherung berücksichtigt man, dass die Atomkerne viel schwerer als die leicht beweglichen Elektronen sind. Die Elektronen folgen einer Änderung von Kernpositionen nahezu instantan. Die Kernbewegung wird deshalb näherungsweise vernachlässigt und man hält für die Behandlung der Elektronen-Wellenfunktion die Kerne fest. Die Elektronen-Energie wird dann als Funktion des Kernabstands ermittelt. Der Gleichgewichtsabstand der Kerne ergibt sich aus dem Minimum der Elektronen-Energie als Funktion der Kernpositionen.

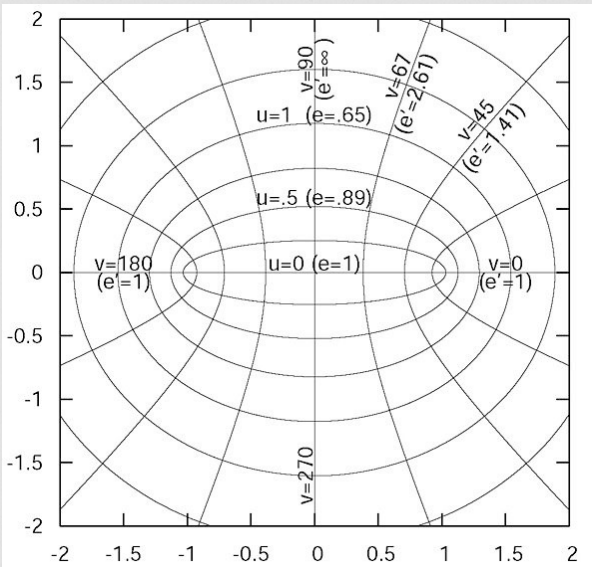
Eine weitere Komplikation bei der Behandlung von Molekülen ist: es gibt keine Zentralsymmetrie für die Anziehung der Elektronen durch die Kerne. Bei zweiatomigen Molekülen gibt es jedoch immerhin eine Rotations-Symmetrie bezogen auf die Kernverbindungsachse.

Die Koordinaten (μ, ν, ϕ) stellen ein elliptisches Koordinatensystem dar (siehe Kasten). In diesem Koordinatensystem lässt sich die Schrödingergleichung durch einen Separationsansatz

$$\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R) = M(\mu)N(\nu)\Phi(\phi)$$

Elliptische Koordinaten

Elliptische Koordinaten sind durch (μ, ν, ϕ) definiert. Dabei beschreiben die Punkte mit $\mu = \text{const}$ Ellipsen und die mit $\nu = \text{const}$ Hyperbeln (siehe Abb.). In dem elliptischen Koordinatensystem für das Wasserstoffmolekülion befinden sich die beiden Kerne in den jeweiligen Brennpunkten des Wasserstoffatoms.

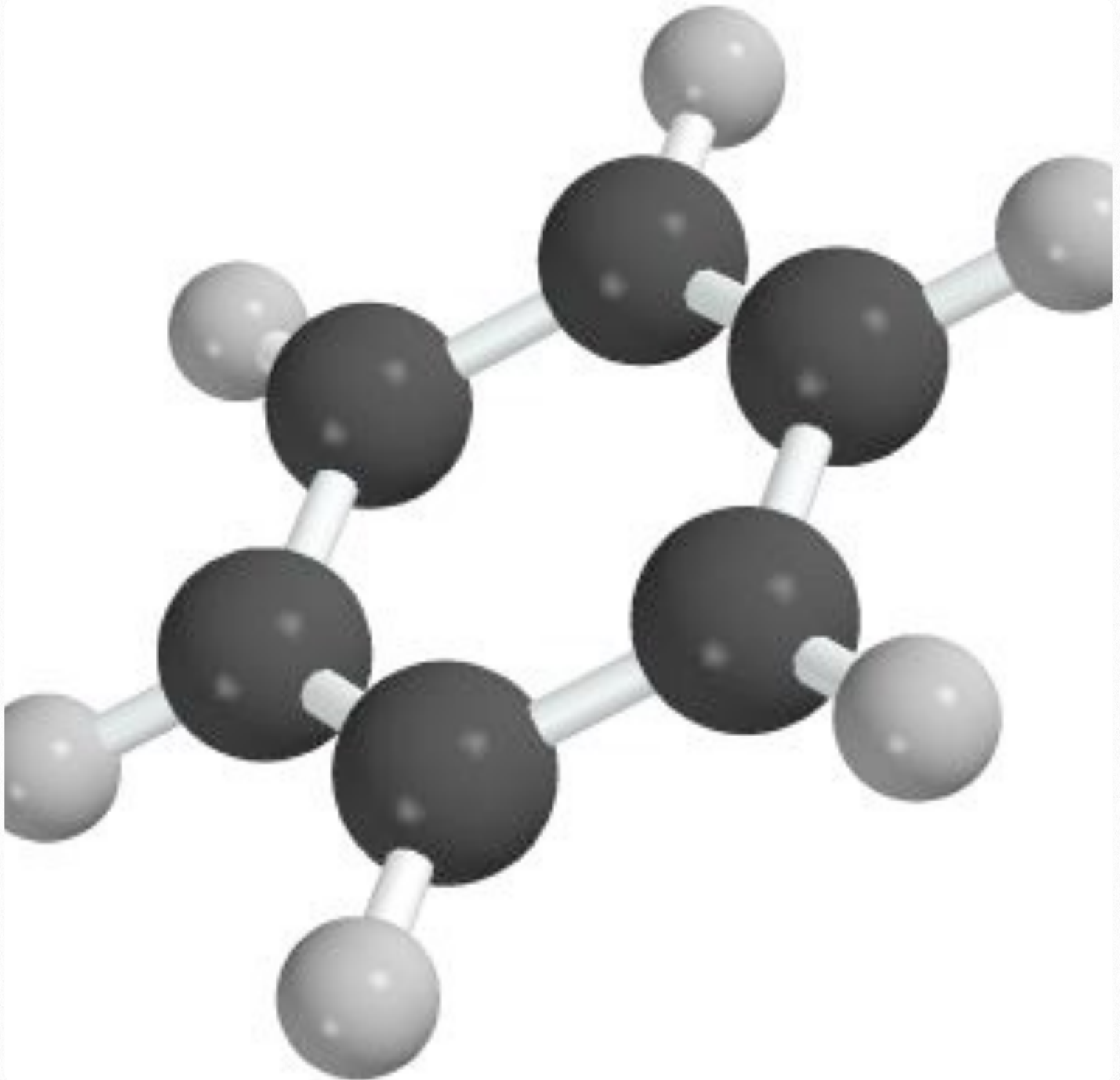


Fortgeschrittene

Versuchen Sie mit Hilfe der gegebenen elliptischen Koordinaten die Schrödingergleichung in elliptischen Koordinaten auszudrücken und mit Hilfe des Produktansatzes zu lösen.

2

Rotation und Schwingungen



2.1 Rotation zweiatomiger Moleküle

Schrödingergleichung für die Kernbewegung In der **Born Oppenheimer Näherung** kann die Wellenfunktion als Produkt einer Wellenfunktion für die Kernbewegung $\chi_k(\{\vec{R}_i\})$ und einer Wellenfunktion für die Elektronenbewegung bei starren Kernkoordinaten $\Psi_k^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\})$ dargestellt werden. Der Index $k = \{n, L, \Lambda\}$ gibt dabei den Satz von Quantenzahlen für die Wellenfunktion an.

$$\Psi_k(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = \chi_k(\{\vec{R}_i\}) \cdot \Psi_k^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (1)$$

Mit diesem Produktansatz separiert die Schrödingergleichung in eine Schrödingergleichung für das Elektronenproblem und eine Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne. Diese lautet

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \frac{-\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_{pot}(\{\vec{R}_j\}; \{k\}) \right) \chi_n(\{\vec{R}_j\}) = E \chi_n(\{\vec{R}_j\})$$

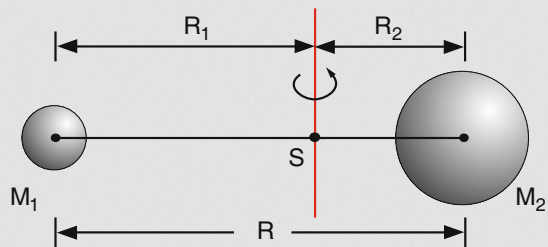
und beinhaltet mit XX die Potentialkurve aus dem Elektronen-Problem des starren Moleküls im Elektronischen Zustand mit dem Satz von Quantenzahlen $\{k\}$ und dem Parameter-Satz von Kernkoordinaten $\{\vec{R}_j\}$. Im Schwerpunktsystem lautet die Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne im zweiatomigen Molekül damit

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta + E_{pot}(R; k) \right) \chi_n(\vec{R}) = E \chi_n(\vec{R}) \quad (2)$$

wobei $M = M_A M_B / (M_A + M_B)$ die reduzierte Masse ist. Die potentielle Energie für die Kernbewegung

hängt damit allein vom Abstand nicht aber von den Winkeln ab.

Abbildung 2.1 Definition der Abstände der Atome in einem zweiatomigen Molekül im Schwerpunktsystem [aus Demtröder].



HINWEIS 2.1

Die potentielle Energie $E_k^0(R)$ für die Kernbewegung im elektronischen Zustand $k = (n, L, \Lambda)$ hängt nur vom Kernabstand R , nicht von den Winkeln ϑ, ϕ ab und ist deshalb kugelsymmetrisch!

Damit ergibt sich wie für das Wasserstoffatom ein kugelsymmetrisches Problem. Allein die Massen (beim Wasserstoff Elektronenmasse und Protonenmasse) sind hier anders.

Deshalb kann auch für dieses Problem die Wellenfunktion in ein Produkt aus radialer und winkelabhängiger Wellenfunktion zerlegt werden.

$$\chi_n(R, \vartheta, \phi) = S(R)Y(\vartheta, \phi) \quad (3)$$

Beim Wasserstoffatom wird bei der Separation die Quantenzahl l eingeführt. Bei der Bewegung der Kerne bezeichnet man diese als J .

Die Differentialgleichung für den Radialteil der Wellenfunktion $S(R)$ lautet dann

$$\left\{ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[E - E_{pot} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] \right\} S(r) = 0$$

Diese Differentialgleichung kann man wie bereits bei den Berechnungen zum Wasserstoffatom lösen. Hier benötigen wir nur die Energieeigenwerte die man einerseits über einen kleinen klassischen Umweg oder direkt aus der obigen Gleichung erhält.

Der starre Rotator Betrachtet man die obige Differentialgleichung für einen konstanten Kernabstand R , dann verschwindet der erste Term in dieser Gleichung. Damit muss dann der Term in der eckigen Klammer auch verschwinden. Die Differenz aus Gesamtenergie E und potentieller Energie E_{pot} ist die kinetische Energie der Rotation, die sich zu

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2MR^2} \quad (4)$$

ergibt. In einer klassischen Betrachtung erhält man für die Rotationsenergie des Systems

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|J|^2}{I} \quad (5)$$

mit dem Trägheitsmoment

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$$

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (6)$$

und dem Betrag des Drehimpulses $|J| = I\omega$. Erweitert man diese klassische Beschreibung durch Übertragen der Größen in quantisierte Größen, so muss man für den Betrag des Drehimpulses

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

eingeführen, wodurch man auch zum quantenmechanischen Ausdruck gelangt. Die Energieniveaus des starren Rotators stellen damit eine Folge von diskreten Werten dar deren Abstände

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J) = (J+1)\hbar^2/I$$

linear mit J zunehmen. In der Spektroskopie werden die Termwerte in der Regel in cm^{-1} angegeben. Dies erhält man durch

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = B_e J(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

mit der Rotationskonstanten

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2} = \frac{\hbar}{4\pi c I} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

beim Gleichgewichtsabstand $R = R_e$. Bei Absorption einer elektromagnetischen Welle (für Rotationen im Mikrowellenbereich) werden Übergänge zwischen Niveaus mit $J \rightarrow (J+1)$ stattfinden. Die Übergangsfrequenz in cm^{-1} ist dann

$$\bar{\nu}(J) = 2B_e(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Aus der Tabelle sieht man, dass die Rotationsenergien zweiatomiger Moleküle im Bereich von $(10^{-6} - 10^{-2}) \cdot J(J+1) \text{ eV}$ liegen, d.h. Wellenlängen von $10^{-5} - 10^{-1} \text{ m}$ also im Mikrowellenbereich.

Da die Rotationskonstante als einzige Abhängigkeit die vom Trägheitsmoment des Moleküls I hat, lassen sich mit Hilfe der Rotationsspektren die Trägheitsmomente von Molekülen sehr genau bestimmen.

Tabelle 2.1 Gleichgewichtsabstände, Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen für einige zweiatomige Moleküle [aus Demtröder].

Molekül	R_e/pm	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}
H ₂	74,16	60,8	4395
Li ₂	267,3	0,673	351
N ₂	109,4	2,010	2359
O ₂	120,7	1,446	1580
NO	115,1	1,705	1904
I ₂	266,6	0,037	214
ICl	232,1	0,114	384
HCl	127,4	10,59	2990

Bei der Behandlung der Intensitäten der Übergänge wird sich zeigen, dass nur Moleküle mit einem Dipol-

BEISPIEL 2.1 [aus Demtröder]

- Das H₂-Molekül hat die reduzierte Masse $M = 0,5 M_H = 8,35 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$ und den Gleichgewichtsabstand $R_e = 0,742 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow I = 4,60 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2$. Seine Rotationsenergien sind damit

$$E_{\text{rot}} = 1,2 \cdot 10^{-21} J(J+1) \text{ Joule} \\ \approx 7 \text{ meV} \cdot J(J+1),$$

und die Rotationskonstante B_e ist

$$B_e = 60,80 \text{ cm}^{-1}.$$

- Für das H³⁷Cl-Molekül ist $M = 0,97 \text{ AME} = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $R_e = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow$

$$E_{\text{rot}} = 2,1 \cdot 10^{-22} J(J+1) \text{ Joule} \\ = 1,31 \text{ meV} \cdot J(J+1),$$

$$B_e = 10,68 \text{ cm}^{-1}.$$

moment Strahlung auf Rotationsübergängen absorbieren können. Dabei gelten die gleichen Auswahlregeln wie beim Wasserstoffatom $\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$

Intensitäten Die Intensitäten der Rotationslinien werden durch

- das statistische Gewicht der beteiligten Zustände
- die thermische Besetzung der Niveaus
- die Auswahlregeln

bestimmt. Das statistische Gewicht der jeweiligen Zustände ist durch den Entartungsgrad gegeben. Wie auch schon beim Wasserstoffatom, gibt es zu jeder Quantenzahl J , $2J+1$ Wellenfunktionen mit der magnetischen Quantenzahl $M=J, J-1, \dots, -J$ wenn keine zusätzliche Wechselwirkung die Entartung aufhebt.

Die wichtigsten Auswahlregeln sind

– Nur polare Moleküle, das heißt Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment, haben ein spektroskopisch beobachtbares Rotationsspektrum.

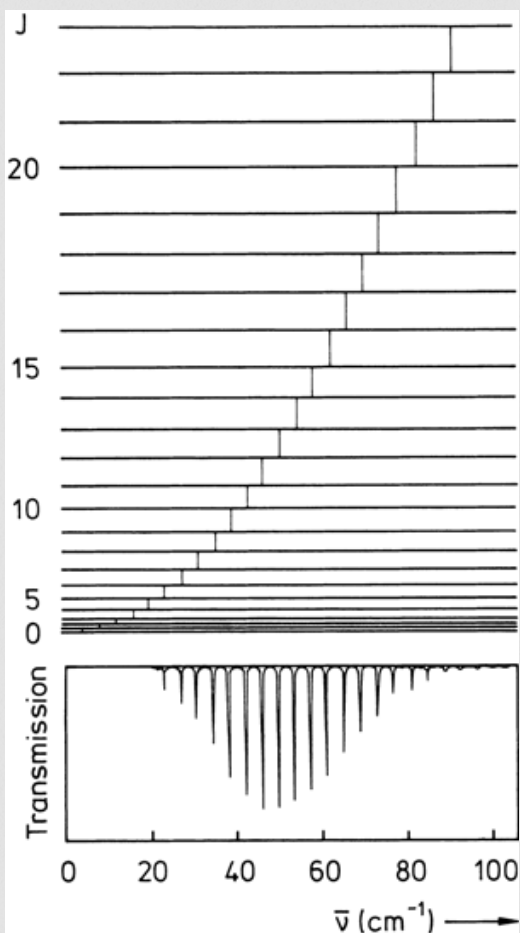
– Optisch erlaubt sind Übergänge mit $\Delta J = \pm 1$ d.h. Übergänge, bei denen sich der Drehimpuls des Moleküls um

$$\Delta |L|_{J \rightarrow J \pm 1} = \hbar |\sqrt{J(J+1)} - \sqrt{J \pm 1(J \pm 1 + 1)}|$$

ändert. Für große J ist diese Änderung näherungsweise \hbar . Diese Drehimpuls-Änderung entspricht dem Drehimpuls des Lichtquants, das bei Absorption aufgenommen und bei Emission abgegeben wird, so dass hierdurch der Drehimpuls-Erhaltungssatz erfüllt wird.

Zusätzlich ist noch die thermische Besetzung der Ausgangszustände bei der Temperatur T notwendig. Raumtemperatur entspricht einer Energie von $1/40$ eV oder 200 cm^{-1} und damit groß gegenüber B_e . Im thermischen Gleichgewicht sind deshalb viele Rotationsniveaus besetzt. Die Besetzungszahl N_J gegenüber dem Grundzustand N_0 ist dann

Abbildung 2.2 Rotationsspektrum eines zweiatomigen Moleküls [aus Haken & Wolf].

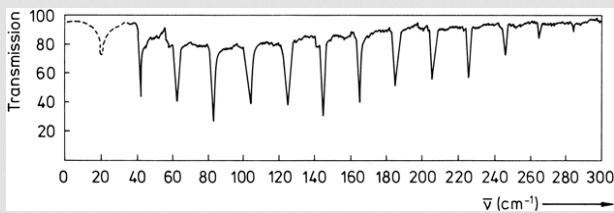


$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp(- (E_j - E_0)/kT) = (2J + 1) e^{-BhcJ(J+1)/kT}$$

Für kleine J wächst die Besetzung nahezu linear und durchläuft ein Maximum und fällt bei größeren J exponentiell ab. Durch Differentiation kann man zeigen, dass

$$J_{max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

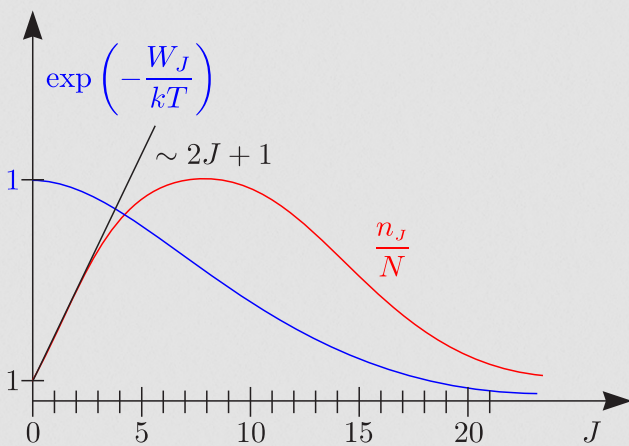
Abbildung 2.3 Rotationsspektrum von HCl in der Gasphase. Absorptionsspektrum. Die Minima der Transmission entsprechen Maxima der Absorption. [aus Haken & Wolf]



HINWEIS 2.2

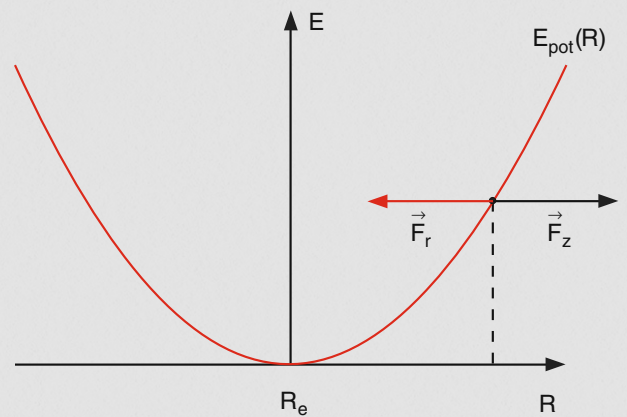
Homonukleare zweiatomige Moleküle haben kein reines Rotationsspektrum.

Abbildung 2.4



ENDE VORLESUNG 3

Abbildung 2.5 Zur Zentrifugalaufweitung [aus Demtröder]



Zentrifugalaufweitung Da die Bindung zwischen Atomen im Molekül nicht vollkommen starr ist, wird durch die Rotation der Kernabstand aufgeweitet.

Dadurch wächst das Trägheitsmoment und bei gleichem Drehimpuls wird die Rotationsenergie kleiner.

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

Herleitung Zentrifugalaufweitung

Zentripetalkraft

$$\vec{F}_z = -M\omega^2\vec{R}$$

lineare Rückstellkraft im Minimum

$$\vec{F}_r = -k(R - R_e)\hat{R}$$

$$F_z = F_r$$

über $J^2 = I^2\omega^2 = M^2R^4\omega^2$ follows

$$R - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR^3}$$

Man erhält also zusätzlich zur kinetischen Energie des Rotators die potentielle Energie des gespannten Feder $\frac{1}{2}k(R - R_e)^2$

$$R = R_e \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR_eR^3} \right) \approx R_e \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR_e^4} \right)$$

wegen

$$R^3 = (R_e + \Delta R)^3 = R_e^3 \left(1 + \frac{3\Delta R}{R_e} + \dots \right), \frac{\Delta R}{R_e} \ll 1$$

Die Gesamtenergie der Rotation besteht nur aus der

HINWEIS 2.3

Durch die Zentrifugalaufweitung wird die Bindungslänge größer und dadurch das Trägheitsmoment größer. Dadurch ist die Rotationsenergie bei gleichem Drehimpuls kleiner.

kinetischen Energie der Rotation und der potentiellen Energie die in der gespannten Feder steckt.

Abbildung 2.6 Änderung der Energiezustände beim Übergang vom starren zum nichtstarreren Rotator. [aus Haken & Wolf]

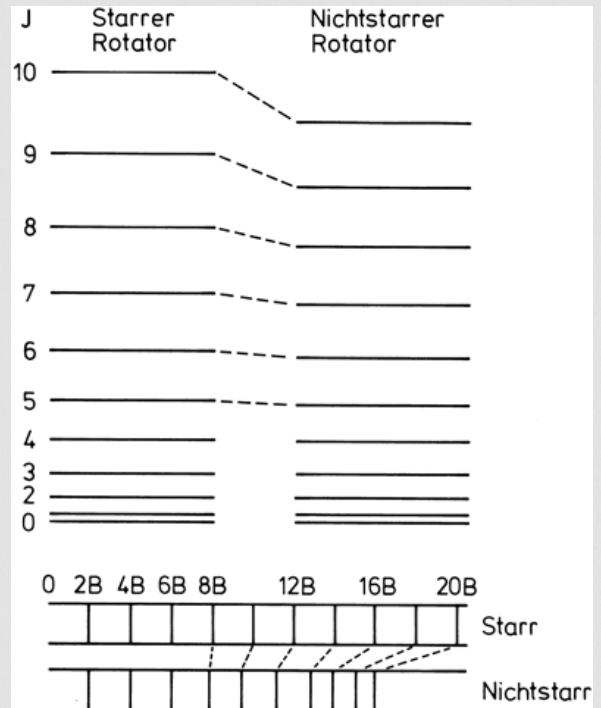


Tabelle 2.2 [aus Demtröder]

Tabelle 9.2. Vergleich experimenteller und berechneter Werte für Rotationslinien von HCl, in cm^{-1}

$J \rightarrow J+1$	experimentell	berechnet für		Rotator
		starr	nicht-starr	
0-1	20,79	20,79	20,79	(nach (9.24)
3-4	83,03	83,16	83,06	und (9.27)
6-7	145,03	145,53	144,98	mit $2B = 20,79 \text{ cm}^{-1}$
9-10	206,38	207,90	206,30	und $4D = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$)

In dieser Gleichung ist nun die Aufweitung der Bindung $\Delta R = (R - R_e)$ zu ersetzen. Dies geschieht wie in der Herleitung in der Box anbei.

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_e^6} + \dots \quad 0$$

In der spektroskopischen Notation ergibt sich damit

$$F_{rot}(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^2(J+1)^3 \pm \dots$$

mit den Rotationskonstanten

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2}$$

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k M^2 R_e^6}$$

$$H_e = \frac{3\hbar^5}{4\pi c k^2 M^3 R_e^{10}}$$

In der Rotationsspektroskopie werden heutzutage auch höhere Korrekturen noch aufgelöst.

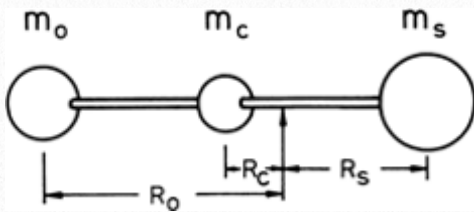
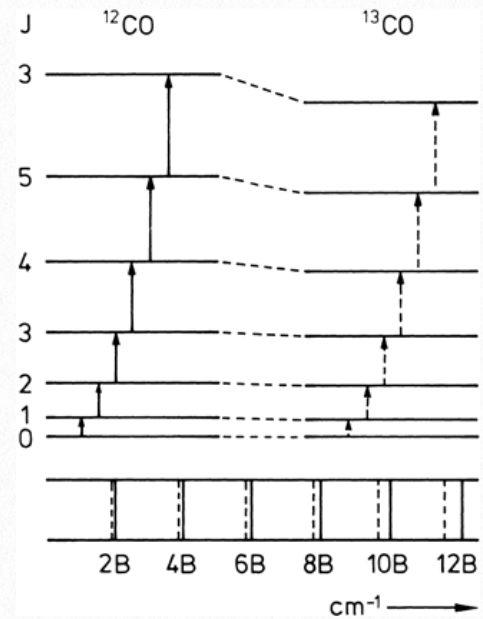


Abb. 9.7. Das Molekül Kohlenstoff-Oxysulfid, OCS, zur Definition der Bezeichnungen für die Massen und die Abstände der Atome O, C und S zum gemeinsamen Schwerpunkt

Detaillierte Analyse der Rotationsspektren

Isotopieeffekt Man kann aus Linienverschiebungen die Isotopenmassen bestimmen, wenn Moleküle mit verschiedenen Isotopen desselben Elementes untersucht werden. Aus den Linienintensitäten kann man die Isotopenhäufigkeiten bestimmen. Da die Rotationskonstante dem Trägheitsmoment umgekehrt proportional ist, haben nämlich Moleküle mit schwere-

	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$
B-c [GHz]	57,6	52,4
D-c [GHz]	183,6	151,4



ren Isotopen Rotationslinien mit geringerer Quantenenergie und kleinerem gegenseitigen Abstand.

Naturgemäß ist der Isotopie-Effekt beim Wasserstoff besonders groß. Die Rotationskonstante $2B_e$ für Wasserstoff, H_2 , beträgt $121,62\text{cm}^{-1}$. Für den schweren Wasserstoff, $^2\text{H}_2$, ergibt sich im Experiment $2B_e = 60,86\text{cm}^{-1}$, also ziemlich genau der halbe Wert wegen der doppelten Masse und dem doppelt so großen Trägheitsmoment. Übrigens folgt da-

raus auch, daß der Bindungsabstand im H₂-Molekül durch die schweren Isotope kaum geändert wird.

$$^{12}\text{CO } 2B = 3,842 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{13}\text{CO } 2B = 3,673 \text{ cm}^{-1}$$

Bestimmung von Bindungsabständen ist auch möglich für mehratomige Moleküle z.B. Kohlenstoffoxydysulfid, OCS:

Wenn man wie besprochen die Rotationskonstante B eines linearen Moleküls mißt, so kann man daraus nur das Trägheitsmoment senkrecht zur Molekülachse, bestimmen, woraus sich nicht beide Bindungslängen vom zentralen C-Atom zu den Atomen O und S berechnen lassen.

Durch Messung mit zwei verschieden isotop substituierten Molekülen wie zum Beispiel CO³²S und CO³⁴S kann man jedoch die Bindungslängen CO und CS aus den Trägheitsmomenten bestimmen, wenn sich der Abstand CS mit der Änderung der isotopischen Zusammensetzung nicht ändert. Dies lässt sich folgendermaßen zeigen.

$$m_O R_O + m_C R_C = m_S R_S$$

$$I = m_O R_O^2 + m_C R_C^2 = m_S R_S^2$$

$$R_O = R_{CO} + R_C, R_S = R_{CS} - R_C$$

Diese beiden Gleichungen kombiniert man zu

$$M R_C = m_S R_{CS} - m_O R_{CO}$$

$$\text{mit } M = m_O + m_C + m_S$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann für das Trägheitsmoment

$$I = m_O R_{CO}^2 + m_S R_{CS}^2 - \frac{(m_O R_{CO} - m_S R_{CS})^2}{M}$$

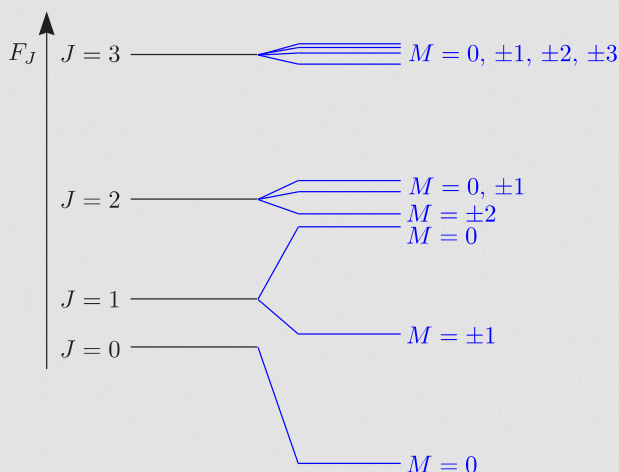
Wenn man ein Molekül mit einem anderen Isotop verwendet, ändert sich nun eine Masse und man erhält ein anderes Trägheitsmoment. Aus der Messung von zwei Trägheitsmomenten lassen sich dann die Abstände R_{CO} und R_{CS} bestimmen. Für diese erhält man 1.16 bzw. 1.56 Å.

Stark-Effekt Ein statisches elektrisches Feld führt zu einer Aufhebung der $(2J + 1)$ fachen Entartung der Rotationsniveaus, da die unterschiedlichen Zustände mit gleichem J, aber mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen M verschiedenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Ladungsdichte in bezug auf die Molekülachse und damit verschiedenen Polarisierungen durch ein elektrisches Feld entsprechen. Für 2-atomige Moleküle ergibt sich die Energieverschiebung zu

$$\Delta E_{J,M} = \frac{p^2 E^2}{2hcB} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

wobei jetzt die Richtung des E-Feldes die Vorzugsrichtung für M ist. Dabei ist p das elektrische Dipolmoment des Moleküls, E die elektrische Feldstärke.

Abbildung 2.7 Aufspaltung der Rotationsniveaus beim Stark-Effekt



Als Auswahlregel für optische Übergänge gilt ähnlich wie in der Atomphysik, daß es Übergänge mit $\Delta M = 0$, sogenannte π -Übergänge, und Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$, sogenannte σ -Übergänge gibt. Im übrigen gilt die Auswahlregel für elektrische Dipolstrahlung $\Delta J = \pm 1$. Die Aufspaltung ist sehr klein. Typisch sind Werte von $\Delta\nu/\nu$ zwischen 10^{-4} und 10^{-3} bei einer elektrischen Feldstärke von 10^3 V/cm.

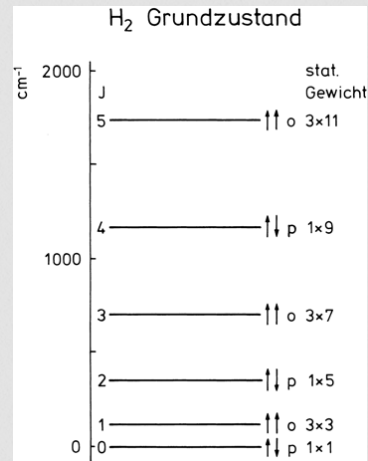
Anwendungen des Stark-Effekts in der Molekülphysik sind

- Bestimmung der Quantenzahl J aus dem Aufspaltungsbild einzelner Rotationslinien
- Bestimmung von Molekül-Dipolmomenten p aus der Größe der Aufspaltung bzw. der Termverschiebung im E-Feld
- Effekt-Modulation zur Erhöhung der Meßgenauigkeit beim Messen von Rotations-Absorptions-Spektren verwenden kann.

Kernspin-Rotations-Kopplung H_2 -Molekül, beiden Protonen sind Fermionen mit dem Spin $1/2$

- a) Kernspins stehen parallel $I = 1$ und Spinwellenfunktion ist symmetrisch bei Vertauschung der Protonen Ortho-Wasserstoff, o- H_2 .
- b) Kernspins antiparallel $I = 0$, Spin-Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung Para-Wasserstoff, p- H_2

Abbildung 2.8 [aus Haken Wolf]



Das statistische Gewicht beider Konfigurationen verhält sich wie 3:1, da es drei Einstellmöglichkeiten für $I = 1$ gibt.

Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls ist das Produkt aus Ortsfunktion (einschließlich Rotation) und Spinfunktion.

Tabelle 2.3 [aus Haken Wolf]

	I	M_I	Wellenfunktion	Charakter
o- H_2	1	1	↑↑	Triplett
		0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$	
		-1	↓↓	
p- H_2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$	Singulett

Vertauschung der Kerne bedeutet beim Hantelmolekül ein Umdrehen der Hantel, also eine Inversion im Ortsraum. Dabei ändern die Rotationseigenfunktionen (vgl. Abschn. 11.1) für $J = 1,3,5,\dots$ ihr Vorzeichen.

chen, sie haben **negative Parität**, sind **antisymmetrisch** gegen Vertauschung. Die Rotationsfunktionen mit $J = 0, 2, 4, \dots$ bleiben unverändert, ihre **Parität ist positiv**, sie sind **symmetrisch**.

Abbildung 2.9 [aus Haken Wolf]

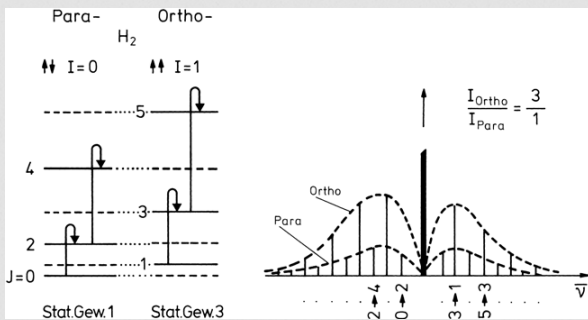


Tabelle 2.4

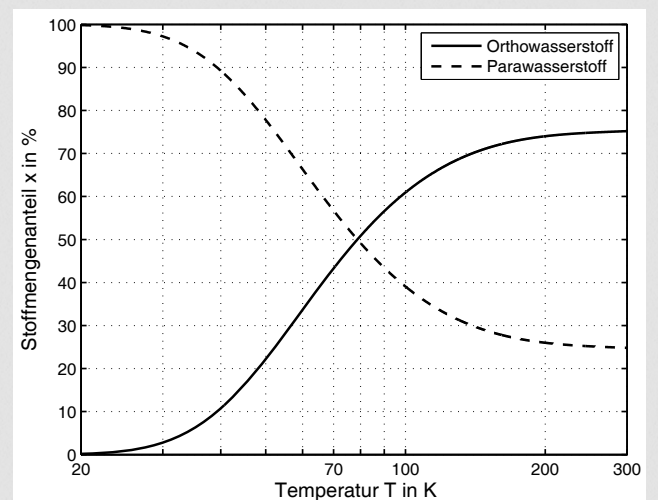
$I_{sym} = 1$ Triplett ($\uparrow\uparrow$)	$I_{anti} = 0$ Singulett ($\uparrow\downarrow$)
Rotationszustand antisymmetrisch	Rotationszustand symmetrisch
$J_{sym} = 1, 3, 5, \dots$	$J_{anti} = 0, 2, 4, \dots$
3-faches Gewicht	1-faches Gewicht
$3 \times (2J + 1)$	$1 \times (2J + 1)$
„Ortho-Wasserstoff“	„Para-Wasserstoff“
Tiefster zulässiger Rotationszustand $J = 1$	Keine $J = 0 \rightarrow J = 1$ -Anregung!
$(121,6 \frac{1}{\text{cm}} \triangleq 175 \text{ K})$	

Die Gesamtparität ergibt sich als Produkt der Paritäten der am Gesamtsystem beteiligten Funktionen. Für Teilchen mit halbzahligen Spin muss sie negativ sein. Zu **o-H₂**, also Wasserstoff-Molekülen mit $I = 1$, und damit positiver Parität der Spinfunktion, gehören also Rotationszustände mit negativer Parität, das heißt $J = 1, 3, 5 \dots$ mit dem **statistischen Gewicht 3**, wenn die restliche Ortsfunktion positive Parität hat, wie dies im Grundzustand von H₂ verwirklicht ist.

Der **Para-Wasserstoff** mit $I = 0$ und negativer Parität der Spinfunktion muss demgegenüber Rotationsfunktionen mit $J = 0, 2, 4 \dots$ besitzen, damit insgesamt als Produkt sich für die Gesamt-Wellenfunktion negative Parität ergibt. Zwischen diesen beiden Wasserstoff-Sorten, die sich übrigens auch makroskopisch voneinander trennen lassen, gilt ein ziemlich strenges Übergangsverbot. Es sind nur Übergänge innerhalb des Termsystems mit geradem J und innerhalb des Termsystems mit ungeradem J möglich, wenn die Kerne streng entkoppelt sind. Die schwache Kopplung zwischen Kernspins und Elektronenhülle ermöglicht jedoch mit sehr kleiner Übergangswahrscheinlichkeit Übergänge zwischen den beiden Systemen.

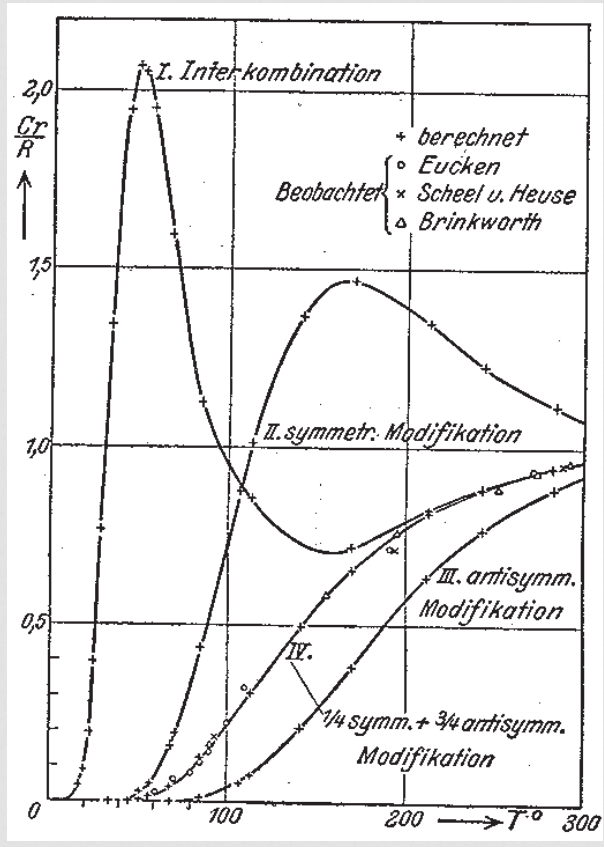
Bei tiefsten Temperaturen ist nur p-H₂ stabil, o-H₂ ist wegen $J = 1$, d. h. weil ein Rotationsquant angeregt ist, metastabil. Die spontane Umwandlung von o-H₂ in p-H₂ durch Umklappen eines Kernspins erfolgt extrem langsam, in Jahren. Man kann den Prozeß durch paramagnetische Beimischungen oder andere Katalysatoren beschleunigen und so bei tiefen Temperaturen reinen p-H₂ herstellen. Dieser bleibt

Abbildung 2.10 Temperaturabhängiger Stoffmengenanteil von o-H₂ und p-H₂



auch beim Aufwärmen und beim Verdampfen als p-H₂ für einige Zeit erhalten.

Abbildung 2.11 Wärmekapazität von verschiedenen Wasserstoff Allotropen [aus ???]



2.2 Rotation mehratomiger Moleküle

Zweiatomige und lineare Moleküle haben nur Rotationen durch eine Achse senkrecht zur Molekülachse. Für nichtlineare Moleküle entstehen mehr Möglichkeiten für die Rotation.

Ausgedehnte Körper drehen sich um freie Achsen durch den Schwerpunkt wobei ohne Krafteinwirkung der Drehimpuls konstant ist.

Mit der Winkelgeschwindigkeit im Hauptachsensystem $\omega = \{\omega_a, \omega_b, \omega_c\}$ und den Hauptachsen des Trägheitstensors I_a, I_b, I_c ist der Drehimpuls

$$J = \{\omega_a I_a, \omega_b I_b, \omega_c I_c\}$$

und die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{1}{2}(\omega_a^2 I_a + \omega_b^2 I_b + \omega_c^2 I_c) = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Der Trägheitstensor wird wie in der Mechanik behandelt durch einen Trägheitsellipsoiden repräsentiert.

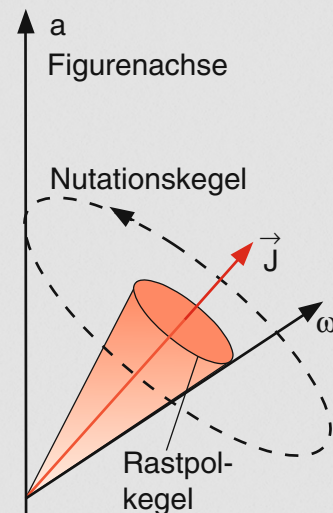
HINWEIS 2.4

Da die Hauptträgheitsachsen bei der Rotation des Moleküls im Allgemeinen ihre Richtung im Raum ändern, sind auch die Komponenten J_a, J_b, J_c zeitlich veränderlich, obwohl der Gesamtdrehimpuls J nach Betrag und Richtung zeitlich konstant bleibt.

Der symmetrische Kreisel Symmetrische Kreisel sind Objekte mit einer Symmetrieachse. D.h. der Trägheitsellipsoid ist dann rotationssymmetrisch.

Dreht sich solch ein Kreisel um eine freie Achse durch den Schwerpunkt, dann präzidiert die Kreisel-symmetrieachse auf dem Nutationskegel um die Drehimpulsachse (siehe Abbildung).

Abbildung 2.12 Rotation eines symmetrischen Kreisels [aus Demtröder]



Ist die Symmetrieachse durch den Index a gegeben und $I_a \neq I_b = I_c$ dann ist die klassische Rotationsenergie zu

$$E_{rot} = \frac{J^2}{2I_b} + J_a^2 \left(\frac{1}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} \right)$$

gegeben. Da in der Quantenmechanik der Gesamtdrehimpuls und eine Komponente des Drehimpulses gleichzeitig beliebig genau bestimmbar sind, können wir

$$\langle J^2 \rangle = J(J+1)\hbar^2$$

$$\langle J_a \rangle = K \hbar$$

Letzteres ist die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse. Die Quantenzahl K kann wie bereits für das Wasserstoffatom die Werte $-J \leq K \leq J$ also $2J + 1$ Werte annehmen.

Damit ergeben sich dann die Energiezustände des symmetrischen Kreisels zu

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2\hbar^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right)$$

Mit Hilfe zweier Rotationskonstanten

$$A = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_a} \quad \text{und} \quad B = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_b}$$

lassen sich jetzt die Rotationswerte

$$F = B \cdot J(J+1) + (A - B)K^2$$

Den Kreisel mit $A > B$ ($I_a < I_{b,c}$) nennt man einen prolaten Kreisel, während $A < B$ ($I_a > I_{b,c}$) einen oblaten Kreisel definiert.

- es gilt $J \geq K$, d.h. Rotationsleitern beginnen dementsprechend
- Energie hängt von K^2 ab, d.h. $K = \pm 1$ ist entartet für $K > 0$

Abbildung 2.14 Methyljodid und Chloroform als Beispiel für symmetrische Kreisel [aus Wikipedia]

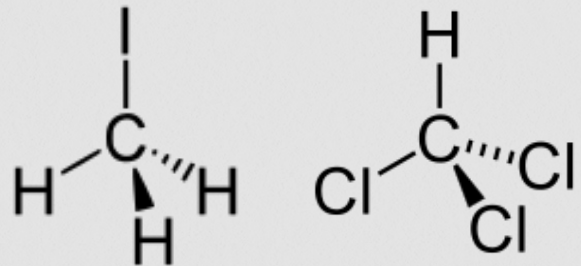
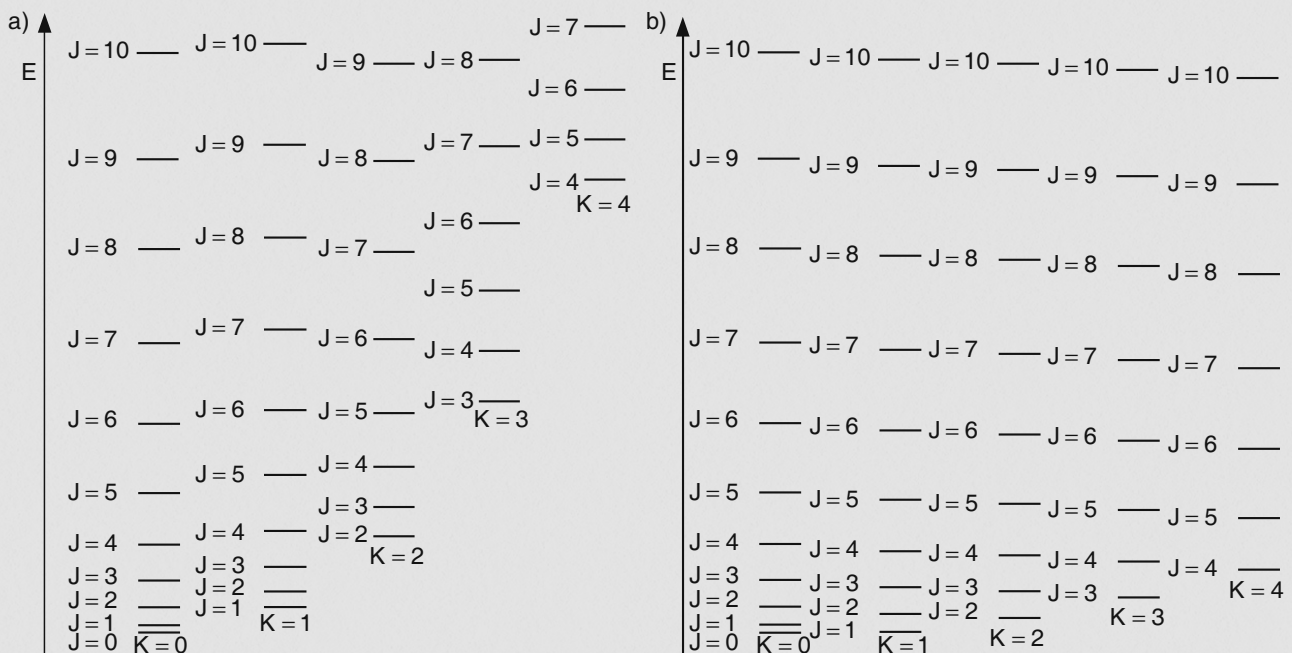


Abbildung 2.13 Energiezustände eines symmetrischen prolaten (a) und eines oblaten (b) Kreisels [aus Demtröder]



Für die Besetzungsdichte im thermischen Gleichgewicht gilt jetzt

$$N(J, K) = \frac{N}{Z} 2(2J + 1) e^{-E_{rot}/k_B T}$$

mit

$$N = \sum N(J, K) \quad \text{und} \quad Z = \sum_{J, K} (2J + 1) e^{-E_{rot}/k_B T}.$$

Dabei kommt das $(2J + 1)$ von den verschiedenen Drehimpulswellenfunktionen selbst und der Vorfaktor 2 von der 2-fachen Entartung durch das $\pm K$.

Asymmetrische Kreisel Die meisten mehratomigen Moleküle haben 3 verschiedene Trägheitsmomente. Es gibt keine Symmetrie und auch keine Vorzugsrichtung für die Projektion von J . Eine detaillierte Beschreibung asymmetrischer Kreisel findet sich im Haken Wolf.

3.3 Schwingungen zweiatomiger Moleküle

Ein nichtrotierendes Molekül mit der Quantenzahl $J = 0$ kann ungestört Schwingungen ausführen. Die Schwingungswellenfunktionen $S(R)$ hängen dann nur noch von $E_{pot}(R)$ ab. Ist das Potenzial harmonisch, so ergeben sich die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators mit den entsprechenden Energieeigenwerten $E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$.

Die entsprechenden Wellenfunktionen sind

$$S(r) = \psi_{vib}(R, \nu) = H_\nu(R) e^{-\pi M \omega / h R^2}$$

wobei ν die Schwingungsquantenzahl ist und $H_{nu}(R)$ die Hermite Polynome darstellen. Beim harmonischen Oszillator gelten die Auswahlregeln für Dipol-

übergänge. D.h. Moleküle ohne Dipolmoment haben keine Schwingungs- und Rotationsübergänge. Homonukleare Moleküle sind deshalb mit ihren Schwingungsübergängen optisch inaktiv.

Die harmonische Näherung ist in der Nähe des Potentialminimums ganz gut, weicht jedoch bei höheren Energien stark ab. Vor allem erreicht das reale Potential eine endliche Tiefe, die die Dissoziationsenergie E_D darstellt. Diese ist hier vom Minimum des Potentials angegeben.

Ein geeigneteres Potential ist das Morse Potential

$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_e)}\right]^2$$

Der abstossende Teil des Potentials ist allerdings nicht besonders gut wiedergegeben, da das Potenti-

Abbildung 2.15 Wellenfunktionen eines harmonischen Oszillators [aus Haken Wolf]

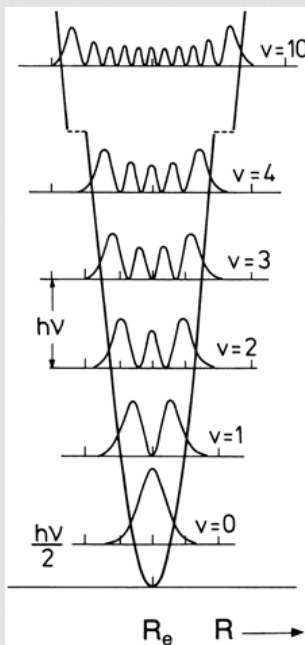
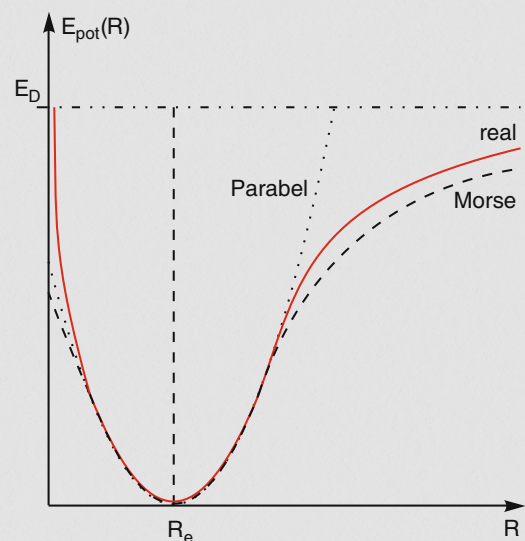


Abbildung 2.16 Vergleich von Parabelpotential, Morsepotential und realem Potential für den Grundzustand des Na₂-Moleküls [aus Demtröder]



al dort einen endlichen Wert erreicht. Das Morse Potential hat aber den Vorteil, dass eine exakte Lösung der Schrödingergleichung möglich wird. Diese ergibt die Energiezustände

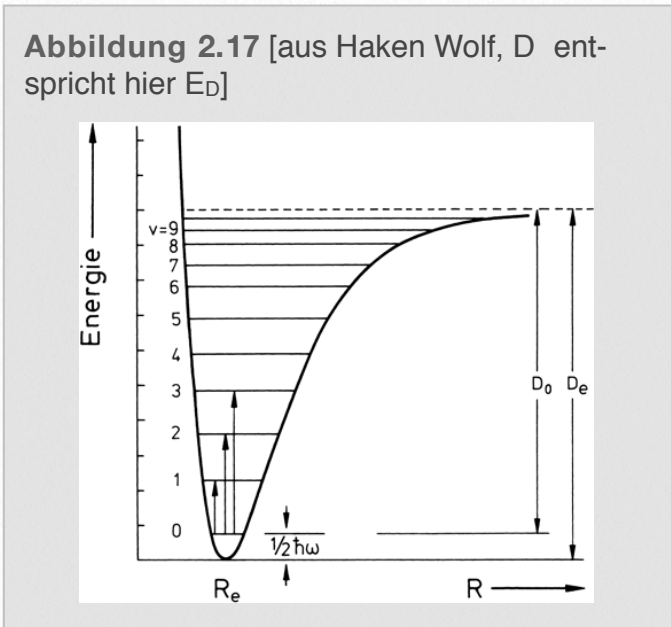
$$E_{vib} = \hbar \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4E_D} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

Die Energiezustände sind dann

$$\Delta E(\nu) = \hbar \omega \left[1 - \frac{\hbar \omega}{2E_D} (\nu + 1) \right]$$

zu beachten ist, dass die Energie benachbarten Zu-

Abbildung 2.17 [aus Haken Wolf, D entspricht hier E_D]



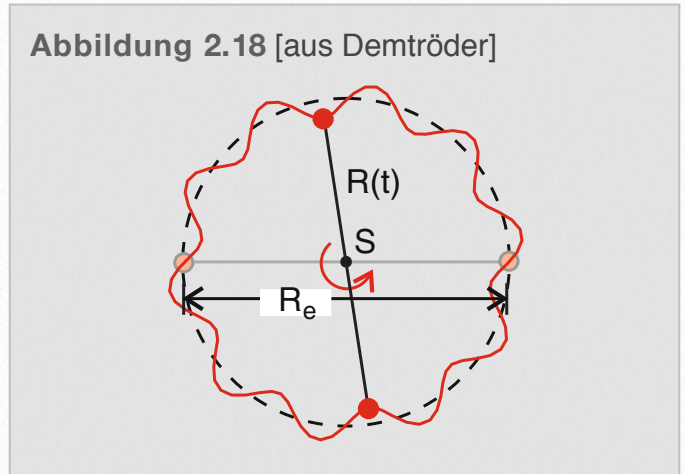
stände nicht mehr konstant ist. Die Frequenz des Oszillators ist durch

$$\omega = a \sqrt{2E_D/M}$$

gegeben. Sie ist eigentlich nur eine Rechengröße, da sie sich aus der Krümmung des Potentials bei $R = R_e$ ergibt, aber der Oszillator aufgrund der Nullpunktsenergie diese nie sieht. Die Abstände der Energiezustände sind bis zur Dissoziationsgrenze endlich (im Gegensatz zur Zahl elektronischer Zustän-

de). Der mittlere Kernabstand des anharmonischen Oszillators nimmt mit wachsender Quantenzahl ν

Abbildung 2.18 [aus Demtröder]



zu, was die Ursache für die Wärmeausdehnung fester Körper ist.

Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung Die Energie der Rotationszustände ist viel kleiner als die der Schwingungszustände. D.h. während einer Rotation schwingt das Molekül 10-100 mal. Damit ändert der Kernabstand sich während einer Rotation andauernd. Damit schwankt über $J = I\omega$ und $I = MR^2$ die Rotationsfrequenz mit ω_{vib} (**Abbildung 2.18**). D.h. es gibt einen Austausch zwischen Schwingungs- und Rotationsenergie.

Die mittlere Rotationsenergie ist dann

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2M} \int \psi_{vib}^* \frac{1}{R^2} \psi_{vib} dR$$

Die Rotationsterme werden wieder durch

$$F_{rot}(J) = E_{rot}(J)/hc$$

definiert und damit kann eine Rotationskonstante

$$B_\nu = \frac{\hbar}{4\pi cM} \int \psi_{vib}^*(\nu, R) \frac{1}{R^2} \psi_{vib}(\nu, R) dR$$

Hängt von der Schwingungsquantenzahl und vom Molekülpotential ab. Für das *Morse Potential* erhält man

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

analog dann auch

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

für die Zentrifugalaufweitung. Die Termwerte von Rotation und Schwingungen können dann entweder durch den Dunham Ansatz dargestellt werden oder durch eine Darstellung der Schwingungs- und Rotationstermwerte als Reihe. Für die Schwingungen ist das

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

und für die Rotationstermwerte

$$F(J, \nu) = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 - H_\nu J^3(J+1)^3 + \dots$$

Insgesamt ist der Schwingungs-Rotationstermwert des elektronischen Zustandes E_i dann

$$T(\nu, J) = T_e(E_i) + G(\nu) + F(J, \nu)$$

mit

$$T_e = \frac{1}{hc} E_{pot}(R = R_e).$$

Für das Morsepotential ergibt sich wiederum

$$T(\nu, J) = T_e + \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_{\nu\nu} J(J+1) - D_{\nu\nu} J^2(J+1)^2$$

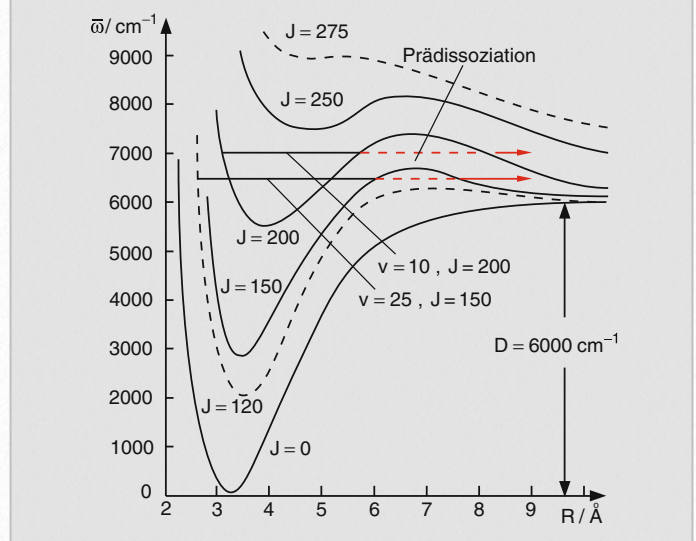
D.h. es reichen 5 Molekülkonstanten zur Beschrei-

bung der Schwingungs-Rotationszustände im Morsepotential. Insgesamt geht die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung noch weiter. Wir werden in den Rotationsschwingungsspektren sehen, dass es in der Regel keine Anregung einer Schwingung ohne Änderung des Rotationszustandes gibt.

Rotationsbarriere Bisher haben wir den Zentrifugalterm in der effektiven Energie vernachlässigt. Dieser erzeugt eine Barriere, d.h. ein Maximum in der effektiven potentiellen Energie (siehe [Abbildung 2.19](#)).

$$E_{pot}^{eff}(R) = E_{pot}(R)^0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2}$$

Abbildung 2.19 [aus Demtröder]

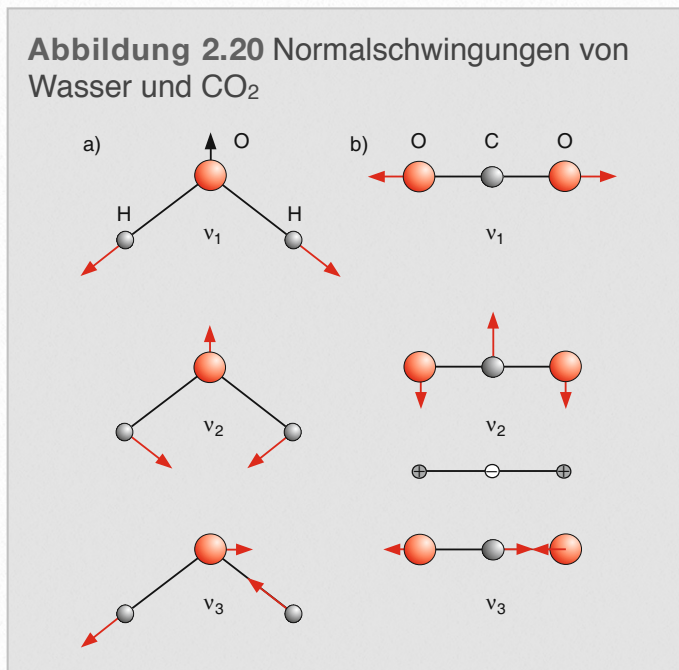


Damit können Moleküle auch oberhalb der Dissoziationsenergie noch stabil sein. Allerdings besteht eine Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt exponentiell je näher man an das Potentialmaximum kommt. Man kann diese Prädissoziation beobachten wenn man Niveaubreiten ansieht.

2.4 Schwingungen mehratomiger Moleküle

In einem Molekül mit N Atomen hat jedes Atom 3 Freiheitsgrade. Das Molekül muss deshalb $3N$ Freiheitsgrade haben. Davon gehören 3 Freiheitsgrade zur Rotation des gesamten Moleküls und 3 zur Translation. D.h. es bleiben $3N-6$ Freiheitsgrade für Schwingungen. Bei linearen Molekülen sind nur $3N-5$ Freiheitsgrade für die Schwingungen da, da die Rotation hier im Prinzip nur 2 Freiheitsgrade hat.

Normalschwingungen Normalschwingungen sind solche Schwingungen bei denen alle Kerne gleichzeitig durch ihre Ruhelage treten und es keinen Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls des Kerngerüsts gibt.

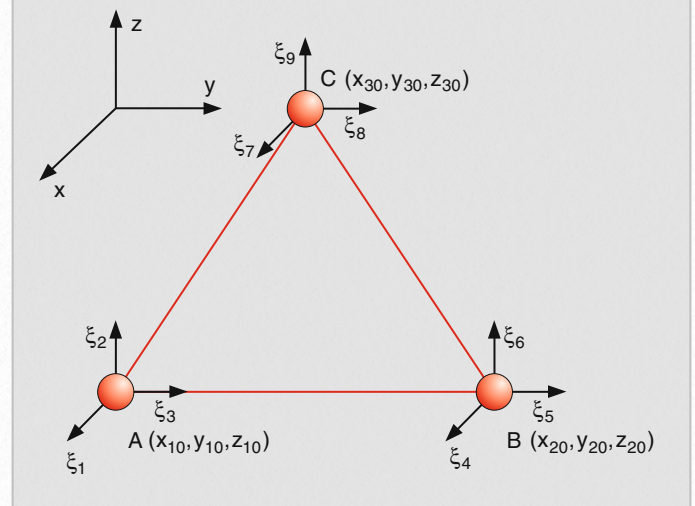


Zur Behandlung der Normalschwingungen definiert man die Lage der Kerne $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$ und ihre entsprechenden Ruhelagen $x_{10}, y_{10}, z_{10}, \dots, x_{N0}, y_{N0}, z_{N0}$.

Damit lassen sich neue Koordinaten definieren, die die Auslenkungen aus den Ruhelagen kennzeichnen

$$\xi_1 = x_1 - x_{10}, \xi_2 = y_1 - y_{10}, \xi_3 = z_1 - z_{10}$$

Abbildung 2.21 Zur Definition der Koordinaten für Schwingungen



Das Potential der Kerne hängt nur von diesen Auslenkungen ab und kann als Taylorreihe dargestellt werden

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right) \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) \xi_i \cdot \xi_j$$

Wir können $V_0 = 0$ setzen wodurch auch

$$\left. \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right|_0 = 0$$

wir und damit sich das Potential als

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij} \xi_i \cdot \xi_j$$

mit

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$$

wird. Um die Bewegungsgleichung der Atome zu erhalten, müssen die Rückstellkräfte

$$F_i = - \frac{\partial V}{\partial \xi_i} = m_i \frac{d^2 \xi_i}{dt^2}$$

berechnet werden. Man erhält dann für den Kern i die Bewegungsgleichung

$$\sum_j b_{ij} \xi_j + m_i \ddot{\xi}_i = 0$$

oder durch gewichtete Koordinaten

$$q_i = \sqrt{m_i} \xi_i$$

erhält man ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} b_{ij} q_j = 0$$

wobei die Schwingungen durch

$q_i = a_i \cos(\omega_i t + \phi_i)$ beschrieben werden können. Im Falle der Normalschwingungen schwingen alle Kerne mit der gleichen Frequenz ω_n und der gleichen Phase ϕ_n .

Stellt man das ganze Problem in Matrixform dar

$$\ddot{\mathbf{q}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q} = 0$$

stellt sich die Lösung einfacher dar. Es muss ein System gefunden werden, in dem die Matrix $\tilde{\mathbf{B}}$ diagonal wird, d.h.

$$\tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q} = \lambda \tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{q}$$

woraus $(\tilde{\mathbf{B}} - \lambda \tilde{\mathbf{E}}) \mathbf{q} = \mathbf{0}$ folgt.

Die Lösung dafür erhält man durch

$$\det |\tilde{\mathbf{B}} - \lambda \tilde{\mathbf{E}}| = 0$$

Die Lösungen sind N Wurzeln λ_i mit $3N$ Schwingungskomponenten q_{ki} ($k = 1, \dots, 3N$). Die einzelnen Kernkoordinaten lassen sich dann wieder zu einem Vektor

$$\mathbf{Q}_i = \mathbf{A}_i \sin(\omega_i t + \phi_i)$$

zusammenfassen, der die Normalschwingung der Frequenz $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$ enthält.

$$\ddot{\mathbf{Q}}_i + \omega_i^2 \mathbf{Q}_i = 0; \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

Damit lässt sich dann auch die kinetische und die potentielle Energie mit

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2$$

HINWEIS 2.5

Im System der Normalkoordinaten vollführt das Molekül harmonische Schwingungen, bei denen alle Kerne die gleiche Frequenz $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$ und die gleiche Phase ϕ_i haben. Die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls bei einer beliebigen Schwingung ist gleich der Summe der Schwingungsenergien der einzelnen Normalschwingungen, deren Linearkombination die Molekülschwingung ergibt.

Die potentielle Energie der internen Schwingungen hängt nur von internen Koordinaten ab. D.h. es muss ein Teil der b_{ik} gleich Null sein. Für lineare Moleküle sind das 5 Werte, für nichtlineare 6.

In der quantenmechanischen Darstellung sind die Normalschwingungen durch die quantisierten Energiewerte gegeben

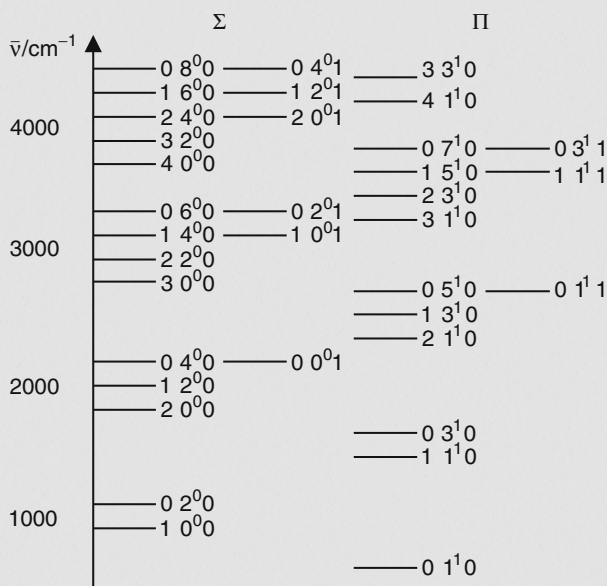
$$E(\nu) = \hbar\omega(\nu + 1/2)$$

Für kleine Auslenkungen lassen sich dann alle Schwingungen als Summe von Normalschwingungen darstellen die die Gesamtenergie

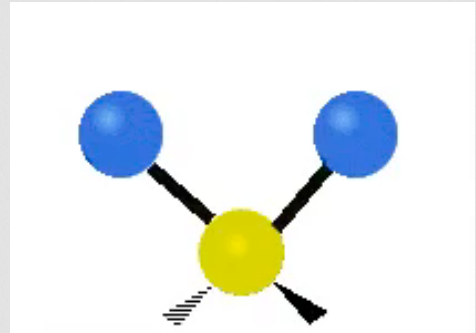
$$E_{vib} = \sum_i \hbar\omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

und dem Entartungsgrad d_i darstellen. Für die entarteten Schwingungen wird die Nullpunktsenergie auch mehrfach gezählt.

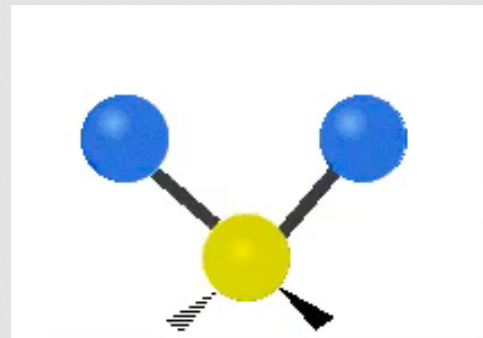
Abbildung 2.22 Schwingungsterme des Moleküls OCS.



Film 2.1 Symmetrische Streckschwingung [aus Wiki]



Film 2.2 Antisymmetrische Streckschwingung [aus Wiki]



Film 2.3 Biegeschwingung [aus Wiki]

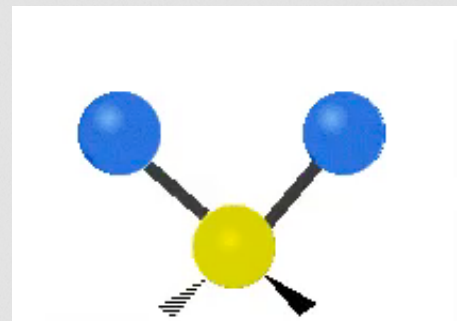
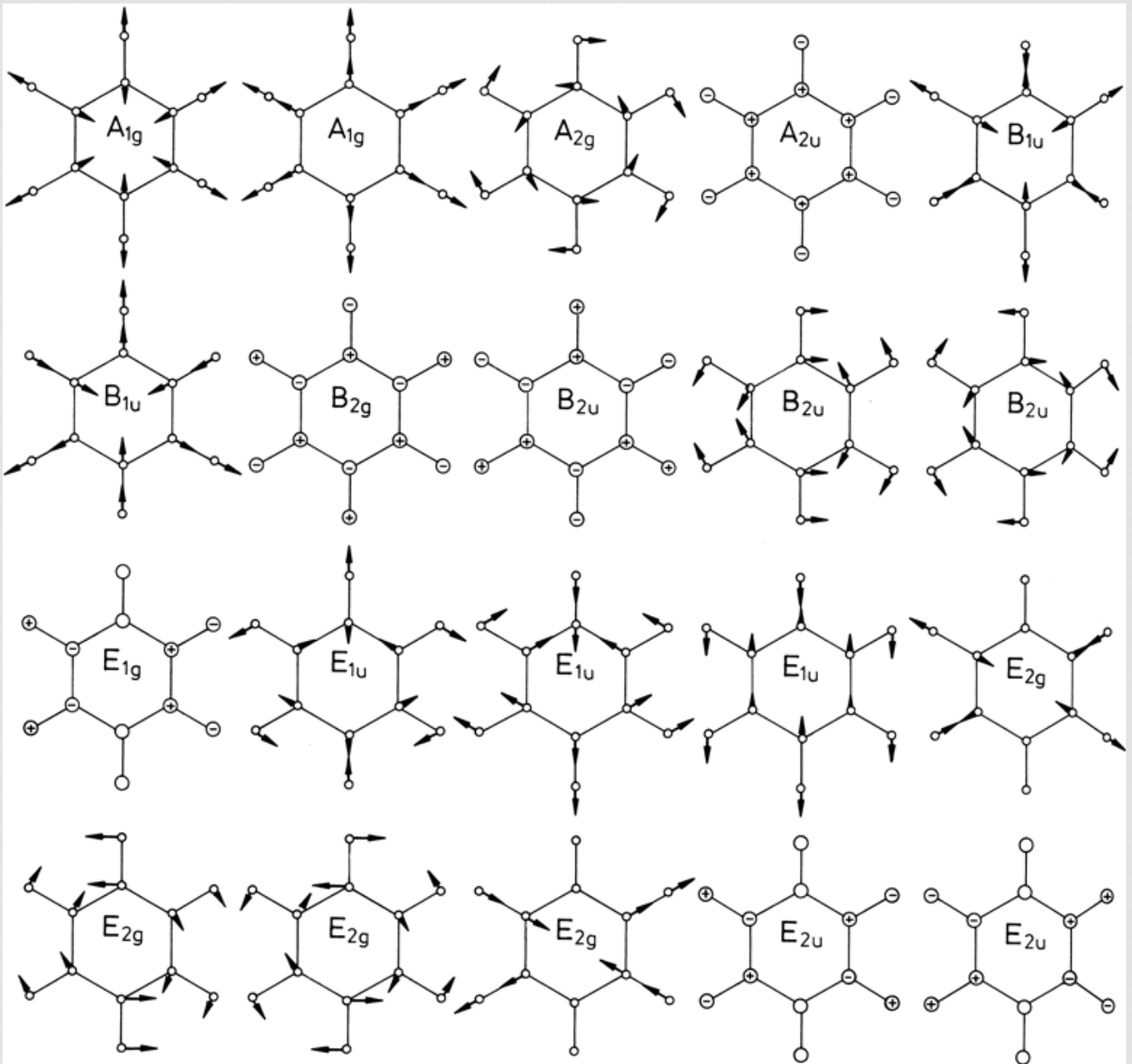


Abbildung 2.23 Normalschwingungen des [aus Haken Wolf]



2.5 Spektren zweiatomiger Moleküle

Die Intensitäten der einzelnen Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus in einem Molekül sind u.a. durch die Übergangsmatrixelemente bestimmt. Diese geben vor allem an, ob ein Übergang bei der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld erlaubt, oder nicht erlaubt ist. Viele dieser Auswahlregeln ergeben sich aus Symmetrieüberlegungen. Im folgenden soll dies für ein zweiatomiges Molekül beschrieben werden.

Das Übergangsmatrixelement Das Dipolmatrixelement für den Übergang zwischen zwei Zuständen i und k ist durch

$$M_{ik} = \int \psi_i^* \mathbf{p} \psi_k \mathbf{d}\tau_{el} \mathbf{d}\tau_N$$

Der Dipoloperator ist sowohl durch die Elektronenkoordinaten als auch die Kernkoordinaten gegeben.

$$\mathbf{p} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + Z_1 e \mathbf{R}_1 + Z_2 e \mathbf{R}_2 = \mathbf{p}_{el} + \mathbf{p}_N$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung lässt sich die Wellenfunktion als Produkt der elektronischen und der Kernwellenfunktion darstellen.

$$\Psi = \psi_{el} \chi_N$$

wodurch sich für das Matrixelement

$$M_{ik} = \int \psi_{i,el}^* \chi_{i,N}^* (\mathbf{p}_{el} + \mathbf{p}_N) \psi_{k,el} \chi_{k,N} \mathbf{d}\tau_{el} \mathbf{d}\tau_N$$

ergeben. Durch Umordnen erhält man

$$M_{ik} = \int \chi_{i,N}^* \left[\int \psi_{i,el}^* \mathbf{p}_{el} \psi_{k,el} \mathbf{d}\tau_{el} \right] \chi_{k,N} \mathbf{d}\tau_N$$

$$+ \int \chi_{i,N}^* \mathbf{p}_N \left[\int \psi_{i,el}^* \psi_{k,el} \mathbf{d}\tau_{el} \right] \chi_{k,N} \mathbf{d}\tau_N$$

Dadurch lassen sich nun zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

1) Übergang zwischen gleichen elektronischen Zuständen

Der erste Term im Übergangsdipol wird null, da dann die Funktion innerhalb des Integrals eine ungerade Funktion ist. Im zweiten Summanden entsteht durch

$$\int \psi_{i,el}^* \psi_{k,el} \mathbf{d}\tau_{el} = \delta_{ik}$$

das Übergangsmoment

$$M_{ik} = \int \chi_{i,N}^* \mathbf{p}_N \chi_{k,N} \mathbf{d}\tau_N$$

2) Übergang zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen

Hier wird das Integral im zweiten Summanden wegen der Orthogonalität der Wellenfunktion Null, wodurch

$$M_{ik} = \int \chi_{i,N}^* M_{ik}^{el}(R) \chi_{k,N} \mathbf{d}\tau_N$$

mit

$$M_{ik}^{el}(R) = \int \psi_{i,el}^* \mathbf{p}_{el} \psi_{k,el} d\tau_{el}$$

Schwingungs-Rotations-Übergänge Übergänge innerhalb des gleichen elektronischen Zustandes mit $(\nu_i, J_i) \leftrightarrow (\nu_k, J_k)$ bilden für $\nu_i \neq \nu_k$ das Schwingungs-Rotations-Spektrum und sonst ein reines Rotations-Spektrum. Mit dem Dipoloperator für die Kerne erhält man

HINWEIS 2.6

Bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen ist der Kernanteil zum elektrischen Dipolmoment null.

HINWEIS 2.7

Homonukleare Moleküle haben in Dipolnäherung keine erlaubten Schwingungs-Rotations-Übergänge innerhalb desselben elektronischen Zustandes.

HINWEIS 2.8

Die Moleküle N_2 und O_2 , welche die Hauptbestandteile unserer Atmosphäre bilden, können die von der Erde abgestrahlte Infrarot-Wärmestrahlung nicht absorbieren. Moleküle wie CO_2 , H_2O oder NH_3 haben jedoch ein Dipolmoment und deshalb auch erlaubte Schwingungs-Rotations-Übergänge. Obwohl ihr Dichteanteil sehr klein ist, beeinflusst er doch entscheidend die Wärmebilanz der Erde, da er die Wärmestrahlung zum Teil absorbiert und damit die Temperatur auf der Erdoberfläche erhöht (Treibhauseffekt).

$$M_{ik} = e \int \chi_{i,N}^* (Z_1 R_1 + Z_2 R_2) \chi_{k,N} d\tau_N$$

Für homonukleare Moleküle ist $Z_1 = Z_2$. Wegen $M_1 = M_2$ wird damit auch $R_1 = -R_2$ und daher $p_N = 0$ bzw. $M_{ik} = 0$.

Die Berechnung der Übergangselemente für heteronukleare zweiatomige Moleküle ergibt dann folgende Auswahlregeln [siehe Demtröder für Rechnung]

HINWEIS 2.9 Auswahlregeln

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_k = 0, \pm 1 \text{ (harmonisch)}$$

$$\Delta\nu = 2, 3, 4, \dots \text{ (Morse mit geringeren Intensitäten)}$$

$$\Delta J = J_i - J_k = \pm 1 \text{ (wegen Photonen-Drehimpuls)}$$

Die gebräuchliche Nomenklatur ist für den oberen Zustand (ν', J') und für den unteren Zustand (ν'', J'')

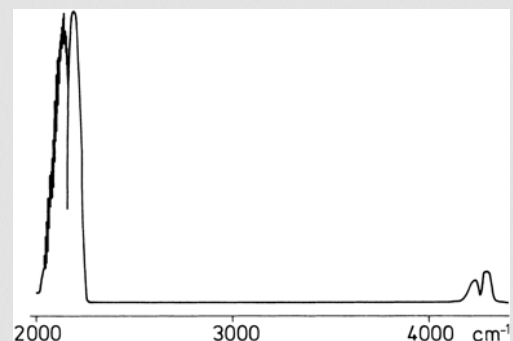
$$\Delta J = J' - J'' = +1 \quad \text{heißen R-Linien}$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \quad \text{heißen P-Linien}$$

Die Rotationslinien eines Schwingungsüberganges bilden die Schwingungsbande. Ihre Rotationsstruktur wird durch

$$\bar{\nu}(\nu', J' \leftrightarrow \nu'', J'') = \bar{\nu}_0 + B'_\nu J'(J' + 1)$$

Abbildung 2.24 Schwingungsspektrum von CO bei schlechter Auflösung mit Oberton [aus Haken Wolf]



$$-D'_{nu} J'^2 (J' + 1)^2$$

$$-[B''_v J''(J'' + 1) - D''_v J''^2 (J'' + 1)^2]$$

$\bar{\nu}_0$ heißt Bandenursprung. In der Regel wird keine Linie bei $\bar{\nu}_0$ beobachtet, weil sie dem Übergang

Abbildung 2.25 [aus Demtröder]

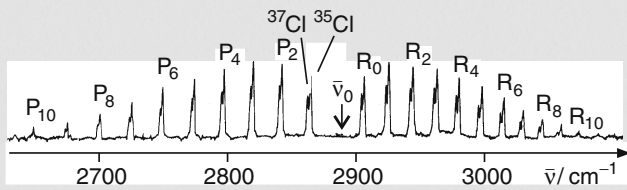


Abbildung 2.27 [aus Demtröder]

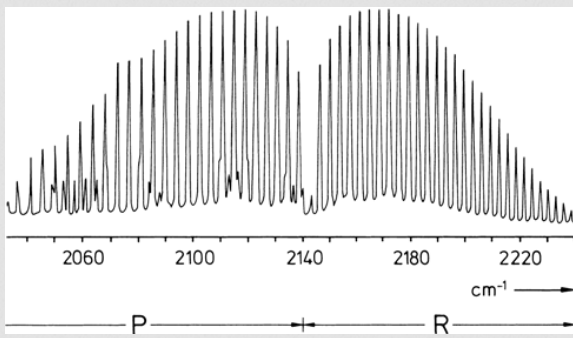
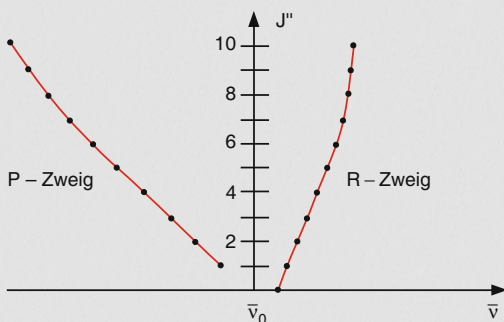
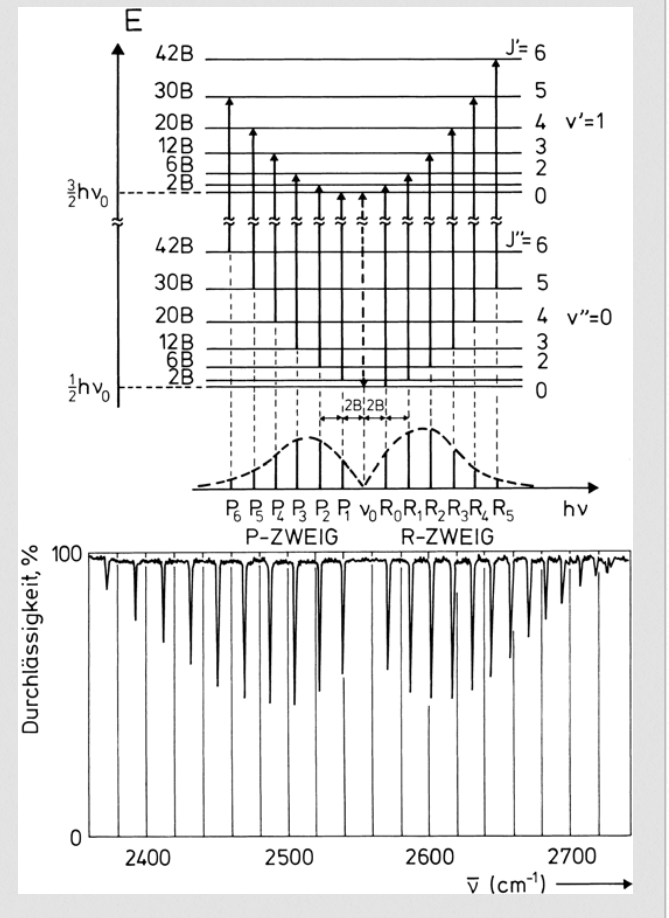


Abbildung 2.26 [aus Demtröder]



$J' = 0 \leftarrow J'' = 0$ entsprechen und im Allgemeinen verboten sind (nur mit elektronischem Drehimpuls ist es auch erlaubt).

Abbildung 2.28 [aus Haken Wolf]



$B'_v = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2)$ nimmt mit wachsender Quantenzahl ν ab wodurch $B'_v < B''_v$

Die R-Linien liegen auf der höherfrequenten Seite des Bandursprunges, die P-Linien bei niedrigeren Wellenzahlen.

Struktur elektronischer Übergänge

Matrixelement für den elektronischen Übergang in Taylorreihe für den Gleichgewichtsabstand entwickeln.

$$M_{ik}^{el}(R) = M_{ik}^{el}(R_e) + \left(\frac{dM_{ik}^{el}}{dR} \right)_{R_e} (R - R_e)$$

In erster Näherung vernachlässigt man die Ableitung und kann dadurch die Integration über die Kernkoordinaten ausführen. Damit ergibt sich dann

$$M_{ik} = M_{ik}^{el}(R_e) \int \psi_{vib}(\nu_i)^* \psi_{vib}(\nu_k) dR \int Y_{J_i}^{M_i} Y_{J_k}^{M_k} \sin(\vartheta) d\vartheta d\phi$$

Die Intensität eines spontanen Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes und man erhält

$$I(n_i, \nu_i, J_i \leftrightarrow n_k, \nu_k, J_k) \propto |M_{ik}^{el}|^2 FC(\nu_i, \nu_k) HL(J_i, J_k)$$

in der es drei Faktoren gibt:

- elektronischer Anteil $|M_{ik}^{el}|^2$ der von dem Überlapp der Wellenfunktionen in den Zuständen i, k abhängt

- Franck-Condon-Faktor** der dem Absolutquadrat der des Überlappintegrals der Schwingungswellenfunktionen in den beiden Zuständen entspricht.

HINWEIS 2.10

Ist keiner der Faktoren Null kann ein elektronischer Dipolübergang stattfinden.

- Hönl-London-Faktor** der die räumliche Verteilung der Strahlung bestimmt und von den Rotationsdrehimpulsen und ihren Orientierungen abhängt.

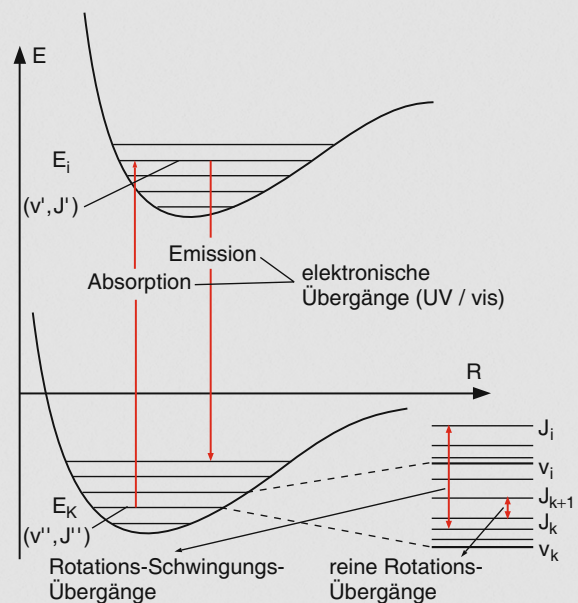
In der Absorption ist sowohl die Intensität der Strahlung als auch die Polarisierung des Lichtes von Bedeutung. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist damit

$$W_{ik} \propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_{ik}|^2$$

Damit hat der elektronische Übergang folgende Struktur

- 1) Der gesamte elektronische Übergang (wenn er erlaubt ist), besteht aus einem System von Schwingungsbanden ($\nu_i'' \leftrightarrow \nu_k'$). Die Intensitäten der Banden sind durch den FC Faktor gegeben.
- 2) Innerhalb der Schwingungsbande gibt es Rotationslinien ($J_i'' \leftrightarrow J_k'$) mit den entsprechenden Auswahlregeln. Die Übergänge mit $\Delta J = 0$ bilden den Q-Zweig. Die mit $\Delta J = +1$ den R-Zweig und die

Abbildung 2.29 Hierarchie der Übergänge [aus Demtröder]



mit $\Delta J = -1$ den P-Zweig. Q Linien sind nur Möglich, wenn sich beim Übergang die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses um $\Delta \Lambda \pm 1$ ändert

Die relative Intensität der Schwingungsbande hängt vom Hönl-London Faktor und der Besetzungsdichte $N_i(J_i), N_k(J_k)$.

Die Wellenzahl des elektronischen Übergangs $(n_i, \nu_i, J_i) \leftrightarrow (n_k, \nu_k, J_k)$ ist

$$\bar{\nu}_{ik} = \bar{\nu}_0(n_i, n_k, \nu_i, \nu_k) + B'_\nu J'(J' + 1) - D'_\nu J'^2(J' + 1)^2$$

Abbildung 2.30 Fortrat Diagramm [aus Demtröder]

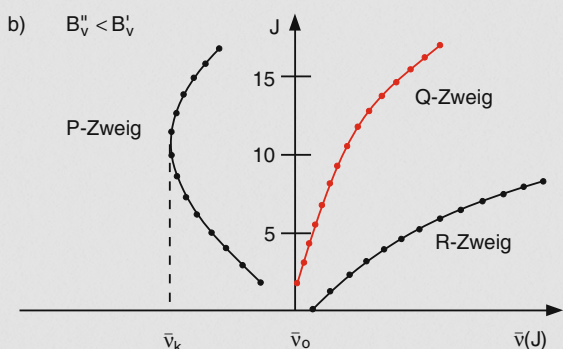
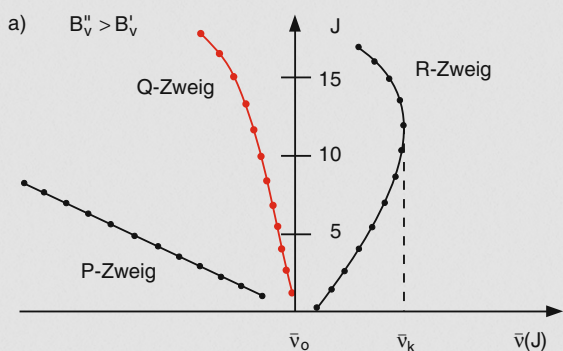


Abb. 9.44a,b. Fortrat-Diagramme für die P-, Q- und R-Zweige einer Schwingungsbande. (a) $B'' > B'$, (b) $B'' < B'$

$$-[B''_v J''(J'' + 1) - D''_v J''^2(J'' + 1)^2]$$

Die Rotationsparameter B_ν können nun für die unterschiedlichen elektronischen Zustände unterschied-

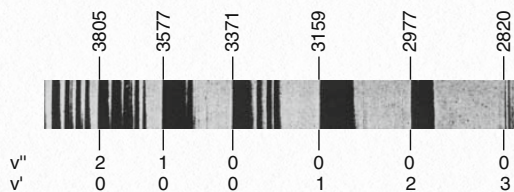


Abb. 9.46. Photographische Aufnahme des Bandenspektrums des Stickstoff-Moleküls N_2 auf dem elektronischen Übergang ${}^3\Pi_g - {}^3\Pi_u$. Die Wellenlängen der Bandenköpfe sind über dem Spektrum in Å angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. G. Herzberg [9.8]

Abbildung 2.31

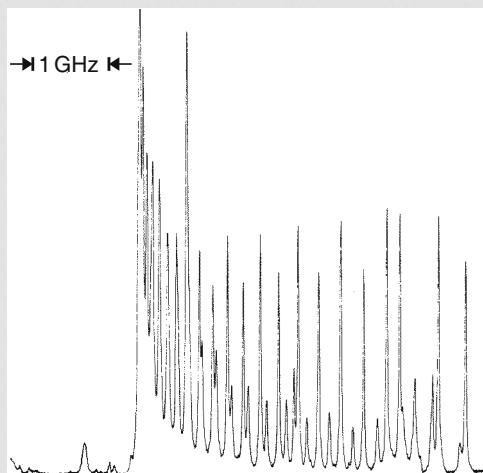
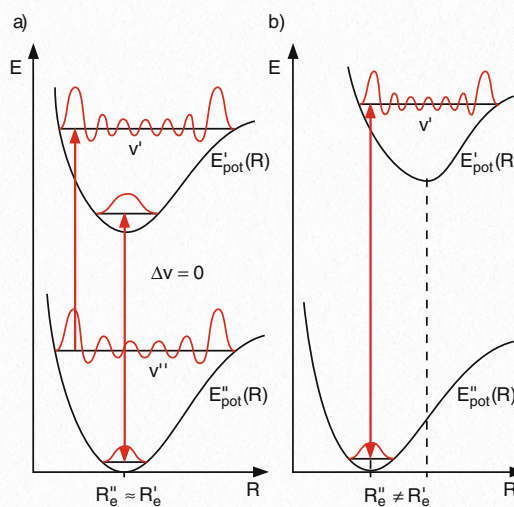


Abb. 9.45. Bandkante der Schwingungsbande ($v' = 9 \leftarrow v'' = 14$) des Cs_2 -Moleküls, mit dopplerefreier Auflösung gemessen. Die Dopplerbreite beträgt etwa 600 MHz

lich sein, wodurch sich besondere Effekte in den Schwingungsbanden ergeben. Diese Besonderheiten werden aus den Fortrat-Diagrammen $\bar{\nu}(J)$

Die Linien bei denen die Kurve $\nu(J)$ senkrecht verläuft zeigen eine Häufung von Rotationslinien wodurch eine so genannte Bandkante oder ein Bandenkopf entsteht.

Ob die Bandkante im P oder R-Zweig auftritt hängt von $B'_\nu > B''_\nu$ im P-Zweig und bei $B'_\nu < B''_\nu$ im R-Zweig.



Entsprechend ist auch die Lage die Q-Linien umgedreht.

Franck-Condon Prinzip Änderung des Zustandes der Elektronenhülle bei Absorption und Emission geschieht sehr schnell. Kerne können dieser Änderung nicht instantan folgen. Im Potentialdiagramm erfolgt der elektronische Übergang daher senkrecht. Der Impuls des Photons ist klein und überträgt daher keinen Impuls auf die Kerne.

Die Energiebilanz ist

$$h\nu = E'(\nu') - E''(\nu'')$$

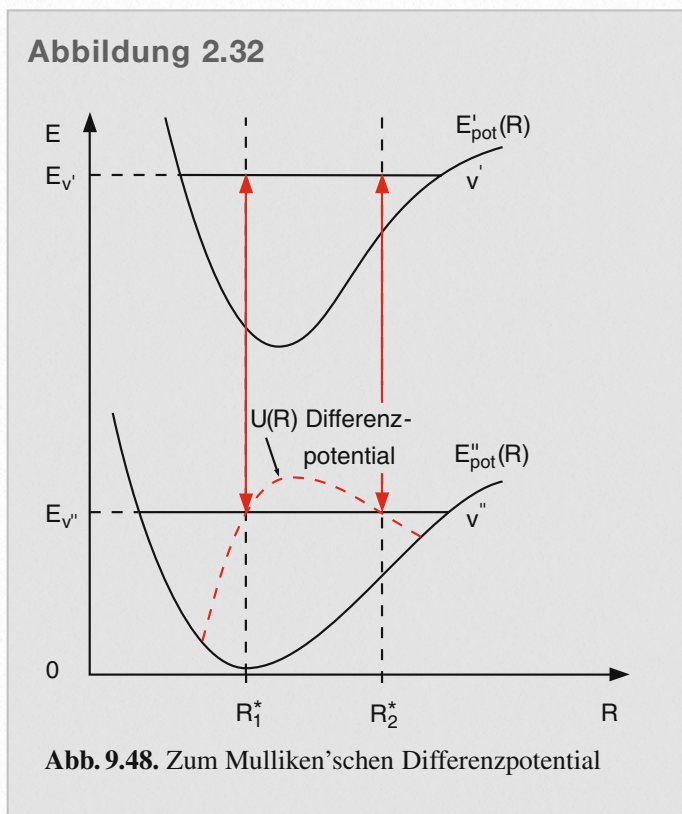
sind. Dies ist durch das Mulliken'sche Differenzpotential darstellbar.

$$U(R) = E''_{pot}(R) - E'_{pot}(R) + E(\nu') = E(\nu') - h\nu$$

Das ist eine klassische Konstruktion. Die quantenmechanische Berechnung liefert

$$W(R)dR = \frac{\psi'_{vib}(R)\psi''_{vib}(R)dR}{\int \psi'_{vib}(R)\psi''_{vib}(R)dR}$$

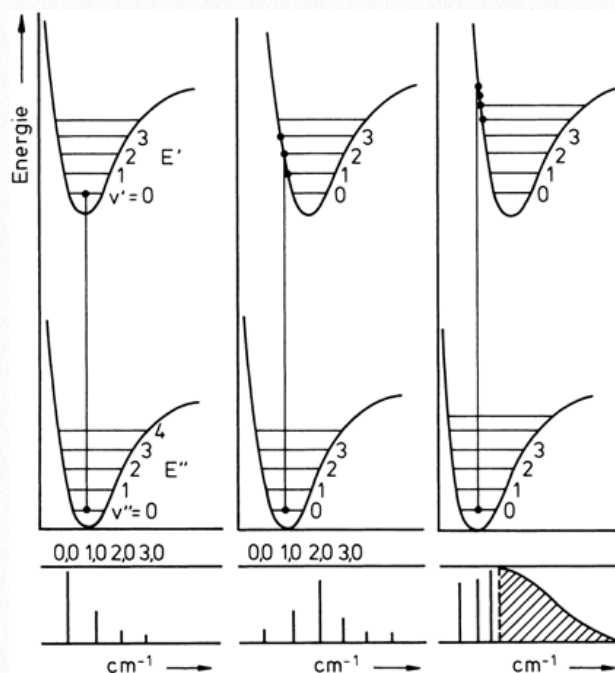
Bei gleichen Potentialkurven in den beiden Zuständen ist der Franck-Condon Faktor für $\Delta\nu = 0$ am größten, ansonsten für $\Delta\nu \neq 0$.



$$= E'_{pot}(R) + E_{kin}(R)' - [E''_{pot}(R) + E_{kin}(R)'']$$

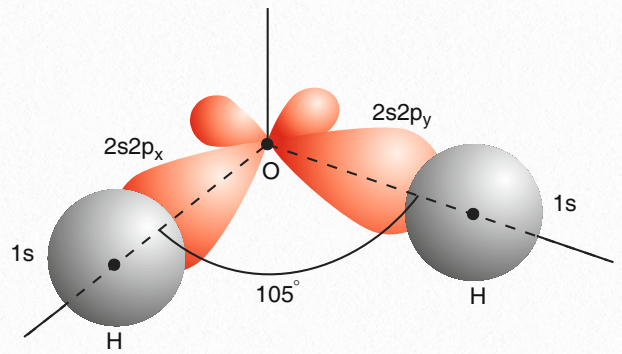
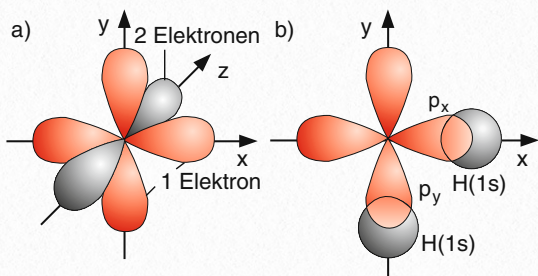
$$= E'_{pot}(R^*) - E''_{pot}(R^*)$$

Der Kernabstand R^* dieses Überganges ist da, wo die beiden kinetischen Energien der Zustände gleich



2.6 Elektronische Zustände mehratomiger Moleküle

H₂O Molekül Wasserstoff hat ein 1s Orbital, Sauerstoff 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Das 2s und das 2p_z Orbital sind doppelt besetzt. D.h. die Bindung wird durch 2p_x und 2p_y erzeugt.



Hybridisierung Hybridisierung ist eine Modellvorstellung für Mischen von Atomorbitalen, was durch die Wechselwirkung der Elektronen bei einer Bindung entsteht.

HINWEIS 2.12 sp Hybridisierung

Eine sp-Hybridisierung führt deshalb zu zwei entgegengerichteten Bindungen und damit zu einem linearen Molekül, wenn keine anderen Bindungen vorhanden sind.

dung entsteht.

sp-Hybridisierung Aus einem s und einem p_z Orbital lassen sich z.B. die folgenden Linearkombinationen bilden

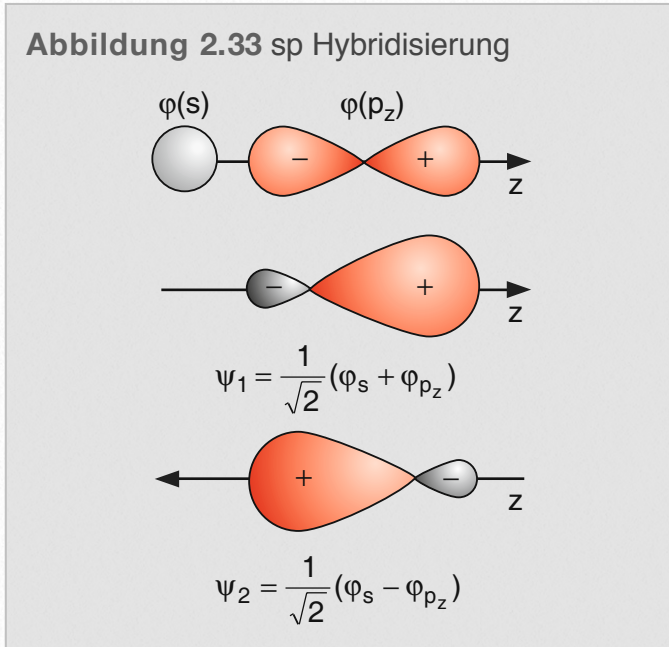
$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(s) + \phi(p_z)]$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(s) - \phi(p_z)]$$

HINWEIS 2.11

Das Grundprinzip der Hybridisierung ist die Minimierung der Gesamtenergie durch Maximierung der (negativen) Bindungsenergie von Atomen im Molekül. Dies wird dadurch erreicht, dass der Überlapp der Wellenfunktionen zwischen zwei Atomen optimal wird.

Die beiden Funktionen entstehen durch das mit 2 Elektronen besetzte p_z Orbital. Deren Winkelanteile werden jeweils bei $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$ maximal.



Zusammen mit den p_x und p_y Orbitalen entstehen für den Kohlenstoff 4 freie Bindungen. Beispiel hierfür ist das CO_2 Molekül.

sp^2 -Hybridisierung Bei der sp^2 Hybridisierung mischt ein s und die zwei p_x, p_y Orbitale zu

$$\phi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(p_x), \quad (9.103)$$

$$\phi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y),$$

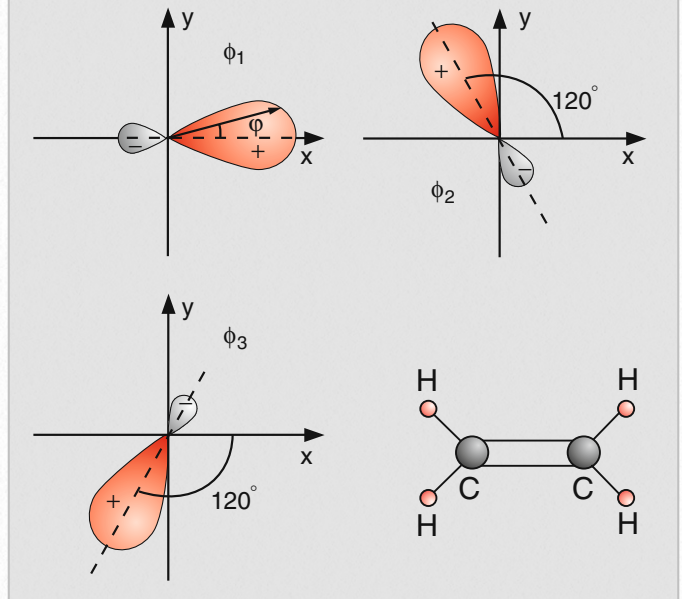
$$\phi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y),$$

Die Winkelabhängigkeiten der Funktionen haben ihr Maximum bei jeweils $0^\circ, \pm 120^\circ$ und 240° . Die sp^2

HINWEIS 2.13 sp^2 Hybridisierung

Die sp^2 -Hybridisierung führt zu drei gerichteten Bindungen, die in einer Ebene liegen.

Abbildung 2.34 sp^2 Hybridisierung [aus Demtröder]



Hybridisierung kann daher zu 3 Bindungen führen. Ein Beispiel hierfür ist das Ethen Molekül.

sp^3 -Hybridisierung Im Falle der sp^3 Hybridisierung werden alle p und s Orbitale gemischt, und es entstehen vier Wellenfunktionen

$$\phi_1 = \frac{1}{2} \phi(s) + \frac{1}{2} \sqrt{3} \phi(p_z), \quad (9.105)$$

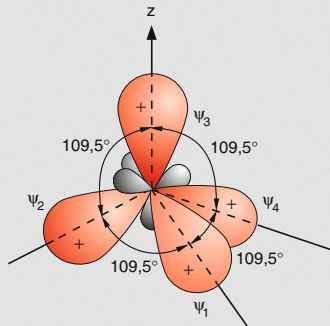
$$\phi_2 = \frac{1}{2} \phi(s) + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(p_x) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z),$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z),$$

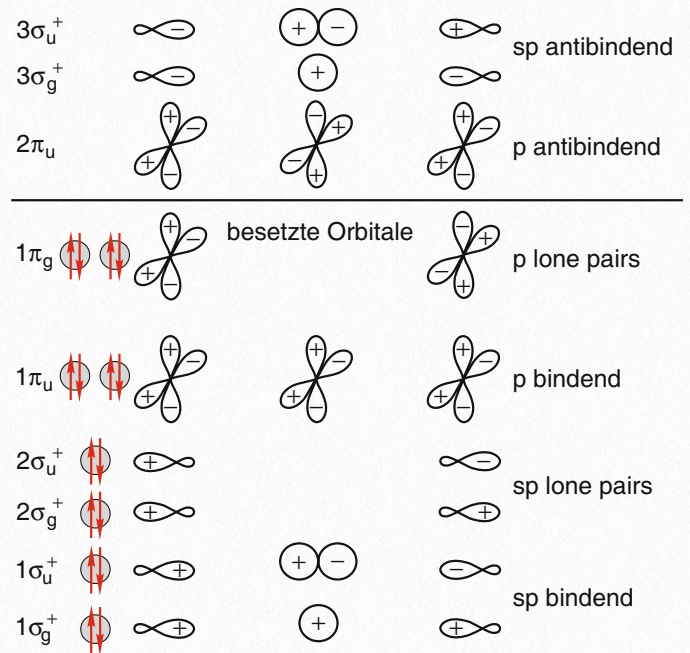
$$\phi_4 = \frac{1}{2} \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi(p_z).$$

Die entstehenden Orbitale zeigen in Richtung der Ecken eines Tetraeders. Beispiel für die sp^3 Hybridisierung ist das Methan Molekül.

Abbildung 2.35 [aus Demtröder]



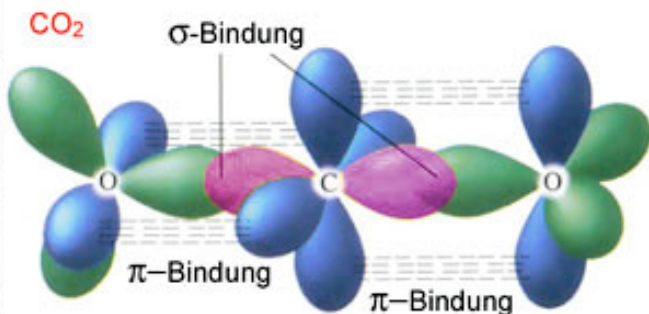
Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
sp	2	linear	C_2H_2
sp^2	3	eben, 120°	C_2H_4
sp^3	4	Tetraeder	CH_4
sp^2d	4	eben, quadratisch	XeF_4
sp^3d	5	dreiseitige	SF_4
sp^3d^2	6	Doppelpyramide Oktaeder	SF_6



C-Atom $2s^2 2p^2$ also je ein Elektron in $2p_x$ und $2p_z$.

O-Atom $2s^2 sp^4$ also $2p_x^2 2p_y 2p_z$

CO₂ Molekül



Ohne Hybridisierung würden nur zwei p-Orbitale bei C und jedem O binden.

NH₃ Molekül Ein Beispiel für die sp^3 Hybridisierung ist auch NH₃.

N-Atom $2p^3$ mit $2p_x 2p_y 2p_z$

H-Atom $1s$

Durch die WW mit den s-Orbitalen des H-Atoms wird bei Hybridisierung der Bindungswinkel von 90°

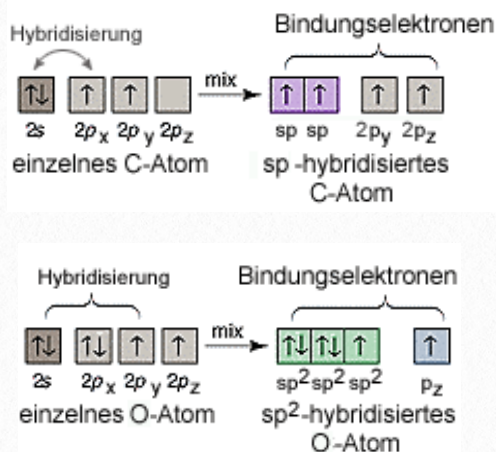
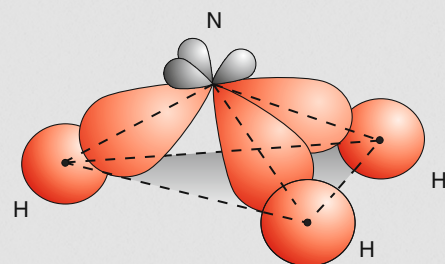
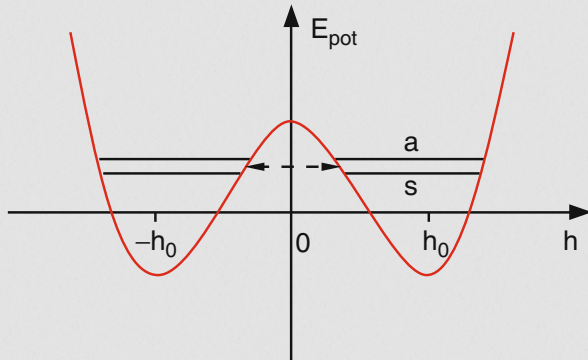


Abbildung 2.36 [aus Demtröder]



auf 107.3° erhöht. Dadurch entsteht eine dreiseitige Pyramide mit einem Dipolmoment von $5 \cdot 10^{-30}$ Cm.

Abbildung 2.37 [aus Demtröder]

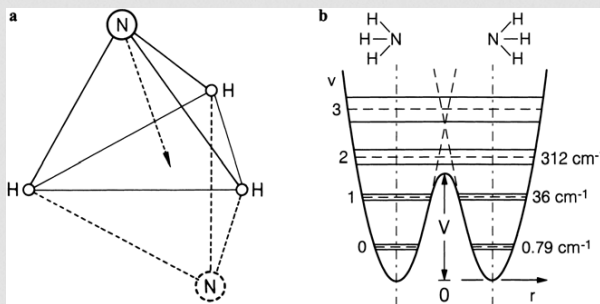


Das Stickstoffatom kann tunneln, wodurch das Schwingungsenergieniveau in zwei aufgespalten wird.

$$\psi_s = N \cdot (\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_a = N \cdot (\psi_1 - \psi_2)$$

Diese Inversionsaufspaltung der Energieniveaus wurde erstmals genutzt um eine Art Laser zu bauen. Maser, 24 GHz.

Abbildung 2.38 [aus Haken Wolf]



π Elektronen Systeme Moleküle mit ausgedehnten Elektronensystemen durch sp^2 Hybridisierung. Z.B. Benzen oder Butadien haben eine hohe elektronische Polarisierbarkeit durch diese Elektronensysteme.

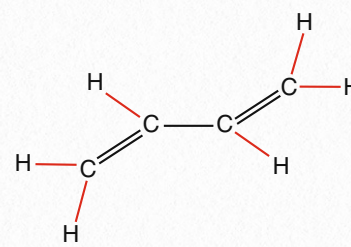
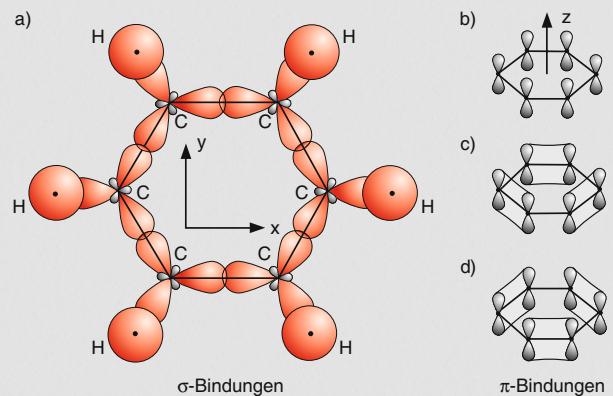


Abb. 9.68. 1,3-Butadien-Molekül

Abbildung 2.39 [aus Demtröder]



HINWEIS 2.14

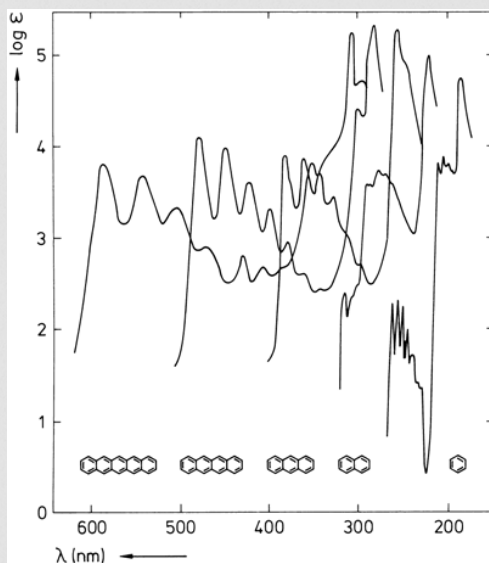
Die Bindung in solchen Molekülen beruht also auf zwei verschiedenen Effekten:

- Lokalisierte Bindungen zwischen zwei C-Atomen und zwischen C- und H-Atomen durch σ -Orbitale, die durch sp -Hybridisierung gebildet werden
- Delokalisierte π -Orbitale, die sich über viele C-Atome erstrecken (im Fall des Benzols über den gesamten C-Ring).

Delokalisierte Elektronen können wie Teilchen in einem Potentialkasten betrachtet werden. Die Energiezustände sind dann durch

$$E = \frac{n^2 h^2}{2m_e L^2}$$

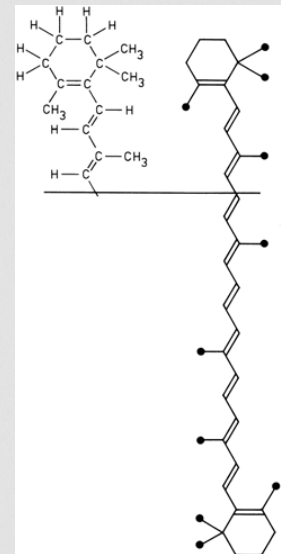
Abbildung 2.40 [aus Haken Wolf]



Molekül	Absorption
Benzol <chem>c1ccccc1</chem>	2550 Å
Naphthalin <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	3150 Å
Anthracen <chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>	3800 Å
Tetracen <chem>c1ccc2cc3cc4ccccc4cc3cc2c1</chem>	4800 Å
Pentacen <chem>c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1</chem>	5800 Å

Abb. 14.20.

Abbildung 2.42



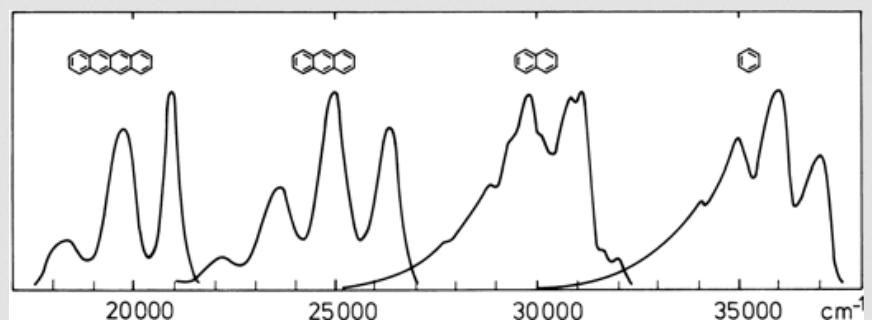
gegeben. Damit ergibt sich die Energie für benachbarte Energiezustände zu

$$\Delta E = \frac{h^2(2n + 1)}{2m_e L^2}$$

Z.B. besteht für Carotin die Kette aus 11 Doppelbindungen mit 22 Elektronen. Der Topf ist demzufolge bis $n=11$ gefüllt und der erste freie Zustand ist $n=12$. Mit einer Übergangswellenlänge von 450 nm ergibt sich damit eine Länge des konjugierten Systems von $L = 17.7 \text{ \AA}$, die in der richtigen Größenordnung liegt. Carotin spielt bei der Photosynthese eine wichtige Rolle um schädliche UV Strahlung zu absorbieren damit die eigentlichen Farbstoffe (Chlorophyll) nicht photochemisch zerstört werden.

π Elektronen Systeme spielen für viele organische Farbstoffmoleküle eine wichtige Rolle und definieren die entsprechenden optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich.

Abbildung 2.41 [aus Haken Wolf]



2.7 Termsymbole der Molekülzustände

Zweiatomige Moleküle Wir beschreiben im folgenden die grundlegende Symbolik für die Zustände eines Moleküls. Prinzipiell basiert diese wiederum auf der Notation die wir auch für Atome verwendet haben:

$$^{2S+1}L_J$$

Hinzu kommen zusätzliche Informationen, die aus den Orbitalen der beteiligten einzelnen Atome bestehen. Insgesamt sollte man sich dabei an folgende Regeln erinnern

- Aus Linearkombinationen von Atomorbitalen bilden wir Molekülorbitale.
- Die verfügbaren Elektronen werden in die Molekülorbitale so eingebaut, dass diese ihrer energetischen Reihenfolge nach aufgefüllt werden, und

daß jedes Orbital höchstens zwei Elektronen enthält (Pauli-Verbot).

- Bei der Besetzung energetisch entarteter Orbitale wird zunächst jedes Molekülorbital einfach besetzt, bevor eine Zweifachbesetzung erfolgt. Dabei ist eine Anordnung mit parallelen Spins bevorzugt (Hundsche Regel).

Für große Abstände müssen die Energieniveaus der Einzelatome herauskommen. Für kleine Abstände ist das Limit das Energieniveau mit für den vereinten Kern aus den Einzelkernen.

- 1) Zu Beginn gibt es die 4 Quantenzahlen der Einzelatome n, l, m_l, m_s

m_l :	0	± 1	± 2	± 3
λ :	0	1	2	3
Symbol :	σ	π	δ	φ

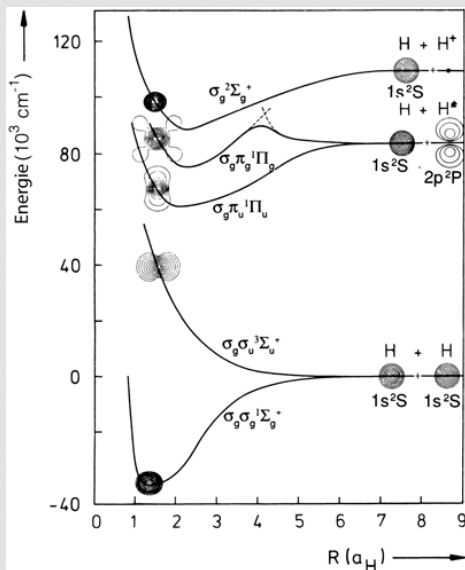
- 2) Die Zentralsymmetrie wird aufgehoben, wodurch l keine gute Quantenzahl mehr ist.
- 3) Bahndrehimpuls l präzidiert um die Kernverbindungsline durch die entsprechenden elektrischen Felder. Seine z-Komponente ist $l_z = m_l \hbar$

In der Molekülphysik wird jetzt

$$\lambda = |m_l| = l, l - 1, \dots, 0$$

eingeführt. Alle Zustände außer dem σ Zustand sind zweifach entartet. In den σ Zustand passen also 2

Abbildung 2.43 []



Elektronen, in alle anderen 4 entsprechend der zwei Spin Einstellmöglichkeiten.

Daraus ergibt sich die Bezeichnung der Molekülorbitale wie z.B.

$$\sigma 1s_A, \sigma 2p_B$$

die zur Unterscheidung bei gleichem λ noch die Atomorbitale der getrennten Atome enthält.

Beispiel H_2 ist stabil da beide Atome im bindenden Zustand sind. He_2 im Gegensatz dazu würde zwei Elektronen im antibindenden Zustand haben. Aus diesem Grund ist He_2 nicht stabil, bzw. nur wenn ein Elektron aus dem antibindenden Zustand in den bindenden $2s$ Zustand angeregt wird. Damit ist das an-

Abbildung 2.45 Orbitale des He_2 [Haken Wolf]

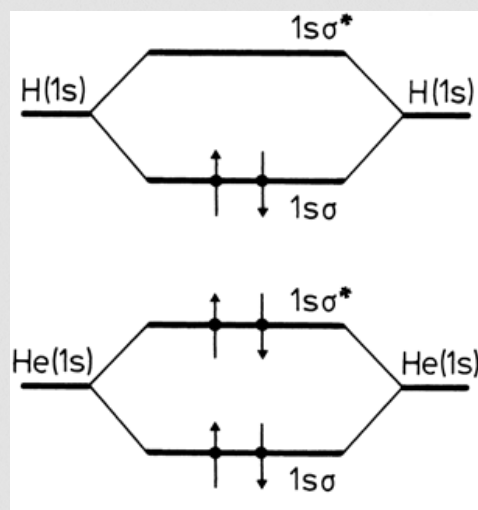
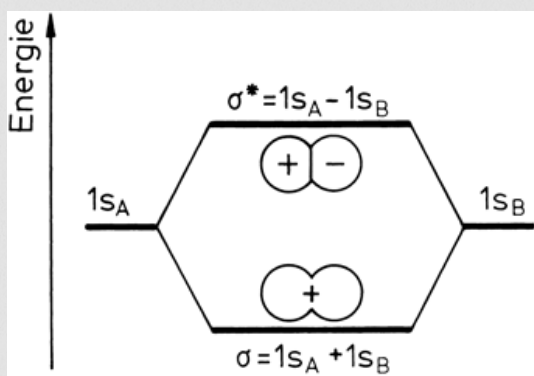


Tabelle 2.5

AO	MO	n λ	Multiplizität	
			Bahn	Spin
2p	$2p\sigma_u^*$	$\infty \oplus \infty \oplus$	1	2
	$2p\pi_g^*$	$\infty \oplus \infty \oplus$	2	2
	$2p\pi_u$	$\infty \oplus \infty \oplus$	2	2
	$2p\sigma_g$	$\infty \oplus \infty \oplus$	1	2
2s	$2s\sigma_u^*$	$\oplus \ominus$	1	2
	$2s\sigma_g$	$\oplus \oplus$	1	2
1s	$1s\sigma_u^*$	$\oplus \ominus$	1	2
	$1s\sigma_g$	$\oplus \oplus$	1	2

Abbildung 2.44 Orbitale des H_2 [Haken Wolf]



Eine andere Möglichkeit ist aber auch das Voranstellen des vereinigten Kern Orbitals

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi$$

Dabei besteht der vereinigte Kern jetzt aus den Kernbestandteilen beider Atome. Wenn man aus zwei $1s$ Orbitalen der getrennten Atome durch Linearkombination Molekülorbitale bildet erhält man

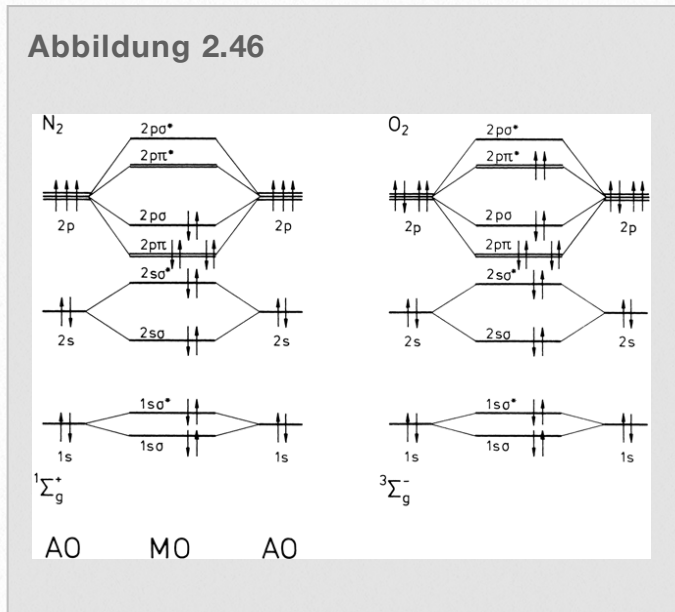
$$\sigma_g 1s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma 1s_A + \sigma 1s_B)$$

$$\sigma_u 1s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma 1s_A - \sigma 1s_B)$$

Die Indizes u, g kennzeichnen die gerade bzw. ungerade Parität des gebildeten Orbitals.

geregte He₂ ein Exzimer mit der Elektronenkonfiguration $1s\sigma^2 1s\sigma^* 2s\sigma$. Der kleine * kennzeichnet den anti-bindenden Zustand.

Bei mehreren Elektronen kann man die möglichen Molekülorbitale mit Hilfe des Pauliprinzips konstruieren. Beispiele sind in [Abb. 2.46](#) zu finden.



Elektronische Grundzustände zweiatomiger Moleküle Um wiederum die Molekülzustände insgesamt zu beschreiben sind wieder die Gesamtdrehimpulse der beteiligten Elektronen von Bedeutung.

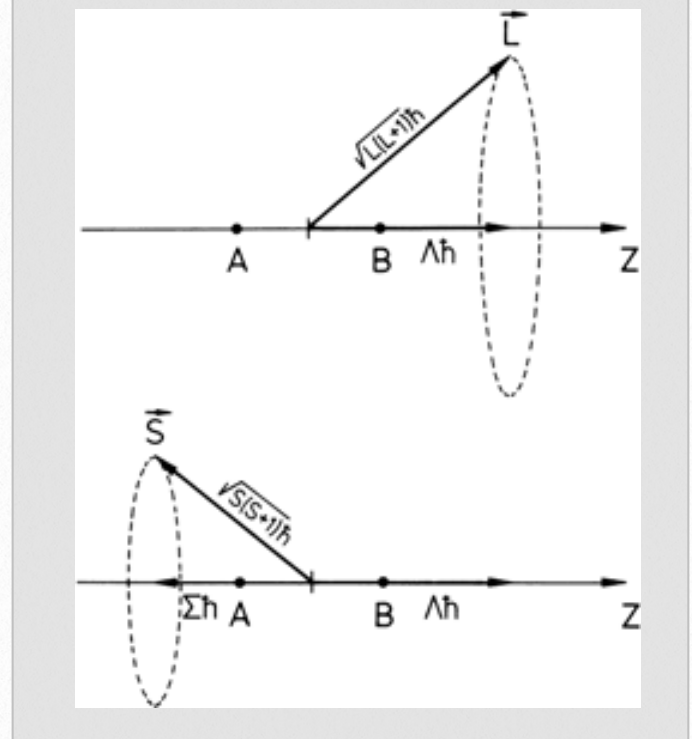
Bahndrehimpuls Es zählen wie bei Atomen nur die ungepaarten Elektronen. Jedes der Elektronen hat dann eine Projektion des Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse.

$$\pm \lambda_i, \lambda = m_l$$

aus denen sich dann ein Gesamtdrehimpuls zusammensetzt

$$L_z = \pm \Lambda \hbar, \quad \Lambda = \left| \sum \lambda_i \right|$$

Abbildung 2.47 [aus Haken Wolf]



$\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ werden durch die Symbole $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ bezeichnet. Der niedrigste Term ist einfach entartet alle anderen Terme zweifach. Auch hier sind wiederum Zustände unterschiedlicher Parität möglich $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u$. Diese werden durch den Index rechts unten charakterisiert. Gleichzeitig gibt es noch Die Symmetrie der Wellenfunktion bei Spiegelung an einer Ebene mit der Kernverbindungsachse als Superskript

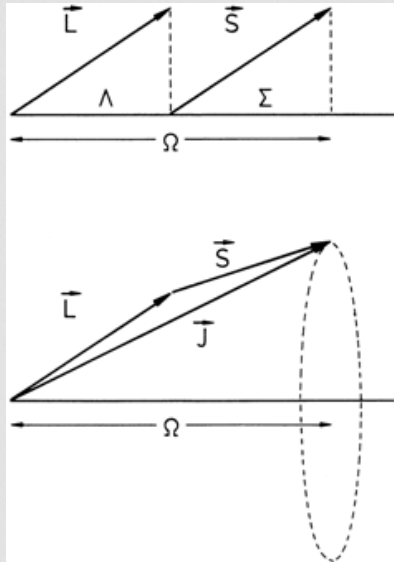
Spin Die Elektronenspins mit m_s werden mit dem Magnetfeld entlang der Kernverbindungsachse wechselwirken. Der Gesamtspin S präzidiert dann um die Verbindungsachse und hat entlang ihr eine Komponente $\Sigma \hbar$ für $\Lambda > 0$

$$S_z = \hbar \Sigma \quad \text{mit} \quad \Sigma = S, S - 1, \dots, -S$$

Je nach Elektronenzahl ist Σ ganz oder halbzahlig. Die Quantenzahl S bestimmt die Multiplizität $S(S+1)$. Durch die Spin-Bahn Kopplung kommt es auch hier

wieder zu einem Gesamtdrehimpuls Ω der Elektronen

Abbildung 2.48 [aus Haken Wolf]



$$\Omega \leq |\Lambda + \Sigma|$$

Zusätzlich gibt es noch einen Drehimpuls der Kerne N. Die Quantenzahl

$$2S+1\Lambda_{\Omega}$$

Beispiel für einen Zustand mit den entsprechenden Termsymbolen ist z.B. $(2p\pi)(3s\sigma)(3d\pi)^4\Delta_{3/2}$ mit drei Valenzelektronen. Zur Beschreibung des Gesamtzustandes werden dann dem Gesamtterm die Einzeltermine vorangestellt.

$$n = 2, \quad l = 1, \quad \lambda = 1$$

$$n = 3, \quad l = 0, \quad \lambda = 0$$

$$n = 3, \quad l = 2, \quad \lambda = 1.$$

Für den Bahndrehimpuls gilt

$$\Lambda = 1 + 1 = 2, \quad \text{daher } \Delta.$$

Für den resultierenden Spin gilt

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{also} \quad 2S + 1 = 4.$$

Spin und Bahndrehimpuls sind antiparallel, also

$$\Omega = 2 - \frac{3}{2} = \frac{1}{2}.$$

Wegen der Multiplizität 4 sind auch die Konfigurationen

$${}^4\Delta_{7/2}, {}^4\Delta_{5/2}, {}^4\Delta_{3/2}$$

Neben dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen gibt es auch noch den Drehimpuls der Kerne in Molekülen. Dieser ist für Atome nicht vorhanden.

Abbildung 2.49 [aus Haken Wolf]

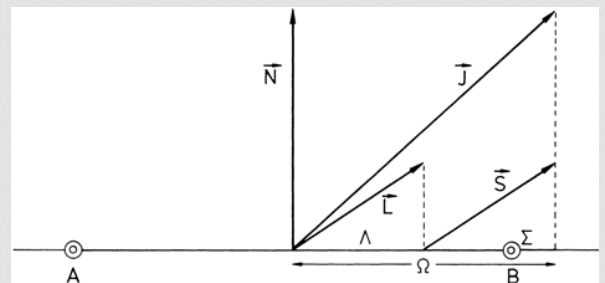
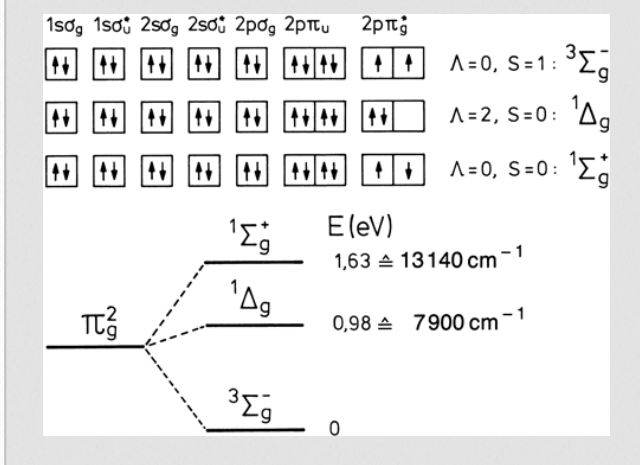


Tabelle 13.2. Mögliche Kombinationen und Quantenzahlen bei der Elektronen-Konfiguration $(\pi 2p)^2$. Entspricht der Konfiguration von O_2 im Grundzustand. 5 weitere Pauli-verbotene Konfigurationen sind nicht eingetragen

λ_1	λ_2	s_1	s_2	Λ	Σ	Zustand
1	1	+	+	Pauli	verboten	-
1	1	+	-	2	0	} ${}^1\Delta$
1	1	-	+			
-1	-1	+	-	-2	0	
-1	-1	-	+			
1	-1	+	+	0	1	} ${}^3\Sigma^-$
-1	1	+	+			
1	-1	-	-	0	-1	
-1	1	-	-			
1	-1	+	-	0	0	} ${}^1\Sigma^+$
1	-1	-	+			

Abbildung 2.50 O₂ Konfigurationen



	Konfiguration	Zustand	R /nm	E_B /eV
H ₂	$(1s\sigma_g)^2 \uparrow\downarrow$	$1\Sigma_g^+$	0,074	4,476
He ₂ ⁺	$(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u) \uparrow$	$2\Sigma_u^+$	0,108	2,6
He ₂	$(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2 \uparrow\downarrow$	$1\Sigma_g^+$	—	0
Li ₂	$KK(2s\sigma_g)^2 \uparrow\downarrow$	$1\Sigma_g^+$	0,267	1,03
B ₂	$KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2$ $(2p\pi_u)^2 \uparrow\uparrow$	$3\Sigma_g^-$	0,159	3,6
N ₂	$KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2$ $(2p\pi_u)^4(2p\sigma_g)^2 \uparrow\downarrow$	$1\Sigma_g^+$	0,110	7,37
O ₂	$KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2$ $(2p\sigma_u)^2(2p\pi_u)^4$ $(2p\pi_g)^2 \uparrow\uparrow$	$3\Sigma_g^-$	0,121	5,08

Molekül	Konfiguration	Zustand	R_e /nm	E_B /eV
LiH	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$	$1\Sigma^+$	0,160	2,52
CH	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$ $(3\sigma)^2 1\pi$	2Π	0,112	3,65
HF	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$ $(3\sigma)^2(1\pi)^4$	$1\Sigma^+$	0,092	6,11
CO	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2$ $(1\pi)^4(5\sigma)^2$	$1\Sigma^+$	0,128	11,09
NO	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2$ $(1\pi)^4(2\pi)$	2Π	0,115	6,50

2.8 Experimentelle Methoden

Spektroskopische Verfahren

Für klassische spektroskopische Verfahren gibt es zwei wesentliche Elemente, die im Experiment von Bedeutung sind.

- a) das spektrale Auflösungsvermögen
- b) die Empfindlichkeit

Das spektrale Auflösungsvermögen, wird durch die Methode und dort im Speziellen durch die Art und Weise, wie unterschiedliche Absorptions-, Streu- oder Emissionsfrequenzen voneinander separiert werden. Ein Beispiel hierfür ist das optische Gitter, welches mit seiner Gitterkonstanten und der Zahl der ausgeleuchteten Spalte eine bestimmtes optisches Auflösungsvermögen erzielt. Dieses Auflösungsvermögen ist durch

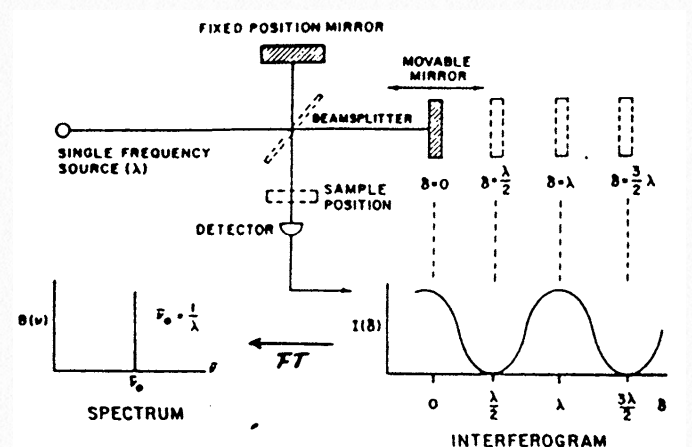
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

Die Methode der Fourier-Spektroskopie, die ein Interferometer benutzt, ist eine weitere Variante spektrale Auflösung zu erzeugen.

Die Empfindlichkeit ist zu einem großen Teil durch den Detektor bestimmt. Für die Detektion spielt jedoch auch das so-genannte Signal zu Rausch Verhältnis eine wesentliche Rolle.

Fourier Spektroskopie

Die Methode der Fourier-Spektroskopie beruht auf der Messung eines Interferograms.



Ist die elektrische Feldstärke eine elektromagnetischen Welle

$$E(\omega) = A_0 \cos(\omega_0 t)$$

und damit ihre Intensität

$$I(\omega) = I_0 \cos^2(\omega_0 t)$$

Werden die Welle in zwei Teilbündel aufgespalten, die am Ende wieder in einem Michelson Interferometer interferieren, so haben diese die Amplitude

$$A = \sqrt{RTA_0}$$

Durchlaufen bei die Weglängen s_1 und s_2 im Interferometer, so ergibt sich die Intensität zu einem Zeitpunkt t mit

$$I(t) = c\epsilon_0 R T A_0^2 [\cos^2(\omega_0 t) + \cos^2(\omega_0 t + k\Delta s) + \cos(2\omega_0 t + k\Delta s) + \cos(k\Delta s)]$$

Hierbei ist

$$\Delta s = s_1 - s_2$$

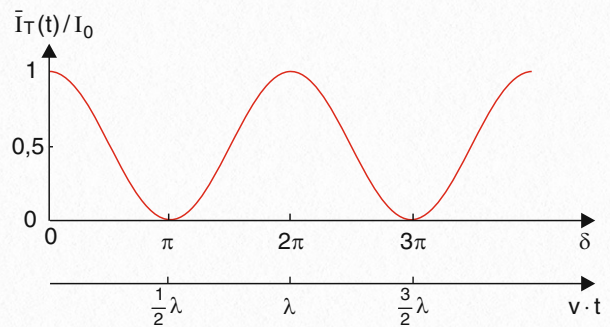
die Wegdifferenz zwischen den beiden Interferometerarmen. Da der Detektor nicht die Oszillationen mit der Frequenz des Lichtes detektiert sondern über einen erheblich längeren Zeitbereich als die Schwingungsperiode des Signals mittelt, erhält man ein Signal am Detektor

$$S(t) \propto \bar{I}_t = RTI_0 \left[1 + \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) \right]$$

Die Geschwindigkeit v ist hierbei die Geschwindigkeit mit der sich die Wegdifferenz $\Delta s = vt$ verändert. Man erhält also Oszillationen mit einer Frequenz $\omega_0 v/c$, d.h. mit der Phase

$$\delta = k\Delta s + \frac{\omega_0}{c} vt$$

Ist die Wegdifferenz vt gerade ein Vielfaches der Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/\omega_0$, so treten Maxima auf. Durch ein Abfahren der Wegdifferenz δ innerhalb einer einer bestimmten Zeit wird also die ursprüngliche Frequenz ω_0 abgetastet.



D.h. nimmt man das Signal $S(t)$ also diese Oszillationen über einen weiten Bereich von Phasenverschiebungen auf, so kann man daraus das ursprüngliche Signal der Lichtquelle $I(\omega)$ wieder durch die Fouriertransformation

$$\bar{I}(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_{t=0}^{\tau} S(t) \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) dt$$

gewinnen. Mit Hilfe der Gleichung für $S(t)$ sieht man, dass das Integral in dem Moment maximal wird, wenn $\omega = \omega_0$ ist, da dann $\cos^2()$ im Integral steht. Ist die Oszillation von $S(t)$ in der Zeit bis ins unendlich ausgedehnt, so erhält man genau einen Frequenzanteil in $\bar{I}(\omega)$. In allen anderen Fällen ist die Frequenz der Oszillation durch die Endlichkeit der Oszillation nicht genau bestimmbar und $\bar{I}(\omega)$ ist verschieden von Null in einem Spektralbereich. Das endliche Zeitintervall gibt also die spektrale Auflösung der Fourierspektroskopie vor. Das Signal für eine Messung mit endlicher Messzeit entspricht dabei dem Beugungssignal am Spalt.

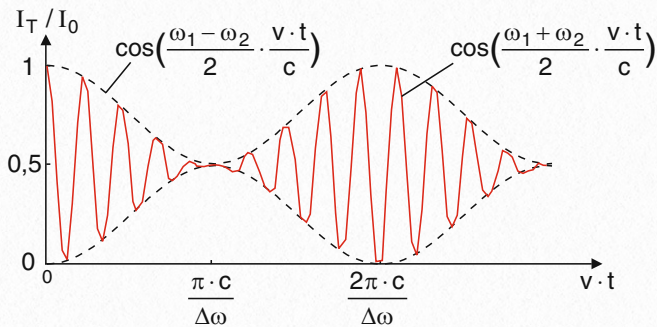
Man kann nun das Auflösungsvermögen genauer betrachten in dem man nun ein Gemisch aus zwei Frequenzen ω_1, ω_2 im Signal annimmt. Die Signale bei diesen Frequenzen sollen unabhängig voneinander sein und nicht miteinander interferieren, d.h. $I(\omega) = I(\omega_1) + I(\omega_2)$. Dann erhält man mit

$$\cos(x) + \cos(y) = 2 \cos\left(\frac{x+y}{2}\right) \cos\left(\frac{x-y}{2}\right)$$

die zeitgemittelte Intensität

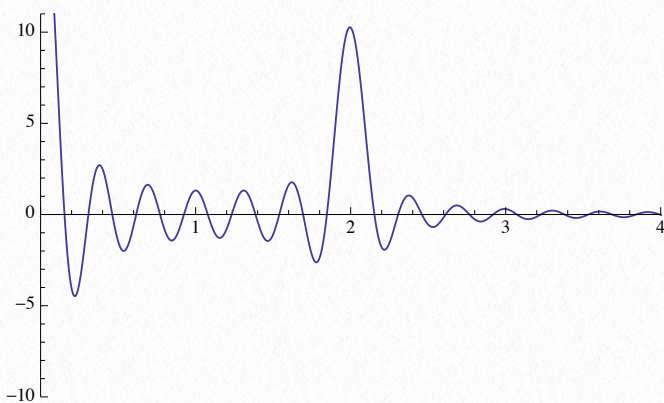
$$\bar{I}(t) = 2RT\bar{I} \left[1 + \cos\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \frac{v \cdot t}{c}\right) \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \frac{v \cdot t}{c}\right) \right]$$

Das Gesamtsignal ist dann eine Schwebung



Damit beide Frequenzen noch gut erfasst werden können, muss also auch die Differenzfrequenz $(\omega_1 - \omega_2)$, die die Einhüllende darstellt, gemessen werden können.

Damit ergibt sich eine Verknüpfung von Messzeit und Auflösung von



$$\delta\omega = (\omega_1 - \omega_2)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta s}{v}$$

zu

$$\Delta t > 2\pi c / (v\delta\omega)$$

Verallgemeinert man jetzt diese Betrachtungen auf ein kontinuierliches Frequenzspektrum, so ist das Signal

$$S(t) = a \int_0^\infty \bar{I}(\omega) \left[1 + \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) \right] d\omega$$

D.h. aus der Fouriertransformierten des Signals erhält man das Spektrum der Lichtquelle

$$\bar{I}(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{a}{\tau} \int_0^\tau S(t) \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) dt$$

Der Verfahrensweg des zweiten Spiegels ist nun nicht unendlich groß, d.h. die Oszillationen mit der Zeit können wie bereits erwähnt nicht unendlich scharf bestimmt werden.

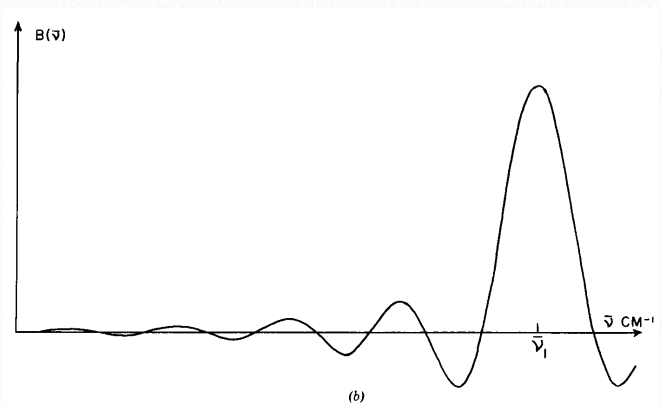
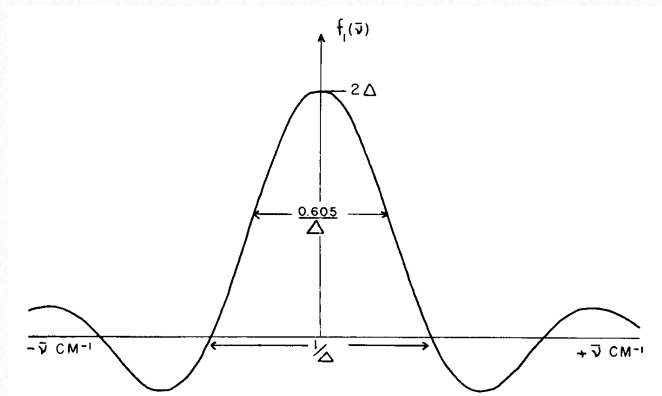
Das kann man mit einer Transmissionfunktion $D(\Delta t)$ mit $\Delta t = \Delta s / v$ ausdrücken. Die Funktion $D(\Delta t)$ kann z.B. eine Rechteckfunktion sein.

Das gemessene Fourierspektrum heißt dann allgemein

$$\bar{I}(\omega) = \int_0^\infty S(t) D\left(\frac{\Delta s}{v}\right) \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) dt$$

Prinzipiell ist dies wie alle Unschärfefunktionen, z.B. am Beugungsspalt. Es entsteht dabei ein Signal wie bei der Beugung am Spalt die Funktion $\sin(x)/x$

Ist das Signal monochromatisch, wird das Spektrum mit einer Delta Funktion gefaltet. Ist die Quelle nicht monochromatisch, dann wird das Spektrum der Quelle mit dieser Funktion gefaltet. Um die Verzerrung durch diese „Spaltfunktion“ so klein wie möglich zu machen, setzt man in der Regel eine Drei-



ecksfunktion ein. Diese wird Apodisierungsfunktion genannt.

Vorteile der Fourierspektroskopie

- hohe Auflösung
- Messung bei vielen Frequenzen gleichzeitig
- gutes Signal zu Rauschverhältnis

Klassische Emission- und Absorptionsspektroskopie Diese Sorte der Spektroskopie wird in der Regel mit Hilfe eines Spektrographen durchgeführt. Dabei wird Licht auf einen Eintrittsspalt abgebildet. Das von diesem Spalt hindurch gelassene Licht wird wiederum über zwei Hohlspiegel auf einen Austrittsspalt abgebildet. Die Breite der Abbildung ist durch die Brennweiten der Hohlspiegel gegeben.

$$\delta x_2 = \frac{f_2}{f_1} \delta x_1$$

Durch ein Gitter werden die Wellenlängen dispergiert und das Licht der Wellenlänge λ wird an der Stelle $x_2(\lambda)$ erscheinen. Ist $dx/d\lambda$ die spektrale Dispersion des Spektrometers, dann ist der kleinste noch auflösbare Wellenlängenunterschied

Abbildung 2.53

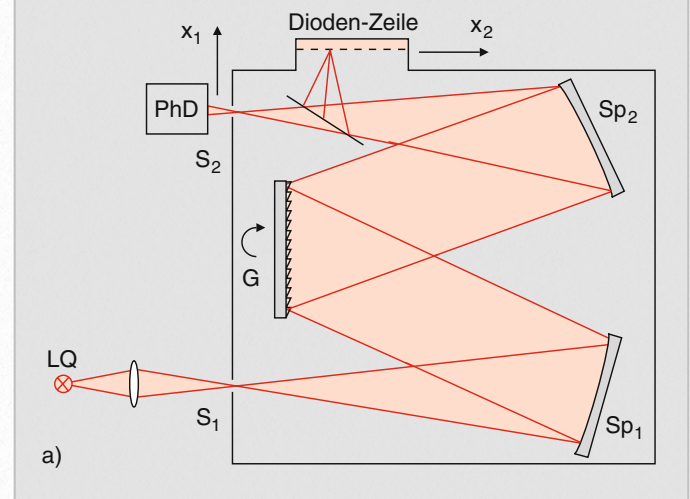


Abbildung 2.51

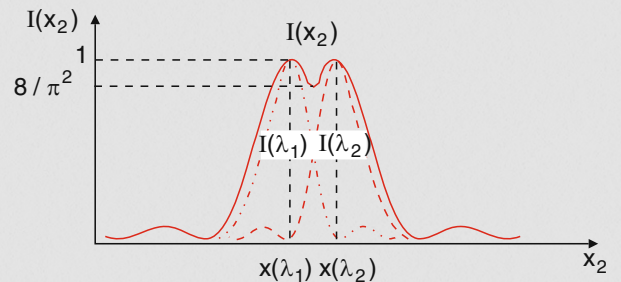
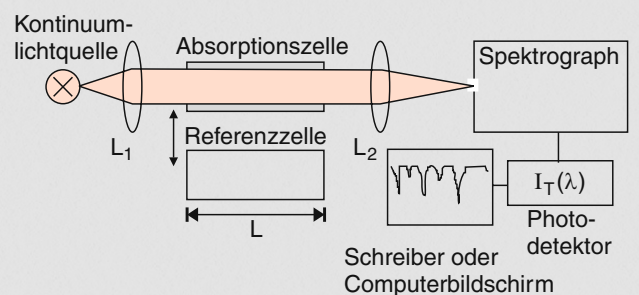


Abbildung 2.52 Absorptionsspektrometer



$$\delta\lambda = m \frac{d\lambda}{dx} \delta x_2 = \frac{f_2}{f_1} \delta x_1 \frac{d\lambda}{dx}$$

- Aufnahmemodus kann einerseits durch die Abbildung auf einen Austrittsspalt und Detektion mit einer Photodiode erfolgen (Monochromator)
- Ein Spektralbereich kann gleichzeitig mit Hilfe einer CCD Zeile abgebildet werden

Das Auflösungsvermögen eines Spektrographen ist in der Regel durch das optische Gitter definiert. Das Auflösungsvermögen eines optischen Gitters ergibt sich entsprechend dem Rayleigh Kriterium zu

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

wobei n die Ordnung der Beugung am Gitter ist und N die Zahl der ausgeleuchteten Spalte.

Ramanspektroskopie Raman-Spektroskopie ist die inelastische Streuung von Photonen an Molekülen. Licht der Energie $\hbar\omega_0$ erfährt einer Energieverschiebung

$$\Delta E = \hbar(\omega_0 - \omega_s)$$

und wechselwirkt dabei mit einer Molekülschwingung der Energie $\hbar\omega_s$.

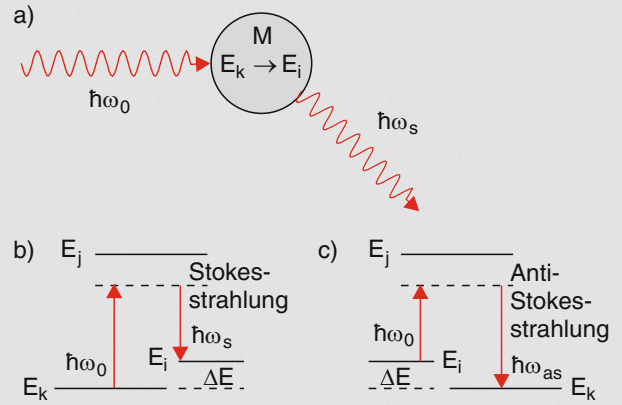
Es lassen sich insgesamt bei der Streuung von Licht an Molekülen drei Energien beobachten

- $\hbar\omega_0$ Rayleigh Streuung (elastisch)
- $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_s$ Stokes-Strahlung (inelastisch)
- $\hbar\omega_0 + \hbar\omega_s$ Anti-Stokes Strahlung (inelastisch)

Für eine klassische Beschreibung des Raman Effektes kann man das Dipolmoment des Moleküls bei der Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Welle heranziehen.

$$p_{el} = p_{el}^0 + \alpha E$$

Abbildung 2.54 Raman Prozesse



HINWEIS 2.15

Das Infrarotspektrum entsteht rein klassische betrachtet durch die Änderung des elektronischen Dipolmomentes mit der Auslenkung der Kerne, während das Ramanspektrum durch die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls mit der Auslenkung der Kerne verursacht wird.

Es besteht aus einem statischen Anteil p_{el}^0 und einem induzierten Anteil der durch den zweiten Term repräsentiert wird. Die Polarisierbarkeit α ist dabei im Allgemeinen ein Tensor, der mit der Geometrie des Moleküls verknüpft ist. Das gesamte Dipolmoment wird sowohl von den Koordinaten der Elektronen als auch von denen der Kerne abhängen.

$$p_{el} = -e \sum_i r_i + e \sum_k Z_k R_k$$

Sind die Auslenkungen der Kerne aus den Ruhelagen durch die Normalkoordinaten

$$Q_k = |R_k - R_k^0|$$

beschrieben, dann können Dipolmoment und Polarisierbarkeit in eine Taylorreihe entwickelt werden.

$$p_{el}(Q) = p_{el}(0) + \sum_n \frac{\partial p_{el}}{\partial Q_n} Q_n$$

$$\alpha_i(Q) = \alpha_{ij}(0) + \sum_n \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} Q_n$$

Für kleine Schwingungsamplituden ist die Schwingung harmonisch mit

$$Q_n(t) = Q_{n0} \cos(\omega_n t)$$

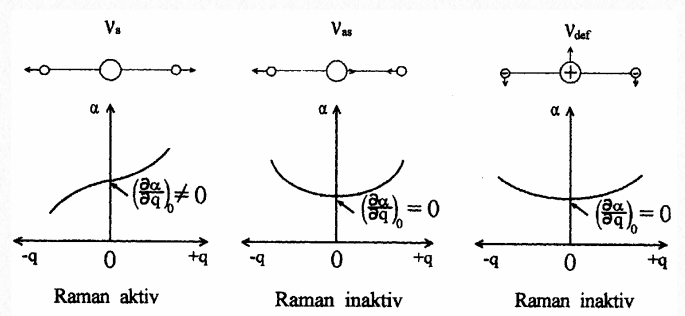
Damit ist das Dipolmoment

$$p_{el} = p_{el}^0 + \sum_n \frac{\partial p_{el}}{\partial Q_n} Q_{n0} \cos(\omega_n t) \quad (\text{Dipol und Infrarot})$$

$$+ \alpha(0) E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Rayleigh Streuung})$$

$$+ \left(\sum_n \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} Q_{n0} \cos((\omega \pm \omega_n)t) \right) \frac{E_0}{2} \quad (\text{Raman})$$

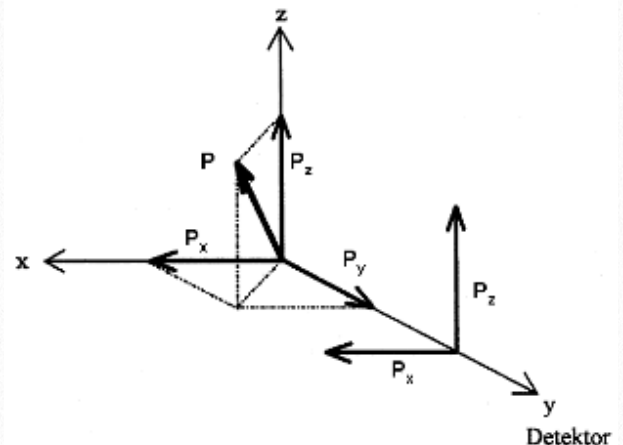
Der erste Term ist das permanente Dipolmoment, der zweite das Dipolmoment, das mit der Schwingungsfrequenz oszilliert (Infrarotspektrum), der dritte Term entspricht der Rayleigh-Streuung und der letzte Term den beiden frequenzverschobenen Banden durch die Raman Streuung. Das Raman Spektrum entsteht also durch die Veränderung der Polarisierbarkeit mit der Auslenkung der Kerne aus ihrer Ruhelage. Daraus erkennt man auch, dass bei homonuklearen Schwingungen der Infrarotteil verschwindet ($\partial p_{el} / \partial Q_n = 0$), während der für das Ramanspektrum erhalten bleibt ($\partial \alpha / \partial Q_n \neq 0$).



Intensität und Polarisation von Raman Linien

Die Intensität der Abstrahlung eines schwingenden Dipols in 90° Richtung ist entsprechend der klassischen elektromagnetischen Theorie

$$I = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} p_0^2$$



Durch die Beobachtung aus einer bestimmten Richtung sind nur bestimmte Dipolkomponenten beobachtbar, d.h.

$$I = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} (p_x + p_z)^2$$

Durch den Polarisierbarkeitstensor ergeben sich für die einzelnen Dipolkomponenten damit

$$p_x = \alpha_{xx} E_x$$

$$p_z = \alpha_{zx} E_x$$

$$p_x = \alpha_{xy} E_y$$

$$p_z = \alpha_{zy} E_y$$

D.h. es ergibt sich bei x-Polarisation des Lasers

$$I_{x(x+z)} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0c^3}(\alpha_{xx}^2 + \alpha_{zx}^2)E_x^2$$

und bei y-Polarisation

$$I_{y(x+z)} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0c^3}(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{zy}^2)E_y^2$$

Durch den Gebrauch eines Analysators in der Detektion ist es dann möglich den Polarisierbarkeitstensor für einen festen Dipol zu vermessen.

$$I_{xx} = I_{||} = \frac{\omega^4}{16\pi^2\epsilon_0^2c^4}I_0\bar{\alpha}_{xx}^2$$

und

$$I_{xz} = I_{\perp} = \frac{\omega^4}{16\pi^2\epsilon_0^2c^4}I_0\bar{\alpha}_{xz}^2$$

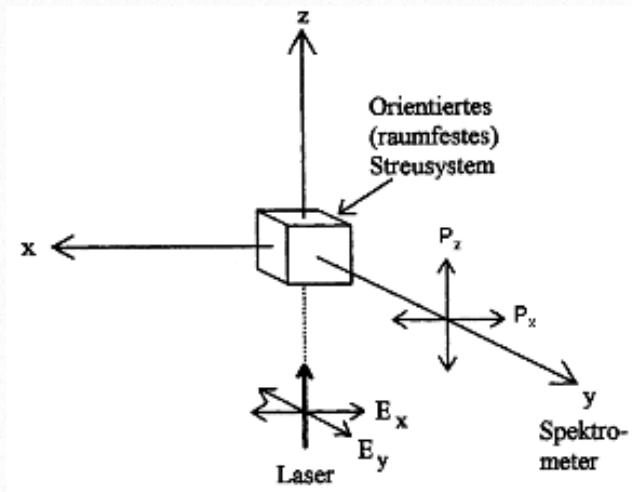
mit

$$\bar{\alpha}_{xx}^2 = (45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2)/45$$

und

$$\bar{\alpha}_{xz}^2 = \gamma^2/15$$

Von der Raman Spektroskopie gibt es eine Reihe von Abwandlungen. Dazu gehören nichtlineare Verfahren der Coherent AntiStokes Raman Spectroscopy (CARS), der Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) oder der Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS). Vor allem mit der CAR-Spektroskopie können auch mikroskopisch selektiv Materialien mit speziellen Schwingungen abgebildet werden. Dieses Verfahren wird in der Bildgebung in biologischen Systemen intensiv eingesetzt [\[Leica Tutorial\]](#).



Ist das System wie in einem Gas oder einer Flüssigkeit ungeordnet, dann müssen die Beiträge der einzelnen Moleküle über den ganzen Raumwinkel 4π gemittelt werden. Dadurch können nicht mehr alle Tensorkomponenten bestimmt werden, sondern bestimmend sind

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\}$$

Damit erhält man für die entsprechenden Polarisatio-

Abbildung 2.56 CARS Microscopy [von LEI-CA]

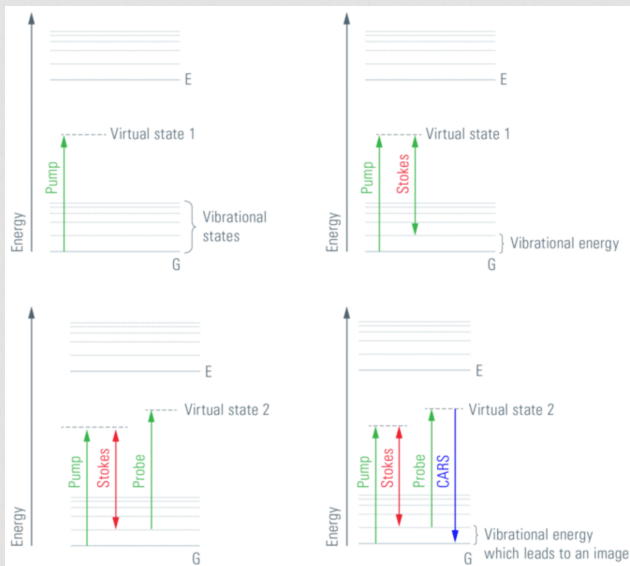


Abbildung 2.57 Accumulation of lipids in different types of macrophages: Lipids are displayed in red, actin in green, 63x objective. Courtesy: Alba Alfonso Garcia and Jeff Suhlim, Potma Lab, University of California, USA. Cells: Dr. Adelheid Kratzer, Department of Medicine Division of Pulmonary and Critical Care, University of Colorado. Right: Overlay image of two recordings from sandwich sauce: Lipids are shown in red, water in green, 25x objective, scale bar 25 μm .

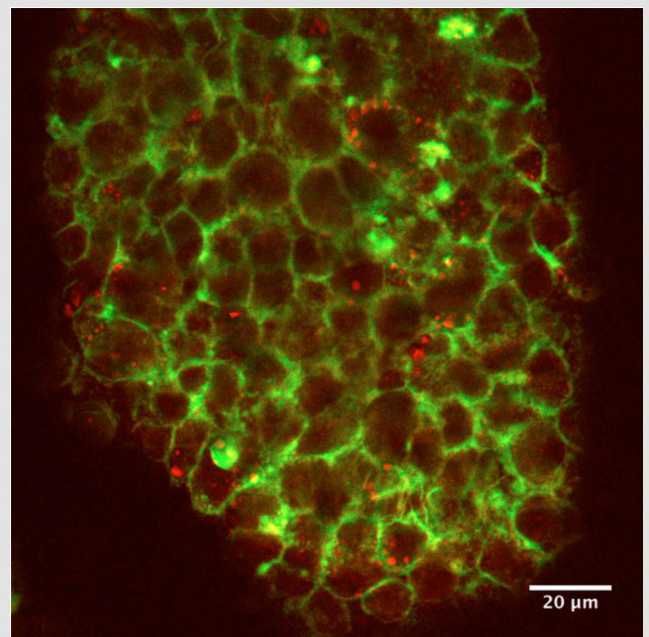


Abbildung 2.55 CARS Microscopy setup

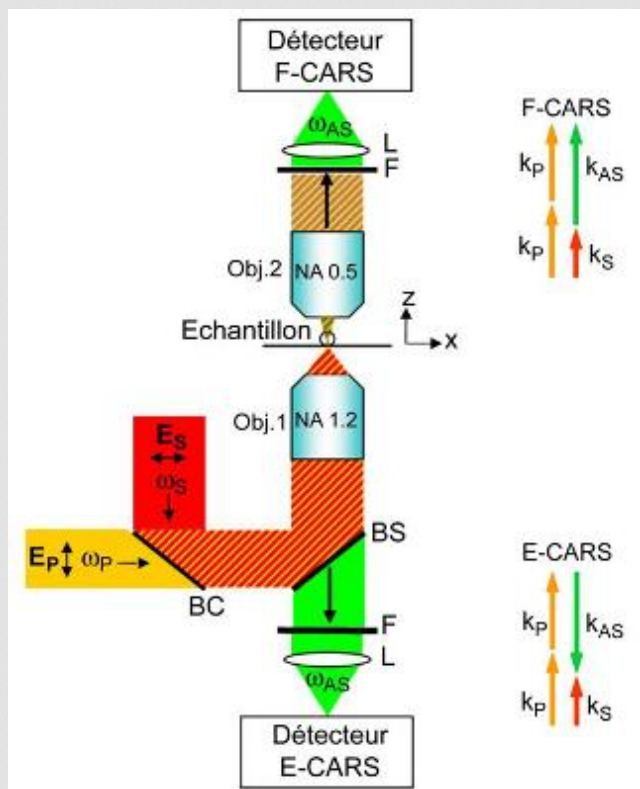


Abbildung 2.58 Tip Enhanced Raman Spectroscopy

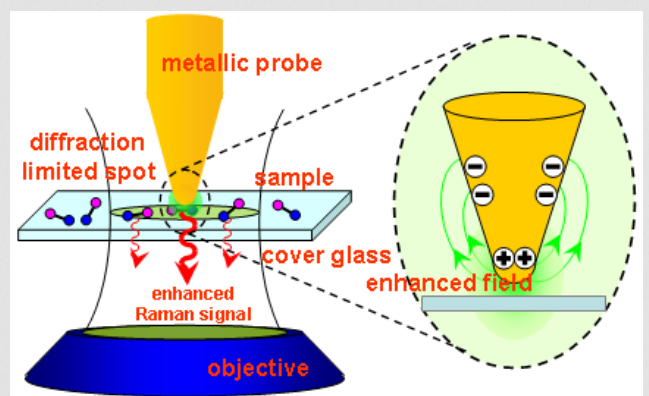
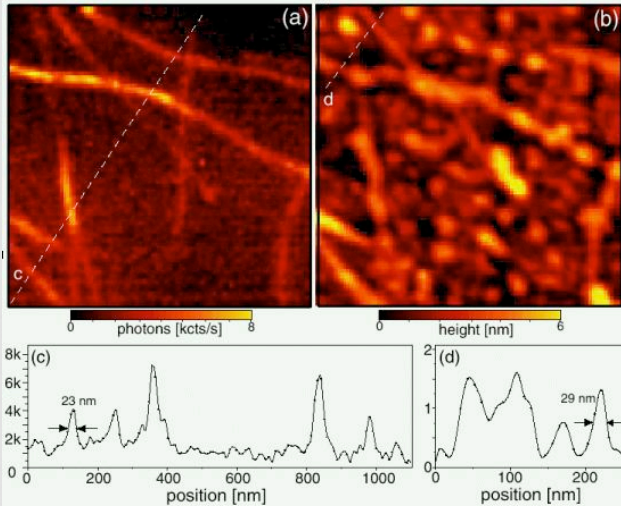


Abbildung 2.59 TERS Abbildung von Carbon Nanotubes (links) und AFM Abbildung (rechts)



Methodik der Molekülspektroskopie

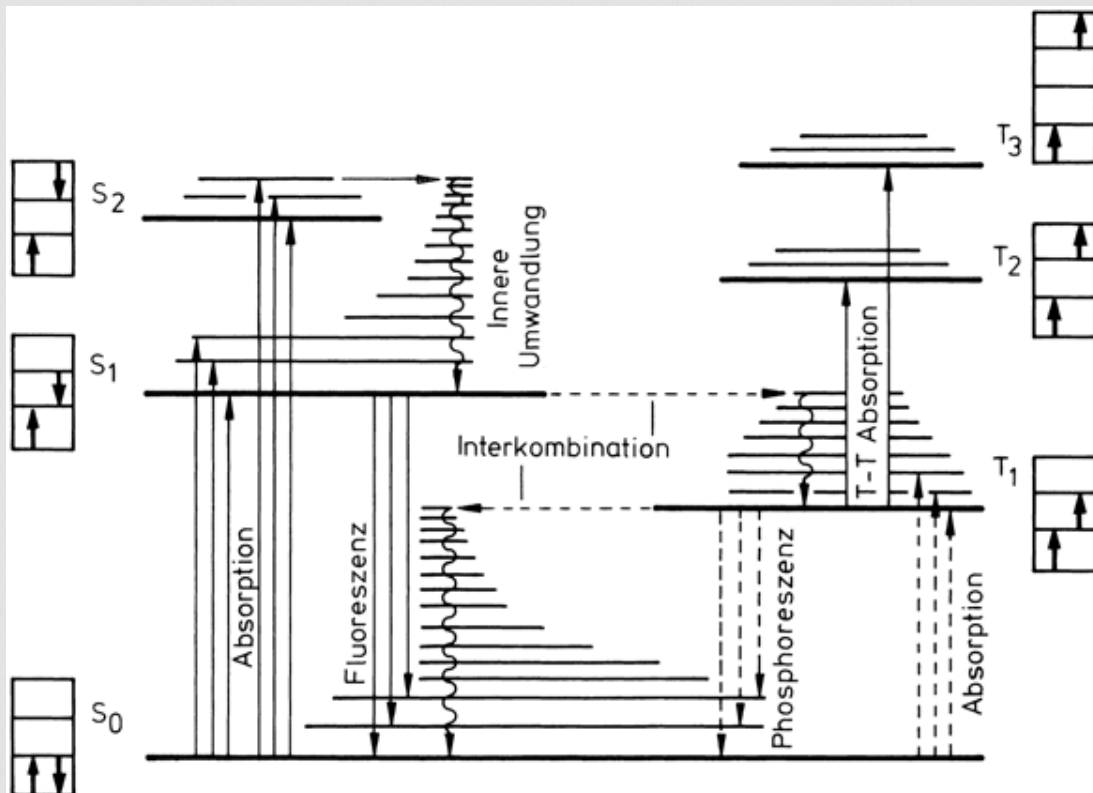
Absorption von Licht Die Absorption von Licht führt zu einem Anregungszustand. Dabei wird es durch die komplexe Elektronenstruktur der Moleküle auch Übergänge geben, die mehr oder weniger gut erlaubt sind. Die Absorptionsstärken sind deshalb auch stark unterschiedlich.

Allgemein wird die Absorption durch den Verlust an Transmission gemessen.

$$I = I_0 \exp(-\epsilon Cx) \quad (\text{Lambert Beer Gesetz})$$

Dabei ist ϵ der Extinktionskoeffizient, C die Konzentration und x die Länge. Der Extinktionskoeffizient ist in Einheiten von $1/\text{Konzentration}/\text{Länge}$ gegeben. Je nach Konzentrationsmaß ist dies z.B. $1/\text{M}/\text{cm}$. Die Gesamtintensität des Überganges ist durch das Integral

Abbildung 2.60 Jablonsky Diagramm eines organischen Moleküls



$$A = \int \epsilon(\nu) d\nu$$

nennt man den integralen Absorptionskoeffizienten. Der integrale Absorptionskoeffizient hängt mit der sogenannten Oszillatorstärke zusammen.

$$f = \frac{4m_0c\epsilon_0 \ln(10)}{N_A e^2 n 10} A = \frac{1.44 \cdot 10^{-19}}{n} A$$

(N_A Avogadrokonstante, n Brechungsindex)

Die Oszillatorstärke hängt wiederum mit dem Übergangsdipolmoment

$$p_{12} = \int \psi_2^* e \mathbf{r} \psi_1 d\tau$$

zusammen.

$$f = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m_0 \nu_{21}}{h e^2} |p_{12}|^2$$

Bei einer Frequenz von $\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($\lambda = 500 \text{ nm}$) ist die Oszillatorstärke $f = 1$ bei einem Dipolmoment von

$$p_{21} = 3.4 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$$

also einem Abstand von 2.1 \AA von 2 Elementarladungen.

Emission von Licht Die Emission von Licht erfolgt aus dem Anregungszustand eines Moleküls. Sie heisst beim Übergang zwischen Singletzuständen Fluoreszenz während die Phosphoreszenz einen Übergang zwischen Triplett und Singletzustand involviert. Dieser Übergang zwischen den Systemen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität heisst Interkombination oder Intersystem Crossing und ist trotz Spinverbot schwach erlaubt. In der Regel führt die Spin-Bahnkopplung dazu. Im Allgemeinen emittieren Moleküle aus dem niedrigsten angeregten Zustand einer Multiplizität (wenn erlaubt). Diese Regel heisst Kasha's Regel. Das Diagramm in [Abbildung 2.60](#) wird Jablonski Diagramm genannt.

Strahlungslose Prozesse Neben den Prozessen, die die Absorption oder Emission von Licht beinhalten gibt es auch Relaxationsprozesse die sich nicht unter Aussendung von Photonen ereignen. Solche Prozesse können den Energieübertrag in andere Energieformen enthalten (z.B. Wärme = Schwingungen). Aufgrund dieser strahlungslosen Prozesse führt nicht jeder Anregungsprozess zur Emission von Photonen und man definiert aus diesem Grund die Quanteneffizienz

$$\eta = \frac{\text{Zahl der emittierten Quanten}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}}$$

Gibt es keinerlei nichtstrahlende Prozesse, dann beträgt die Quanteneffizienz $\eta = 1$. Diese Werte werden für einige Farbstoffe wie Rhodamin oder Anthracen erreicht

Die Quanteneffizienz kann auch aus den Lebensdauern gewonnen werden. Beträgt die Rate mit der Photonen emittiert werden

$$k_{exp} = \frac{1}{\tau_{exp}}$$

Dann ist diese durch die Summe aller Prozesse gegeben, die den Anregungszustand entvölkern. Wird der Anregungszustand durch einen strahlenden Prozess und einen nicht strahlenden Prozess entvölkert, so ist die Summe beider Raten gerade die experimentell detektierte Rate $k_{exp} = k_{rad} + k_{nrad}$. Die Quanteneffizienz η ergibt sich dann mit

$$\eta = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nrad}}$$

Die Zerfallsraten bzw. -zeiten sind mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie zu erhalten. Für organische Moleküle liegen die Zerfallszeiten des Anregungszustandes in der Regel im Bereich von einigen Nanosekunden. Quanteneffizienzen sind eben-

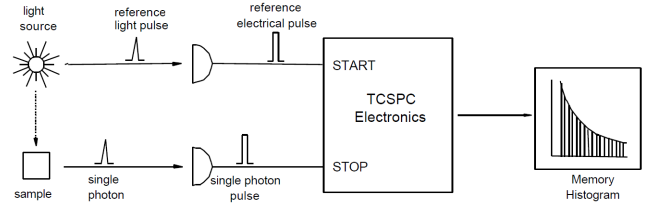
falls mit Hilfe quantitativer Absorptions- und Emissionsspektroskopie zu erhalten. Hier wird dann u.a. das Verfahren der Anregungsspektroskopie angewandt. Bei dieser Form der Absorptionsspektroskopie wird bei einer bestimmten Wellenlänge die Emission der Probe als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen. Im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie führen nur strahlungsbehaftete Prozesse zu einem Signal, während die Absorptionsspektroskopie keinen Aufschluss darüber gibt, was nach der Anregung passiert,

Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie Mit Hilfe der Ultra-Kurzzeit Spektroskopie werden Lebensdauern angeregter Zustände bestimmt. Begonnen hat diese Spektroskopie mit Blitzlicht Pulsen mit Mikrosekunden Dauer. Heutzutage sind Pulse von Femtosekunden und sogar Attosekunden erreichbar. Damit sind neben Schwingungen von molekularen Systemen auch chemische Reaktionen und Transferprozesse z.B. in photosynthetischen Lichtsammelkomplexen untersucht werden.

In der Regel kommen zwei Methoden zum Einsatz. Die erste Methode ist die der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie und die zweite die der Pump-Probe-Spektroskopie.

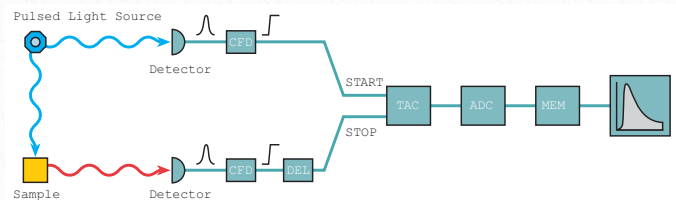
a) zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie Bei der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie werden Moleküle mit einem kurzen Laserpuls angeregt. Dabei wird die Probe in einen höheren elektronischen Zustand versetzt aus dem sie spontan in den Grundzustand zurückkehrt. Dies kann auf mehreren Wegen geschehen (siehe [Abbildung 2.60](#)). Sendet der angeregte Zustand ein Photon aus, so geschieht das zeitverzögert gegenüber dem Anregungspuls. Misst man also die Zeitdauer zwischen Anregungspuls wiederholt, so kann man ein Histogramm der Ankunftszeiten der Pho-

tonen erstellen (diese Methode nennt man Time



Correlated Single Photon Counting - TCSPC). Dieses Histogramm gibt dann Auskunft über die Lebensdauer des angeregten Zustandes.

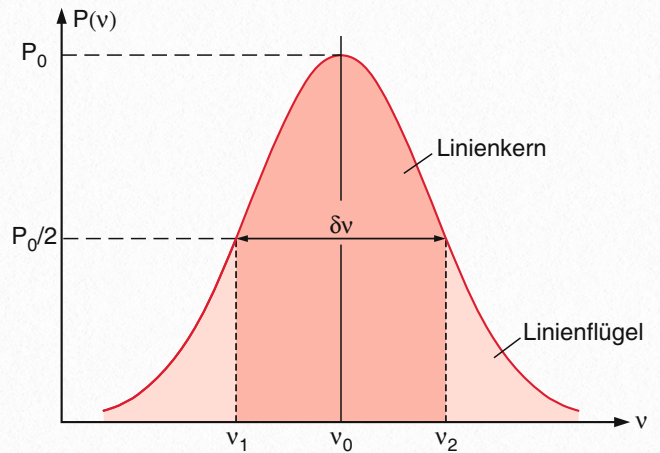
b) Pump-Probe-Spektroskopie In der Pump Probe Spektroskopie wird die Probe ebenfalls mit einem kurzen Laserpuls angeregt. Der Zustand der Probe wird jedoch gezielt mit einem zweiten Lichtpuls abgefragt. Bei dem zweiten Lichtpuls kann es sich zum einen auch um einen Laserpuls handeln. Andererseits kann es sich auch um kurze Lichtpulse mit einem breiten Spektrum (Weißlicht) handeln. Da Pulse von wenigen Femtosekunden



Dauer intrinsisch ein breites Frequenzspektrum umfassen müssen, ist mit extrem kurzen Pulse auch ein Spektrum über einen großen Wellenlängenbereich (siehe [Abbildung 2.62](#)) aufzunehmen. Eine optische Verzögerungsstrecke stellt dabei den Zeitpunkt der Abfrage gegenüber dem Anregungspulse ein. Im Prinzip führt man mit dem Abfrage Puls dann eine Absorptionsmessung durch. Absorption erscheint dabei im Signal als positive Messgröße. Da man sich jedoch im Gegensatz zur konventionellen Absorptionsspektroskopie in einem Anregungszustand befindet, ist auch eine

stimulierte Emission möglich, die als negatives Signal erkennbar ist (siehe [Abbildung 2.62](#)).

Linienbreiten



Halbwertsbreite ist die Breite einer Spektrallinie bei der Hälfte des Maximalsignals.

$$\delta\nu = |\nu_1 - \nu_2|, \delta\omega = 2\pi\delta\nu, \delta\lambda = -\frac{\lambda}{\nu}\delta\nu$$

Die Linienbreite eines Übergangs wird bestimmt durch

- die endliche Lebensdauer eines Anregungszustandes (oder auch Energieunschärfe der Zustände) $\delta\nu_{ik} = (\delta E_i + \delta E_k)/h$, natürliche Linienbreite
- im Gas durch die Bewegung der Moleküle und die daraus resultierende Dopplerverschiebung, in kondensierter Materie, durch die Wechselwirkung mit der Umgebung (inhomogene Verbreiterung)
- durch Stöße und damit Dephasierungsprozesse (homogene Verbreiterung)

Natürliche Linienbreite Betrachtet man den Übergang zwischen einem angeregten Zustand E_i und dem Grundzustand E_0 als gedämpften Oszillator so ist die Dämpfung für die Linienbreite verantwortlich.

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = 0$$

$$\delta\omega_n = \gamma, \delta\nu_n = \gamma/2\pi$$

Abbildung 2.61 Schematischer Aufbau für die Pump-Probe Spektroskopie

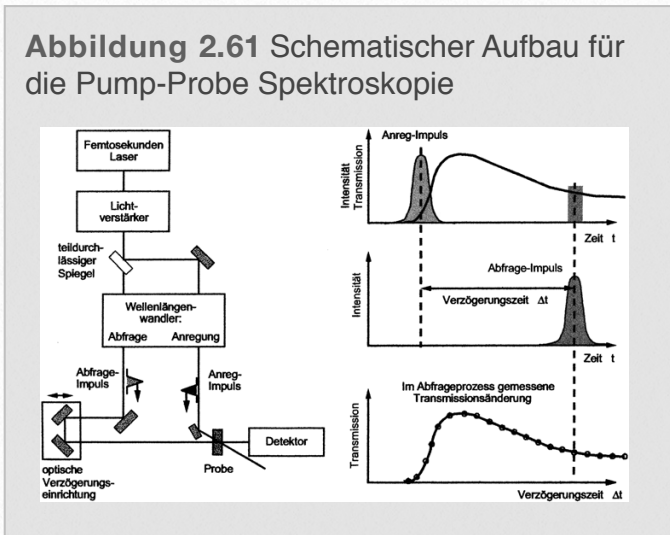
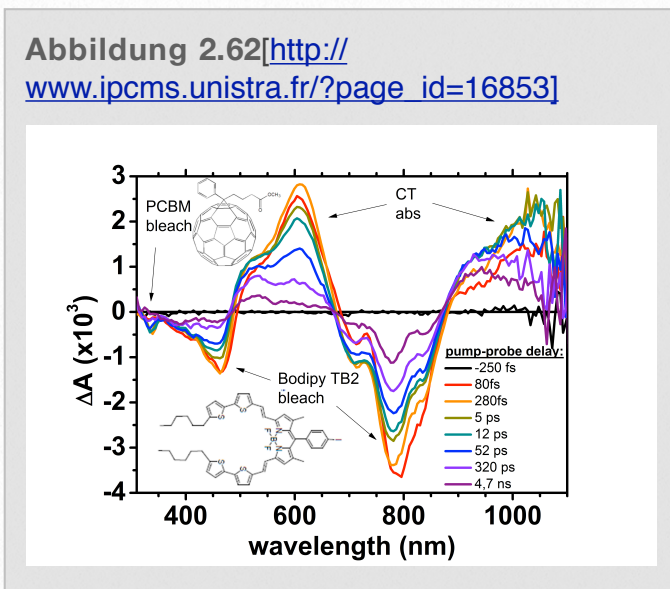


Abbildung 2.62 http://www.ipcms.unistra.fr/?page_id=16853



Die Lebensdauer eines Anregungszustandes und damit die Dämpfungskonstante ist mit dem Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission verknüpft.

$$\tau_i = \frac{1}{A_i}$$

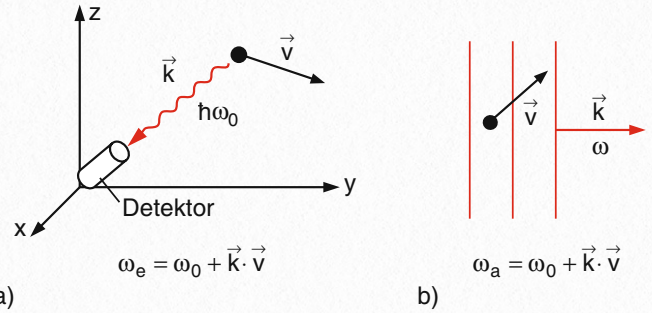
Damit ist auch die Linienbreite direkt mit der Lebensdauer des Anregungszustandes verknüpft.

$$\delta\omega_n = A_i = \frac{1}{\tau_i}$$

$$\delta\nu_n = \frac{A_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_i}$$

Damit das Molekül die Strahlung absorbieren kann muss $\omega' = \omega_0$ sein, d.h.

$$\omega = \omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$



Bei einfallendem Licht in z-Richtung ist $\mathbf{k} = \{0,0,k_z\}$ wird damit

$$\omega_a = \omega_0 + k_z v_z = \omega_0(1 + v_z/c)$$

Da im Gas die Moleküle nicht mit einer konstanten Geschwindigkeit fliegen, sondern entsprechende der Maxwell Boltzmann Statistik eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, ist die Zahl der Moleküle im Intervall $v_z, v_z + dv_z$

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_w\sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_w)^2} dv_z$$

Durch den Zusammenhang zwischen v_z und der Frequenz ω erhält man

$$v_z = c(\omega/\omega_0 - 1) \text{ und } dv_z = (c/\omega_0)d\omega \text{ und damit}$$

$$n_i(\omega)d\omega = \frac{cN_i}{\omega_0 v_w \sqrt{\pi}} e^{-[c(\omega-\omega_0)/(\omega_0 v_w)]^2} d\omega$$

Damit ist auch die dopplerverbreiterte Spektrallinie definiert, deren Halbwertsbreite sich damit zu

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 v_w / c$$

BEISPIELE

- Die natürliche Linienbreite der Natrium-D-Linie, die bei einem Übergang vom angeregten $3P_{1/2}$ -Zustand ($\tau = 16 \text{ ns}$) zum Grundzustand emittiert wird, ist

$$\delta\nu_n = 10^9 / (16 \cdot 2\pi) \approx 10^7 \text{ s}^{-1} = 10 \text{ MHz.}$$

Da die Frequenz der Linienmitte $\nu_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ist, erkennt man, dass die Dämpfung des entsprechenden klassischen Oszillators äußerst klein ist. Erst nach $8 \cdot 10^6$ Schwingungsperioden fällt die Amplitude auf $1/e$ ihres Anfangswertes ab, so dass die oben verwendete Näherung $\gamma \ll \omega_0$ voll gerechtfertigt ist.

Dopplerverbreiterung Bewegt sich ein Atom bei der Emission gegenüber einem ruhenden Beobachter so sieht der Beobachter eine verschobene Emissionsfrequenz, die sich zu

$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

Entsprechendes gilt auch für die Absorption von Licht durch ein gegenüber der Lichtquelle bewegtes Objekt, wobei die Quelle bei der Frequenz ω emittiert.

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

Man sieht aus (7.74b), dass die Dopplerbreite $\delta\omega_D$ linear mit der Frequenz ω_0 ansteigt, mit steigender Temperatur T proportional zu \sqrt{T} zunimmt und mit zunehmender Masse m wie $1/\sqrt{m}$ abnimmt.

BEISPIELE

1. Lyman- α -Linie des Übergangs $2P \rightarrow 1S$ im H-Atom: $\lambda = 121,6 \text{ nm} \Rightarrow \nu_0 = 2,47 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $T = 1000 \text{ K}$, $M = 1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg} \Rightarrow \delta\nu_D = 5,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 56 \text{ GHz}$, $\delta\lambda_D = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$.
2. Na-D-Linie des Überganges $3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ im Na-Atom: $\lambda = 589,1 \text{ nm}$, $\nu_0 = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $T = 500 \text{ K}$, $M = 0,023 \text{ kg} \Rightarrow \delta\nu_D = 1,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\delta\lambda_D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$.

Man sieht aus den Beispielen, dass im sichtbaren Gebiet die Dopplerverbreiterung die natürliche Linienbreite um etwa zwei Größenordnungen übertrifft.

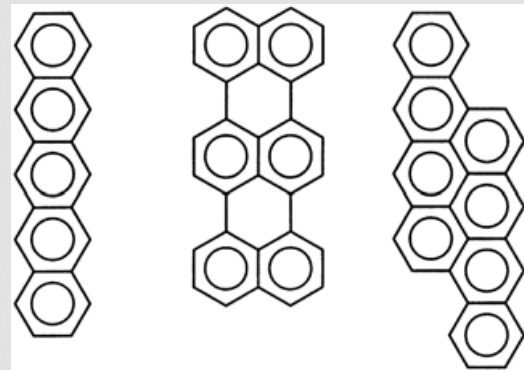
Stoßverbreiterung Die Stoßverbreiterung ist eine homogene Verbreiterung. In einem vereinfachten klassischen Bild bringt ein Stoß eines angeregten Moleküls mit einem anderen Objekt, die Schwingung des Anregungsdipols außer Phase oder befördert das Molekül aus dem Anregungszustand in den Grundzustand. Durch die Phasensprünge nach endlicher Zeit liefert die Fouriertransformierte der Schwingung nicht mehr die gleiche sondern eine größere spektrale Breite als ohne die Phasensprünge. Da alle Moleküle in gleicher Art und Weise diese Stöße erfahren, ist dies ein homogener Verbreiterungsmechanismus. Eine genauere Analyse ist im Demtröder zu finden.

Einzelmolekülspektroskopie

Die Einzelmolekülspektroskopie umfasst Verfahren, die es ermöglichen einzelne Chromophore (organische Moleküle, anorganische Objekte wie z.B. Halbleiternanokristalle oder Defektzentren) mit Hilfe opti-

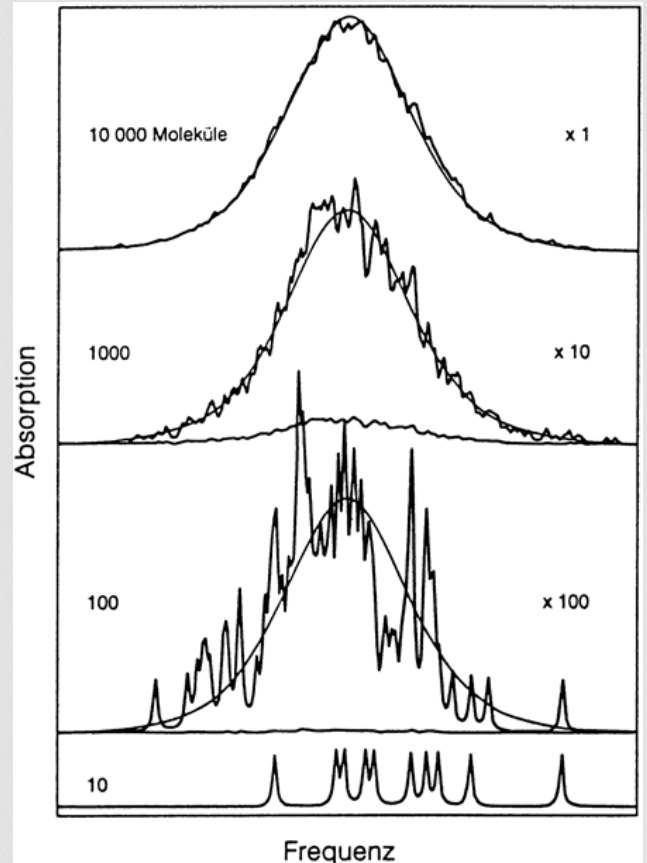
scher Signale sichtbar zu machen. Die große Schwierigkeit dabei besteht darin ausreichend Kontrast zu den Molekülen der umgebenden Matrix zu erhalten. Dies wird in der Regel mit Hilfe der Fluoreszenz

Abbildung 2.63



erreicht.

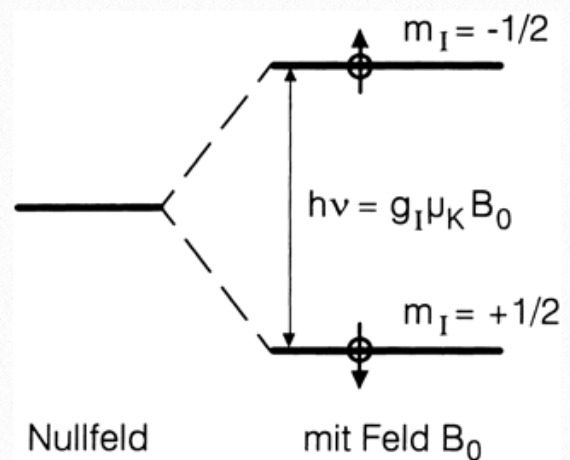
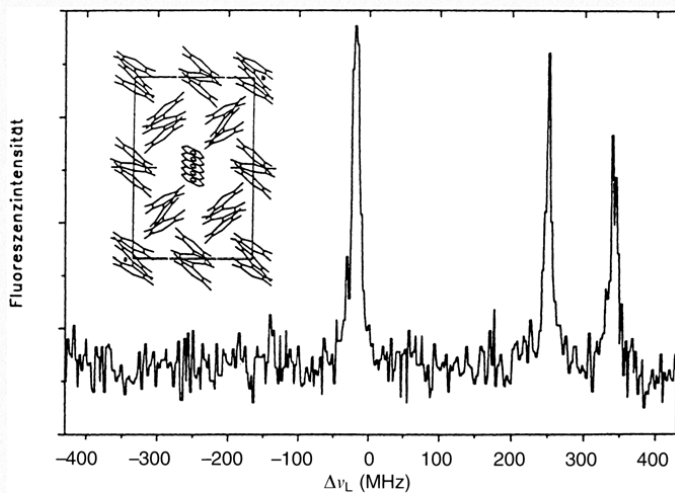
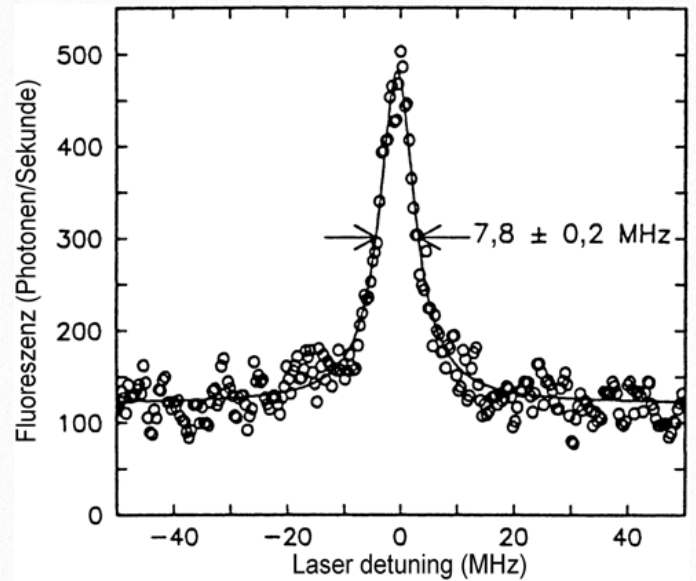
Abbildung 2.64 Einzelmolekülspektroskopie an inhomogen verbreiterten Linien



Jedes einzelne Chromophore ist ein einzelnes Quantensystem, dass über die Umgebung und sich selbst Auskunft geben kann. Mit Hilfe einzelner Quantensysteme können Theorien überprüft werden oder quanteninformationsverarbeitende Systeme realisiert werden.

Es werden allgemein zwei Verfahren für die Detektion einzelner Chromophore eingesetzt. Das erste Verfahren, mit dem über die Fluoreszenz einzelne Moleküle nachgewiesen wurden ist das Verfahren der spektralen Selektion. Dabei werden einzelne Chromophore in Kristalle eingebaut, z.B. Pentacene in p-Terphenyl.

Durch die Wechselwirkung der Farbstoffe mit dem Kristall hat jeder Farbstoff eine leicht unterschiedliche Absorptions- und Emissionsfrequenz. Damit ist die Absorptionslinie inhomogen verbreitert. Verdünnt man die Konzentration der Moleküle im Kristall, wird an den Kanten der Absorptionsbande immer mehr der Einfluss einzelner Absorptionslinien im Kristall sichtbar (siehe [Abbildung 2.64](#)).



Magnetische Kernresonanz

Kernspin im Magnetfeld Ein Atomkern mit dem Gesamtspin I besitzt ein magnetisches Moment von

$$\mu_I = \gamma I$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist. Verwendet man das Kernmagneton als Einheit, dann ist

$$\mu_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} I \quad \text{mit} \quad \mu_K = 0.505 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$$

Der Drehimpuls des Kerns ist quantisiert und es gilt für den Betrag des Kernmomentes

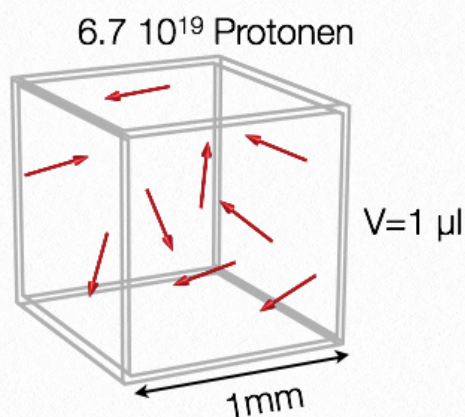
$$|I| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

Im Magnetfeld kann nun eine Komponente des Drehimpulses bestimmt werden, d.h.

$$\langle I_z \rangle = m_I \hbar \quad \text{mit} \quad m_I = I, I-1, \dots, -I$$

und $\langle \mu_z \rangle = \gamma \hbar m_I = g_I \mu_K m_I$.

Damit wird die Wechselwirkungsenergie des magnetischen Kernmomentes mit den äußeren Magnetfeld



$$V = -\mu_I \cdot \mathbf{B}_0 = -g_I \mu_K B_0 m_I$$

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus im Magnetfeld ist damit

$$\Delta E = g_I \mu_K B_0$$

D.h. für die Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} B_0$$

kann man Übergänge zwischen diesen beiden Energiezuständen anregen.

Messung der Kernspin-Resonanz Jedes einzelne Kernmoment in einer Probe wird zu einem gesamten magnetischen Moment aufaddiert. Das gesamte magnetische Moment pro Volumen ist die Magnetisierung

$$\mathbf{M} = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle$$

wobei N die Zahl der Dipolmomente ist und $\langle \mu \rangle$ das mittlere magnetische Moment pro Kern.

Die Besetzung der Energieniveaus ist nun durch die Boltzmann Verteilung gegeben

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{1 - e^{-g_I \mu_K B_0 / k_B T}}{1 + e^{-g_I \mu_K B_0 / k_B T}} \approx g_I \mu_K B_0 / 2 k_B T$$

Bei einem Magnetfeld von $B_0 = 1.4 \text{ T}$ ist dieses Verhältnis nur $2.6 \cdot 10^{-6}$, d.h. der Besetzungszahlunterschied ist extrem klein.

3

Spezielle Relativitätstheorie

4

Kernphysik



Alpha Zerfall

Experimentelle Befunde

- Reichweite von alpha-Teilchen ist gleich, d.h. gleiche Energie
- Reichweite von alpha Teilchen ist gleich in Gruppen, mit jeweils diskreter Energie
- kinetische Energie der alpha Teilchen hängt vom Zustand von Mutter und Tochterkern ab
- angeregter Mutterkern -> höhere kinetische Energie der alpha-Teilchen
- angeregter Tochterkern -> niedrigere kinetische Energie der alpha Teilchen
- beim Zerfall gilt die Energie- und Impulserhaltung und es wird nur ein Teilchen (alpha Teilchen emittiert)
- zwischen der Zerfallsrate und der Reichweite der alpha-Teilchen gibt es einen einfachen Zusammenhang (Geiger , Nuttal 1911)

$$\log(\lambda) = A + B \cdot \log(R_\alpha)$$

- konstanten A und B sind für alle Atome einer Zerfallsreihe gleich trotz unterschiedlichem λ
- die Reichweite R_α ist proportional zur Energie der Teilchen $E_\alpha^{3/2}$, d.h. $\log(E_\alpha) = a + b \cdot \log(\lambda)$

Modell des Alpha Zerfalls nach Gamow

- Kern A_ZX ist bis zur Energie E_{max} mit Protonen und Neutronen gefüllt
- ein alpha Teilchen kann im Kern mit einer Wahrscheinlichkeit W_1 angeregt werden
- der angeregte Zustand E_α liegt unterhalb der Coulomb Barriere
- Kernkräfte haben eine Reichweite von $r_0 A^{1/3}$, d.h. das Maximum der Barriere liegt bei

$$E_{pot} = \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 r_0 (A_1^{1/3} + A_2^{1/3})}$$

- es gilt $E_\alpha < E_{pot}$, d.h. das alpha-Teilchen kann klassisch nicht aus dem Kern entfliehen

Abbildung 4.1 [aus Demtröder EXP4]

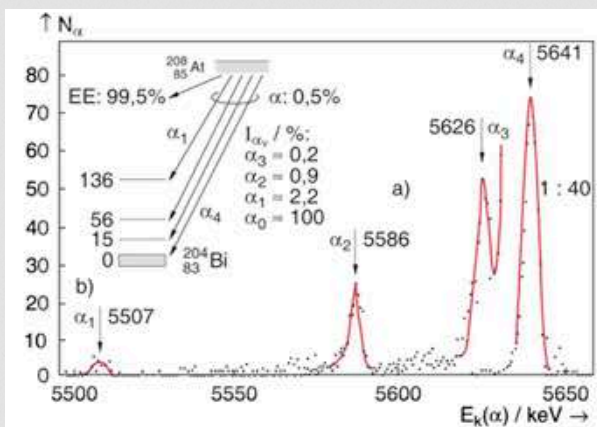
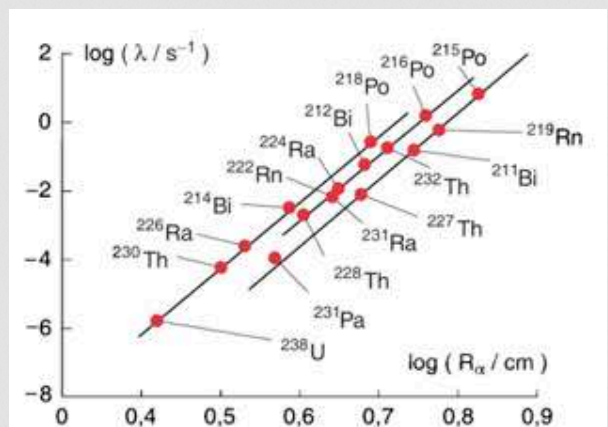


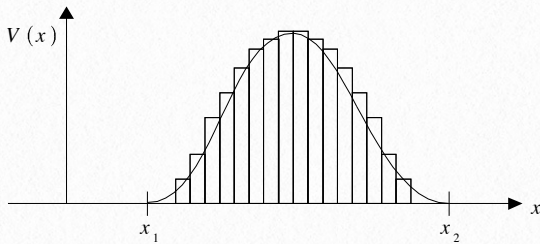
Abbildung 4.2 [aus Demtröder EXP4]



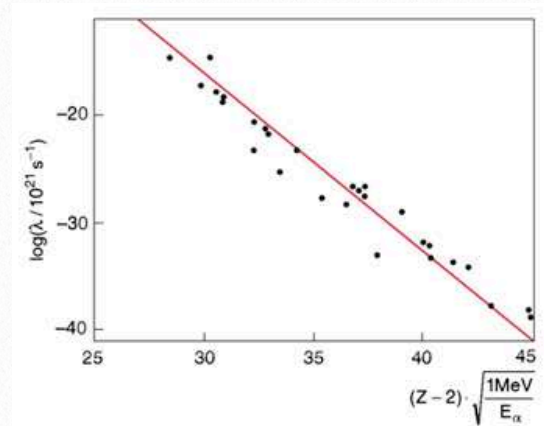
- alpha-Zerfall kann aber über einen Tunnelprozess erklärt werden

- Tunneln durch rechteckige Barriere

$$W(E) = \exp\left\{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right\}$$



Eine beliebige Barriere kann dann durch das Produkt von Tunnelwahrscheinlichkeiten durch eine Serie von rechteckigen Tunnelbarrieren unterschiedlicher Höhe beschrieben werden.



Anwenden auf α -Zerfall:

$$x_1 = R \text{ (Kernradius)}$$

$$x_2 = \frac{2\alpha(Z-2)\hbar c}{E} b \text{ (klassischer Umkehrpunkt)}$$

$$2G = \frac{2}{\hbar} \int_R^b dr \sqrt{2m(V_0(r) - E)} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_R^b dr \sqrt{\frac{b}{r} - 1} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2mEb} \left\{ \arccos \sqrt{\frac{R}{b} - \frac{R-R^2}{b^2}} \right\} = \frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{b}}$$

für $b \gg R$.

Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$W(E) = \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha\hbar c}{\hbar} \sqrt{2m} \left(\frac{Z-2}{\sqrt{E}} - \frac{\sqrt{8R(Z-2)}}{\pi\sqrt{\alpha\hbar c}} \right)\right\}$$

Damit ergibt sich für die Halbwertszeit

$$\frac{1}{T_{1/2}} \approx W(E) w_\alpha \frac{v_0}{2R}$$

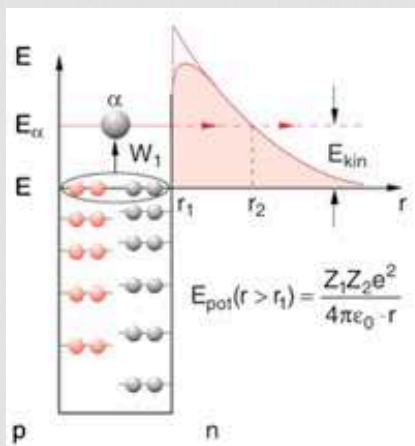
w_α : Wahrscheinlichkeit, α im Kern zu finden

$v_0/(2R)$: Häufigkeit der Stöße an die Barriere

$v_0 = 0,1c$: α -Geschwindigkeit

$$\log T_{1/2} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \text{ Geiger-Nuttall-Regel, 1911}$$

Abbildung 4.3



$$W(E) = \prod_{i=1} W_i(E) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m(V(x) - E)}\right\} = e^{-2G}$$

G : Gamov-Faktor

Anwendung auf den alpha-Zerfall ergibt

Tabelle 3.2 Charakteristische Daten (Energie E_α Halbwertszeit $t_{1/2}$ und Tunnelwahrscheinlichkeit T_α), einiger α -Strahler

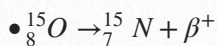
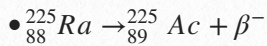
Isotop	E_α/MeV	$t_{1/2}$	T_α
$^{212}_{84}\text{Po}$	8,78	0,3 μs	$1,3 \cdot 10^{-13}$
$^{224}_{88}\text{Ra}$	5,7	3,64 d	$5,9 \cdot 10^{-26}$
$^{228}_{90}\text{Th}$	5,42	1,91 a	$\sim 3 \cdot 10^{-28}$
$^{238}_{94}\text{Pu}$	5,5	$8,8 \cdot 10^1$ a	$\sim 10^{-29}$
$^{230}_{90}\text{Th}$	4,68	$7,5 \cdot 10^4$ a	$\sim 10^{-32}$
$^{235}_{92}\text{U}$	4,6	$7,1 \cdot 10^8$ a	$\sim 10^{-36}$

- die meisten alpha Strahler sind schwerer als Pb (Z=82)
- bei leichteren Kernen (A=240) ist der alpha Zerfall zwar möglich, die Energie jedoch so klein, dass die Lebensdauer extrem groß wird und der Zerfall nicht beobachtet wird
- ${}_{86}^{222}Rn$ verursacht 40% der natürlichen Strahlungsbelastung
- Tunnelprozess ist auch umgekehrt, d.h. für die Fusion zweier Kerne Z_1 und Z_2 von Bedeutung
- ${}^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + n \quad (3.27 \text{ MeV})$
- ${}^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + n \quad (17.6 \text{ MeV})$ wird bei kontrollierter Fusion verwendet
- Beginn des Fusionszyklus in Sternen

Beta Zerfall

Experimentelle Befunde

- neben alpha Strahlung wird bei vielen Zerfällen auch die Emission von Elektronen und Positronen beobachtet

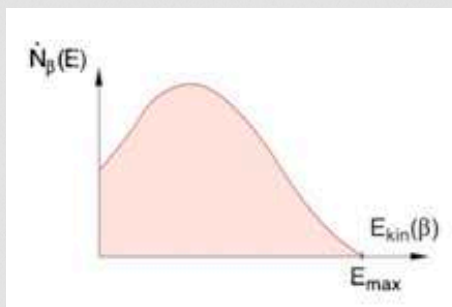


- Energie der beta-Strahlung ist kontinuierlich

Probleme

- beim Zerfall in zwei Teilchen haben Tochterkern und Elektron/Positron den gleichen Impuls nur entgegengesetzt. Experimentell findet man aber auch die Emission in den gleichen Halbraum

Abbildung 4.4



$$E_{\text{kin}1} = \frac{p_1^2}{2m_1},$$

$$E_{\text{kin}2} = \frac{p_R^2}{2m_2} = \frac{p_1^2}{2m_2} \Rightarrow \frac{E_{\text{kin}1}}{E_{\text{kin}2}} = \frac{m_2}{m_1}.$$

$$E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2} = (M - m_1 - m_2)c^2 = E_0,$$

$$\Delta E = [M(\overset{A}{Z}X) - M(\overset{A}{Z+1}Y)] \cdot c^2$$

$$> (m_e + m_{\bar{\nu}}) \cdot c^2$$

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = E_{\text{kin}}(e) + E_{\text{kin}}(\bar{\nu})$$

$$= \Delta E - (m_e + m_{\bar{\nu}}) \cdot c^2.$$

Die Energie der emittierten Teilchen ist festgelegt und kann damit nicht kontinuierlich sein, wenn es ein Zweikörperproblem ist.

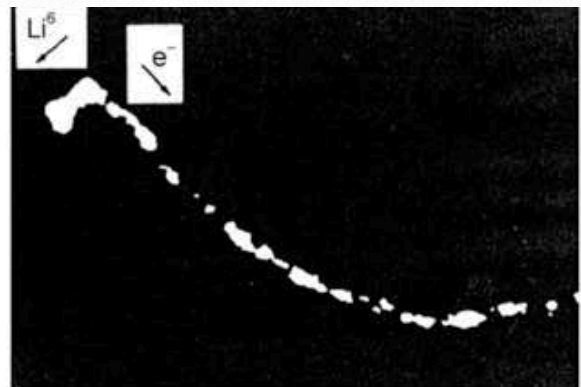


Abbildung 3.20 Nebelkammeraufnahme von G. Csikai und S. Szalay des β -Zerfalls eines ruhenden He-Kerns: ${}^6_2\text{He} \rightarrow {}^6_3\text{Li} + e + \bar{\nu}_e$ im Magnetfeld. Sowohl der ${}^6_3\text{Li}$ -Kern als auch das Elektron werden hier in den gleichen Halbraum nach unten emittiert, sodass ohne Neutrino der Impulssatz verletzt würde. Aus K. Simonyi: Kulturgeschichte der Physik (Harri Deutsch, Frankfurt/M. 1995)

- Es müsst zudem aus einem u-g Kern ein g-u Kern mit ganzzahligen Spin entstehen, das das Elektron einen halbzahligen Spin trägt. Alle beobachteten g-u Kerne haben aber halbzahligen Spin

$$\Delta E = [M(\overset{A}{Z}X) - M(\overset{A}{Z-1}Y) - m_e - m_{\nu}] \cdot c^2$$

$$= E_{\text{kin}}(e^+) + E_{\text{kin}}(\nu) = E_{\text{max}}(e^+)$$

D.h. entweder sind Energiesatz und Impulssatz verletzt, oder der Zerfallsprozess sieht anders aus.

Lösung

Es entsteht beim Zerfall ein weiteres Teilchen (Pauli 1930 postulierte das Neutron mit Spin $\hbar/2$). Nach der Entdeckung des Neutrons durch Chadwick mit $m_p \approx m_n$ wurde das Teilchen Neutrino ν genannt (kleines Neutron). Aus Symmetriegründen muss es dann auch ein Antineutrino $\bar{\nu}$ geben.

Nachweis des Neutrinos erfolgte 1955 durch Reines und Cowan

$$\bar{\nu} + p \rightarrow n + e^-$$

Das Proton stammt aus einer $H_2O + CdCl_2$ Lösung. Das Positron stößt mit den Cd Atomen und erzeugt zwei γ Quanten

$$e^+ + e^- \rightarrow \gamma + \gamma \quad (h\nu_\gamma = 0.5 \text{ MeV})$$

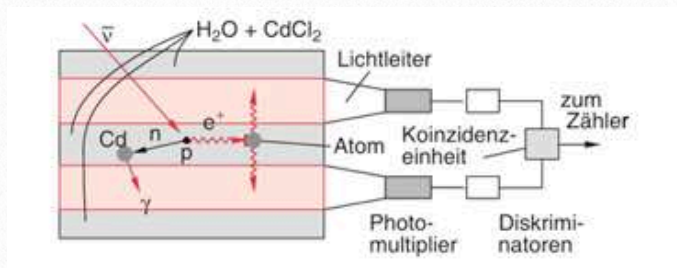
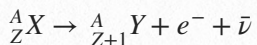


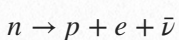
Abbildung 3.21 Schematische Darstellung der experimentellen, um die horizontale Symmetrieachse rotationssymmetrischen Anordnung von Reines und Cowan zum Nachweis von Antineutrinos

Modell des Betazerfalls

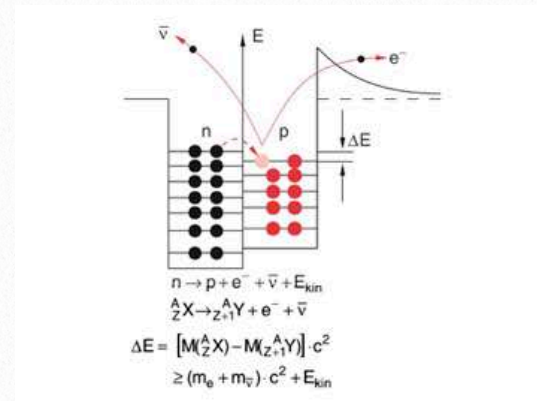
Umwandlung eines Neutrons in ein Proton



Das Neutron zerfällt in

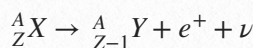
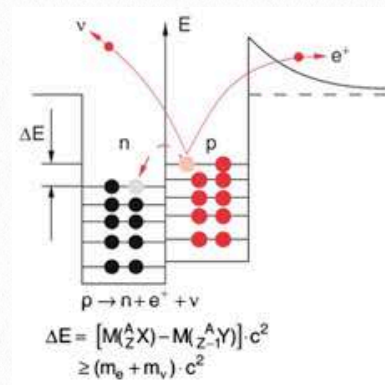


Das Elektron verlässt gemeinsam mit dem Neutrino sofort den Kern, da es nach Unschärfe nicht im Kern sein darf.

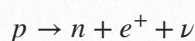


Das Neutron hat eine größere Masse als das Proton und zerfällt deshalb spontan nach 887 s. Im Kern ist der Zerfall nur möglich, wenn die Energie des Mutterkerns größer als die des Tochterkerns ist. Das passiert entsprechend der Abbildung.

Umwandlung eines Protons



Proton ist frei stabil. Kann aber im Kern in



zerfallen. Der Prozess wird möglich entsprechend

Die Energieverteilung der Elektronen/Positronen beim Betazerfall wird durch eine Modell nach Fermi beschrieben.

Fermi Modell beschreibt den Übergang von Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ unter Emission einer Elektronen und eines Antineutrinos

$$E_e + E_\nu = E_{max} = E_0$$

wobei die Zerfallsrate $N(p_e)$ bei dem ein Elektron/Positron mit dem Impuls p_e erzeugt wird sich aus Fermi's goldener Regel mit

$$N(p_e)dp_e = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle \frac{dn}{dE}$$

Abbildung 4.5

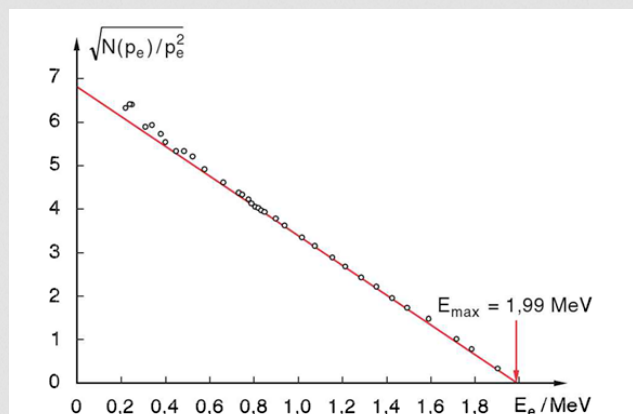


Abbildung 3.24 Fermi-Kurie-Diagramm für den β -Zerfall von $^{114}_{49}\text{In}$.
Nach J.L. Lawson, J.M. Cork: Phys. Rev. **57**, 982 (1940)

ergibt. Hier ist H_I der Hamilton -Operator der schwachen Wechselwirkung, ψ_i die Ausgangswellenfunktion des Kerns und ψ_f die Wellenfunktion des Endzustandes des Kerns. Das daraus gebildete Matrixelement $H_{fi} = \langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle$ kann im Rahmen der Dirac Theorie berechnet werden, ist jedoch nur schwach energieabhängig. Es beschreibt die Wahrscheinlichkeit für den Kernübergang $^A_Z X \rightarrow ^A_{Z+1} Y$.

Die Form der Energieverteilung wird im Wesentlichen durch die Zustandsdichte $\frac{dn}{dE_0}$ bestimmt, welche

angibt, welche energetischen Zustände für das entstehende Elektron/Positron bzw. das Neutrino verfügbar sind. Um diese Zustandsdichte zu berechnen kann man von einem 3-dimensionalen Potentialkasten ausgehen, dessen Energieeigenwerte sich aus

$$E = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi \hbar}{a} \right)^2 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)$$

mit den Quantenzahlen $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ und der Breite des Potentialtopfe a ergeben. Der Impuls des emittierten Teilchens lässt sich dann als

$$p^2 = 2mE = \left(\frac{\pi \hbar}{a} \right)^2 \rho^2$$

darstellen, wobei $\rho^2 = (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)$. Die Zustandsdichte lässt sich nun aus der Zahl der Gitterpunkte mit den Kombinationen $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ in einer infinitesimal dünnen Kugelschale im Phasenraum bestimmen. Dieses Volumen ist

$$dV = 4\pi\rho^2 d\rho$$

wobei nur 1/8 dieses Volumens aufgrund der positiven Quantenzahlen zur Zustandsdichte beiträgt. Mit

$$dn = 1/2\pi\rho^2 d\rho \text{ und } \rho = ap/\pi\hbar \text{ und } d\rho = a/\pi\hbar \text{ ergibt sich}$$

$$dn = \frac{4\pi a^3 p^2 dp}{\hbar^3} = \frac{a^3 p^2 dp}{2\hbar^3 \pi^2}$$

Nun muss gleichzeitig ein Zustand für sowohl das Elektron/Positron als auch das Neutrino gefunden werden, wodurch sich die gesamte Zustandsdichte zu

$$\frac{dn}{dE_0} = \frac{dn_\nu dn_e}{dE_0} = \frac{a^6}{4\hbar^6 \pi^4} p_\nu^2 dp_\nu p_e^2 dp_e \frac{1}{dE_0}$$

berechnen lässt. Nimmt man an, dass das Neutrino eine verschwindend kleine Ruhemasse hat und sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt, kann man $p_\nu = (E_0 - E_e)/c$ und $dp_\nu/dE_0 = 1/c$ einsetzen und erhält

$$\frac{dn}{dE_0} = \frac{a^6}{4\hbar^6 \pi^4 c^3} p_e^2 (E_0 - E_e)^2 dp_e$$

D.h. auch die Rate mit der Elektronen/Positronen bei einem Beta-Zerfall detektiert werden, ist proportional zum Quadrat des Impulses und der Energie.

$$N(p)dp \propto p^2(E_0 - E)^2 dp$$

Trägt man also $\sqrt{N(p)/p^2}$ über der Energie E auf, so erhält man eine Gerade, die an der Stelle $E = E_0$ die x-Achse schneidet und deren Anstieg etwas über das Matrixelement H_{fi} verrät. Diese Auftragung heißt **Fermi-Kurie-Diagramm** (Abbildung 3.26) und würde allerdings für den Fall, dass das Neutrino eine Ruhemasse hat von einer Geraden abweichen. In diesem Fall schneidet die Kurve bereits vor $E = E_0$ die x-Achse. Aktuelle Messungen geben als obere Schranke eine Ruhemasse von $2.2 \text{ eV}/c^2$ an.

Experimentelle Untersuchung des Beta Zerfalls

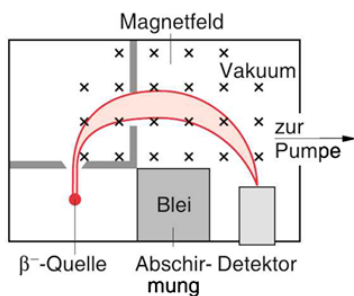


Abbildung 3.25 Messung des β -Spektrums mit einem magnetischen Spektrometer

Zur experimentellen Untersuchung des Beta Zerfalls wird ein Teil der Elektronen durch einen Spalt eingekoppelt und deren Energie über ein Magnetfeld untersucht. Dabei ist

$$\frac{mv^2}{R} = evB \quad mv = ReB$$

und damit die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{1}{2m} R^2 e^2 B^2$$

Damit kann am Ende die Zahl der Elektronen für eine bestimmte Energie (d.h. Magnetfeldstärke) ge-

Abbildung 4.6 Fermi-Kurie Plot für den Zerfall von Tritium

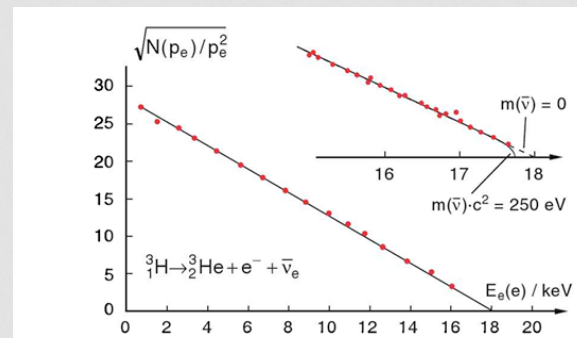


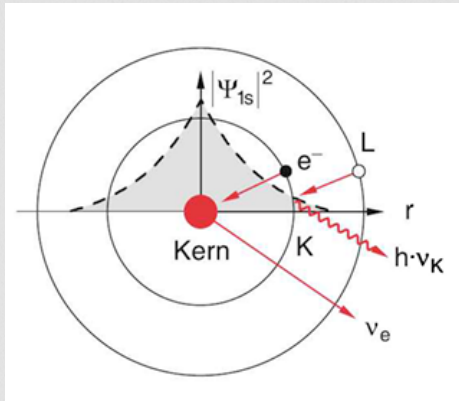
Abbildung 3.26 Fermi-Kurie-Diagramm für den β^- -Zerfall des Tritiums ${}^3_1\text{H}$ [3.7]

messen werden.

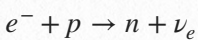
Aus dem Fermi Kurie Plot kann dann die Ruheenergie der Neutrinos bestimmt werden. Die obere Schranke liegt im Moment bei 5 eV. Die Gerade in diesem Plot würde deshalb ab einem bestimmten Wert von einer Geraden abweichen und die Ruheenergie anzeigen.

Elektroneneinfang

Abbildung 4.7

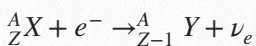


Elektronen der 1s Schale haben im Kern ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Während ihres Aufenthaltes können sie von einem Proton eingefangen werden (K-Einfang).



Das Loch in der K-Schale wird durch ein höher liegendes Elektron aufgefüllt wobei ein Photon ausgesendet wird.

Der Kern unterläuft deshalb folgende Reaktion



Aus einem neutralen Kern entsteht dabei wieder ein neutraler Kern, wobei der Prozess nur ablaufen kann, wenn die Energiedifferenz zwischen Mutteratom und Tochteratom größer als die Bindungsenergie des K-Elektron ist. Die Energiedifferenz steckt dann in der kinetischen Energie des Tochterkerns und des Neutrinos (größerer Anteil im Neutrino, wegen kleiner Masse).

• K-Einfang: Neutrales Atom Z in neutrales Atom Z-1

• Beta Emission: neutrales Atom Z in positives Ion mit Z+1

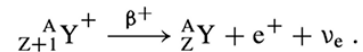
• Beta+ Zerfall: neutrales Atom Z in negatives Ion Z-1

Energiebilanzen und Zerfallstypen

1. $\Delta M = M({}^A_Z Y) - M({}_{Z+1} X^+) > m_e$
In diesem Fall kann das neutrale Atom ${}^A_Z Y$ durch β^- -Zerfall in das einfach positiv geladene Ion ${}_{Z+1} X^+$ übergehen, wobei die Energiebilanz lautet:

$$\begin{aligned} & \left[M({}^A_Z Y) - M({}_{Z+1} X^+) \right] \cdot c^2 \\ & = m_e c^2 + E_{\text{kin}}(e) + E_{\text{kin}}(\bar{\nu}_e) . \end{aligned} \quad (3.46a)$$

2. $\Delta M = M({}^A_Z Y) - M({}_{Z+1} X^+) < 0$; $|\Delta M| > m_e$
Hier ist der Positronenzerfall des Ions ${}_{Z+1} X^+$ energetisch möglich, wodurch ein neutrales Atom ${}^A_Z Y$ entsteht:



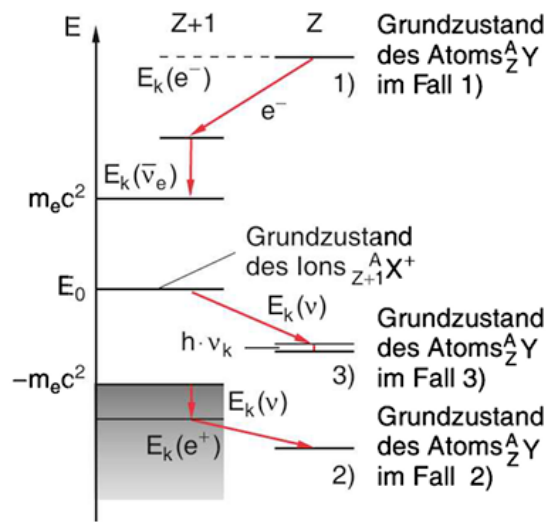
Die kinetischen Energien der ausgesandten Teilchen sind

$$\begin{aligned} & E_{\text{kin}}(e^+) + E_{\text{kin}}(\nu_e) \\ & = \left(M({}_{Z+1} X^+) - M({}^A_Z Y) - m_e \right) c^2 . \end{aligned} \quad (3.46b)$$

3. $\Delta M < 0$, und $|\Delta M| < m_e$
Jetzt ist der Positronenzerfall nicht mehr möglich, weil die Energiedifferenz $\Delta M \cdot c^2$ nicht mehr ausreicht, um das Positron zu erzeugen. Dafür kann das Ion ${}_{Z+1} X^+$ mit Z Elektronen durch K-Einfang in das Ion ${}^A_Z Y^+$ mit Z-1 Elektronen übergehen. Die Energiebilanz heißt dann

$$\begin{aligned} & \left[M({}_{Z+1} X^+) - M({}^A_Z Y^+) \right] \cdot c^2 \\ & = E_{\text{kin}}(\nu_e) + h\nu_K , \end{aligned} \quad (3.47)$$

wobei $h\nu_K$ die Energie des Röntgenquants ist, das beim Auffüllen des Loches in der K-Schale ausgesandt wird.



Gamma Zerfall

Experimentelle Befunde

Gamma Strahlung entsteht immer in Verbindung mit alpha oder beta Strahlung. Es tritt eine Korrelation zwischen den Energien der gamma Strahlung un den kinetischen Energien der anderen Teilchen auf.

Abbildung 4.8

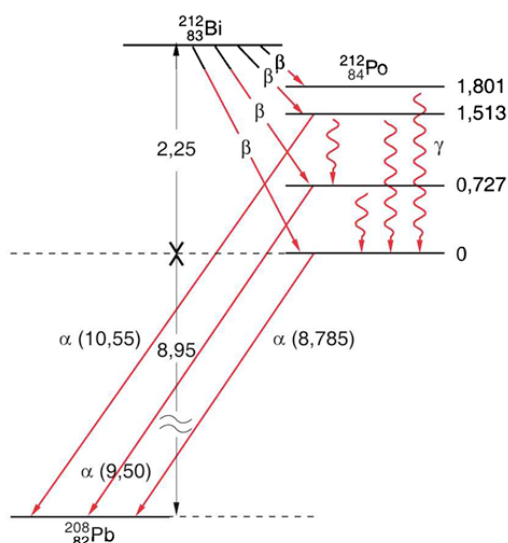


Abbildung 3.29 Gammastrahlung des $^{212}_{84}\text{Po}$, dessen angeregte Zustände durch β^- -Zerfall aus $^{212}_{83}\text{Bi}$ entstehen und durch γ - und α -Übergänge zerfallen. Die Zahlen in Klammern geben die Energie in MeV an. Man beachte: Die Energie der α -Teilchen ist wegen der Rückstoßenergie des Kernes etwas kleiner als die der γ -Quanten auf demselben Übergang

Daraus ist klar, dass die Gamma Strahlung beim Übergang von einem angeregten Kern in einen tieferen Zustand übergeht $h\nu = E_i - E_k$.

Den Anregungszuständen im Kern entsprechen Rotations- und Schwingungszustände der Nukleonen, bei dem der Kern einen höheren Drehimpuls hat als im Grundzustand.

Bei einer Veränderung des Drehimpulses des Kernes trägt das gamma-Quant den fehlenden Drehimpuls.

$$|I_a - I_e| \leq L \leq I_a + I_e$$

Die verschiedenen L entsprechen verschiedenen Multipolübergängen. Die Multipolarität wird durch ϵ 2^L gekennzeichnet. Das ausgesandte γ -Quant hat

Tabelle 3.3 Multipol-Übergänge

L	2^L	ΔL	Bezeichnung	Symbol	Paritäts-erhaltung
0	1	0	Monopol	-	0→0 verboten
1	2	1	Dipol	E1 M1	nein (-1) ja (+1)
2	4	2	Quadrupol	E2 M2	ja (+1) nein (-1)
3	8	3	Oktupol	E3 M3	nein (-1) ja (+1)
4	16	4	Hexadekapol	E4 M4	ja nein

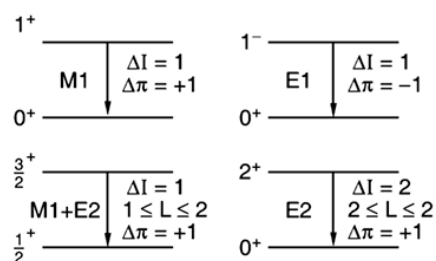


Abbildung 3.31 Verschiedene Multipolübergänge beim γ -Zerfall

Tabelle 3.4 Reziproke Übergangswahrscheinlichkeiten in Sekunden für verschiedene elektrische Multipol-Übergänge bei verschiedenen γ -Energien. Nach K. Bethge: *Kernphysik* (Springer, Berlin, Heidelberg 1996)

E_γ/MeV	E1	E2	E3	E4
0.1	10^{-13}	10^{-6}	10^{+2}	10^{+9}
1	10^{-15}	10^{-10}	10^{-5}	1
10	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}

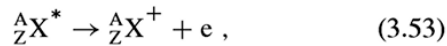
dann in Bezug auf den Kern den Drehimpuls $|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen gamma Zerfall ist

$$A_{ik} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^2 \text{ mit } \bar{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi} \text{ woraus } \tau_{ik} = \frac{1}{A_{ik}} \text{ folgt.}$$

3.5.3 Konversionsprozesse

Außer durch Gammaemission kann ein Kern seine Anregungsenergie auch durch direkte Energieübertragung auf ein Elektron in der Atomhülle (im Allgemeinen aus der K-Schale) abgeben:



das dann das Atom verlässt, sodass ein einfach positiv geladenes Ion ${}^A_ZX^+$ entsteht (*innere Konversion*). Man kann dies als „inneren Photoeffekt“ durch ein virtuelles γ -Quant auffassen, das vom Kern emittiert und vom Hüllenelektron gleich wieder absorbiert wird. Das Elektron erhält dann eine kinetische Energie

$$E_{\text{kin}}(e) = E({}^A_ZX^*) - E({}^A_ZX) - E_B(e), \quad (3.54)$$

wobei der letzte Term die Bindungsenergie des Hüllenelektrons im Atom A_ZX ist (Abb. 3.32).

Da der angeregte Kernzustand ${}^A_ZX^*$ häufig durch β^- -Zerfall aus einem Element ${}^A_{Z-1}Y$ entsteht, beobachtet man in solchen Fällen ein kontinuierliches β -Spektrum, dem scharfe Linien überlagert sind bei den Energien (3.54), deren Abstand gleich der Differenz der Bindungsenergien des Hüllenelektrons in der K- bzw. L-Schale ist.

Die Wahrscheinlichkeit für die innere Konversion hängt ab von dem Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen mit dem Kern (Abb. 3.32). Sie ist deshalb besonders

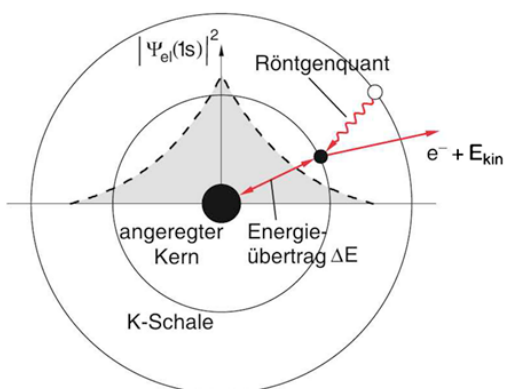


Abbildung 3.32 Übertragung der Anregungsenergie des Kerns auf ein Hüllenelektron (Konversionsprozess)

Kernspaltung

Ein Kern spaltet unter Energiegewinn, wenn

$$M(A, Z) - 2M(A/2, Z/2) \geq 0$$

erfüllt ist. Allerdings gibt es auch Kerne, die nach dieser Bedingung instabil sein sollten und trotzdem aufgrund der Coulomb-Barriere nicht zerfallen. Diese zerfallen bei hinreichend großer Tunnelwahrscheinlichkeit entsprechend den Betrachtungen beim alpha-Zerfall.

Dynamik des Spaltprozesses

Die Überlegungen zum Zerfall von Kernen gelten nur für kugelförmige Kerne entsprechend dem Tröpfchenmodell. Zwar sind Kerne inkompressibel, aber deformierbar.

Durch eine Deformation wird

- Die Coulombenergie kleiner, da der mittlere Protonenabstand steigt
- Die Oberflächenenergie größer, weil die Kugel die Minimalfläche ist

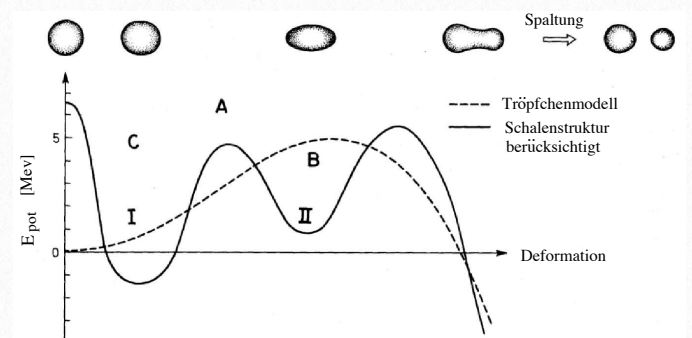


Abbildung 4.2: Potentialverlauf als Funktion der Deformation

Man kann dazu den Übergang von einer Kugel mit dem Radius R in einen Ellipsoiden betrachten. Da

ein Kern inkompressibel ist, muss das Volumen bei der Deformation in eine Ellipse erhalten bleiben.

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi ab^2$$

wobei a und b die jeweiligen Halbachsen des Rotationsellipsoiden sind. Betrachtet man nun, dass a leicht von einer Kugel abweicht und schreibt dies als $a = R(1 + \epsilon)$, so ergibt sich für die andere Halbachse bei Volumenerhaltung

$$b = \frac{R}{\sqrt{1 + \epsilon}} \approx R \left(1 - \frac{1}{2}\epsilon\right)$$

Abbildung 4.10 Asymmetrische Spaltung am Beispiel von Uran und Plutonium

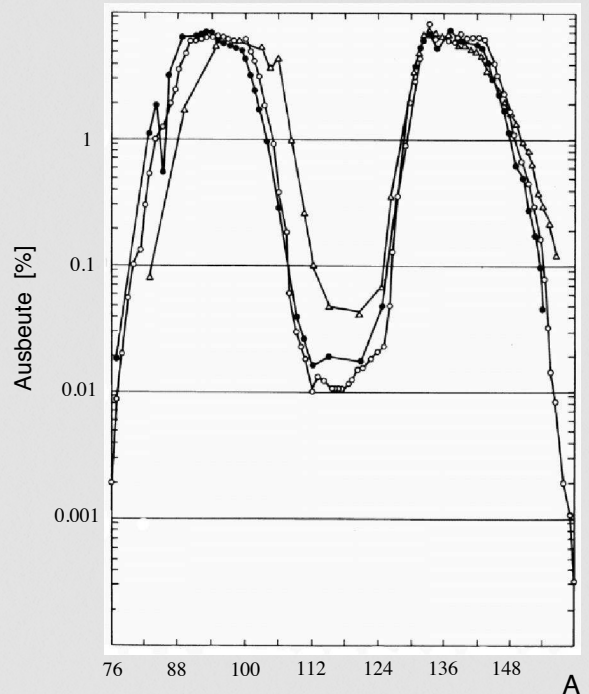


Abbildung 4.9

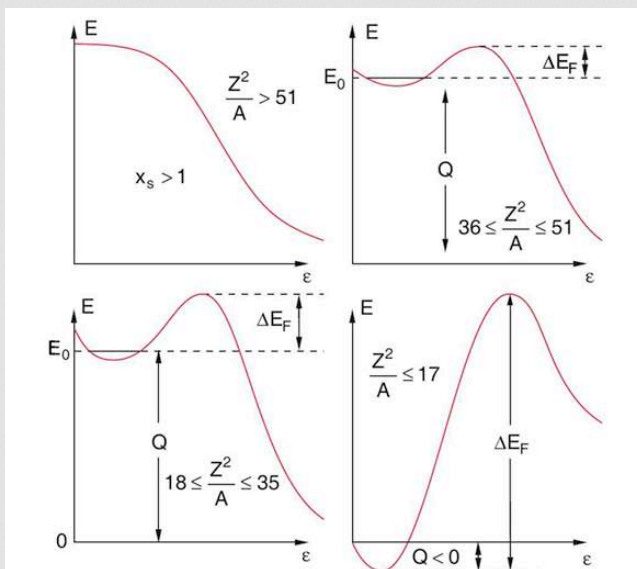


Abbildung 6.14 Potentialschwelle ΔE_F für die Kernspaltung für verschiedene Werte des Verhältnisses Z^2/A

mit der Exzentrizität ϵ . Unter diesen Bedingungen können die Oberflächen- und Coulombbeiträge zum Tröpfchenmodell wie folgt angegeben werden:

$$E_S^e = a_0 A^{2/3} \left(1 + \frac{2}{5}\epsilon^2\right) = E_0^S \left(1 + \frac{2}{5}\epsilon^2\right) = E_0^S + \Delta E^C$$

$$E_C^e = a_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} \left(1 - \frac{1}{5}\epsilon^2\right) = E_0^C \left(1 - \frac{1}{5}\epsilon^2\right) = E_0^C + \Delta E^C$$

Der letzte Term in beiden Gleichungen gibt jeweils die Korrektur zum Beitrag bei einem sphärischen Kern an. Sofern der Oberflächenbeitrag noch größer ist als der Coulombbeitrag $\Delta E^S > \Delta E^C$ wird der Kern stabil bleiben.

Abbildung XX zeigt die potentielle Energie des Kerns bei Deformation. Für eine sofortige Spaltung muss die Energieänderung bei der Deformation positiv sein:

$$0 < \Delta E_B = E_B^e - E_B^k = \frac{1}{5} \left(a_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} - 2a_0 A^{2/3} \right) \epsilon^2$$

Anders gesagt, muss $\Delta E^C \geq \Delta E^S$. Daraus ergibt sich

$$E_0^C \geq 2E_0^S$$

Demtröder führt zur Beschreibung einen Spaltbarkeitsparameter

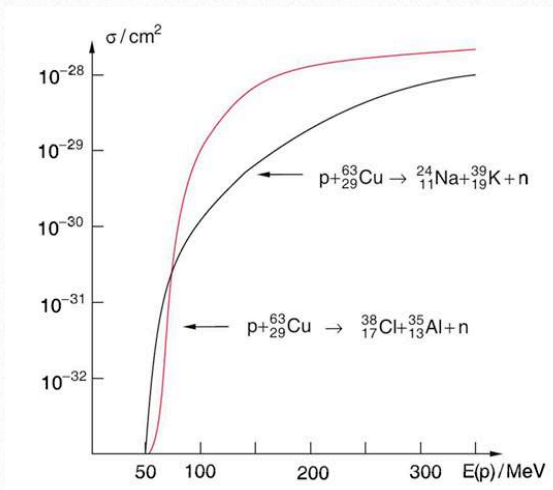
$$X_S = \frac{1}{2} E_0^C / E_0^S$$

ein. Damit ergibt sich

$$\frac{Z^2}{A} > 2 \frac{a_0}{a_c} = 49(51)$$

In diesem Fall ist die Anregungsenergie so groß, dass die Barriere ohne Tunneln überwunden werden kann. Elemente dieser Art sind heute in der Natur nicht mehr vorhanden. Anderen Kernen muss man eine bestimmte Energie ΔE_F zuführen, um eine Spaltung zu erreichen. Diese Kerne können jedoch immer noch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit spontan spalten.

Insgesamt ist das obige Kriterium jedoch nur eine



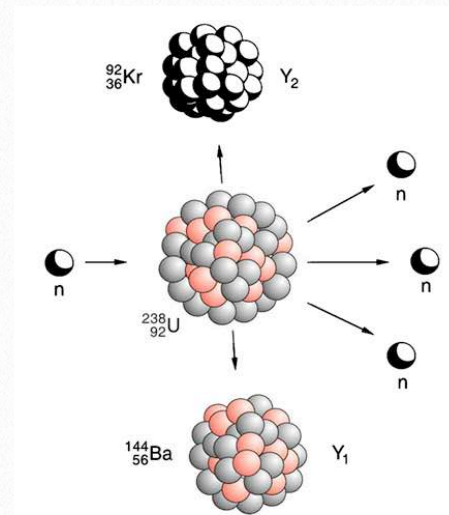
Abschätzung, die noch weitere Korrekturen erfordert:

- Tunneleffekt ermöglicht Spaltung für $Z^2/A < 49$
- Potentialkurve wird durch Schalenstruktur beeinflusst, wodurch sich zwei Minima bilden (Spaltisomere)

- Schalenstruktureffekte unterdrücken die energetisch bevorzugte Spaltung $(A, Z) \rightarrow 2(A/2, Z/2)$

Charakteristische Eigenschaften der Kernspaltung

- asymmetrische Spaltung durch Kernstruktureffekte



- $(Z/A)_U < (Z/A)_{A < 100}$ und deshalb haben Spaltprodukte gegenüber Kernen gleicher Massenzahl einen Neutronenüberschuss und sind β instabil

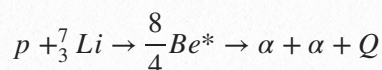
- Die bei der Kernspaltung entstehenden Bruchstücke sind so hoch angeregt, dass sie teilweise durch Neutronenemission ihre Energie abgeben. Im Mittel werden bei

$^{235}_{92}\text{U} : \bar{n} = 2.42$ $^{239}_{94}\text{U} : \bar{n} = 2.87$ Neutronen pro Spaltung frei

- Das Energiespektrum der Neutronen

Stoßinduzierte Spaltung leichter Kerne

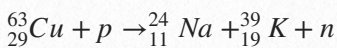
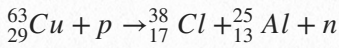
Cockcroft und Walton 1932



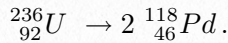
Die α Teilchen haben eine Reichweite von 8.3 cm in Luft (8,63 MeV). Die Reaktionswärme Q der Kernspaltung ist

$$Q = 17,26 \text{ MeV}$$

Bei genügend großer Energie geladener Projektile lassen sich auch mittelschwere Kerne spalten



Die Schwellenenergie für diese Spaltung liegt bei et-



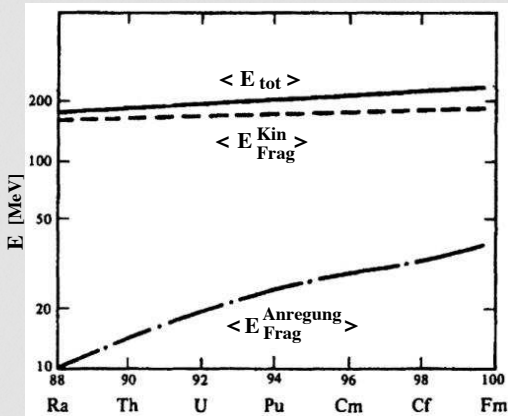
$$2 \cdot E_B(\text{Pd}) \approx 2 \cdot 118 \cdot 8.55 \text{ MeV} = 2018 \text{ MeV}$$

$$E_B(\text{U}) \approx 236 \cdot 7.6 \text{ MeV} = 1794 \text{ MeV}$$

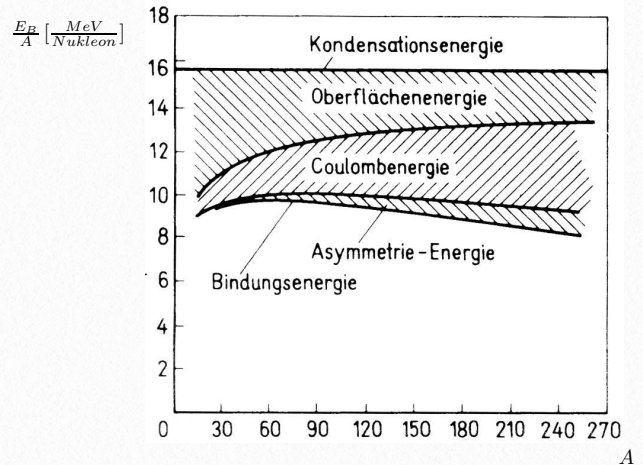
$$\text{Freiwerdende Energie} = 224 \text{ MeV}$$

wa 50-60 MeV, weil das Proton erst die Coulomb-

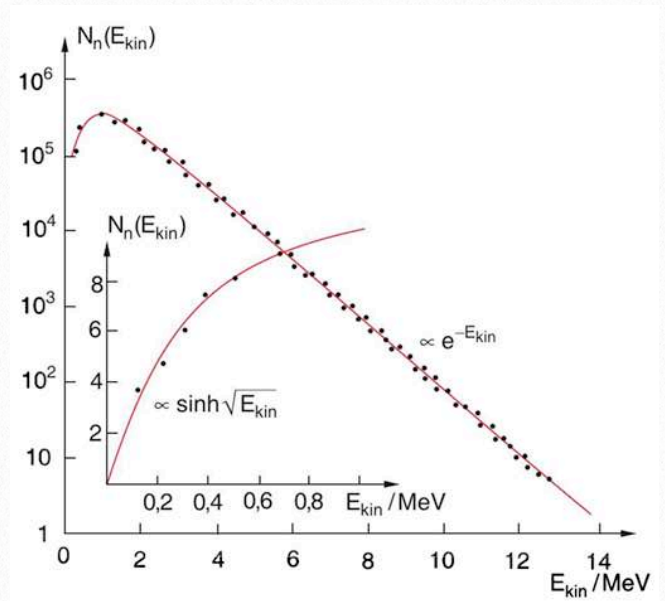
Abbildung 4.11 Energieaufteilung bei der Kernspaltung



A_1 (klein)	100 MeV
A_2 (groß)	70 MeV
Neutronen	5 MeV
prompte γ	7 MeV
β der Spaltkerne	8 MeV
γ der Spaltkerne	7 MeV
$\bar{\nu}$	12 MeV



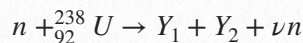
Barriere überwinden muss.



Induzierte Spaltung schwerer Kerne

Otto Hahn, Fritz Straßmann, Lise Meitner 1939

fanden bei der Neutronen-induzierten Reaktion

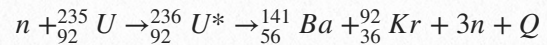


Es entstehen zwei fast gleichschwere Bruchstücke, die wegen des großen Neutronenüberschusses β^- Strahlung abgeben.

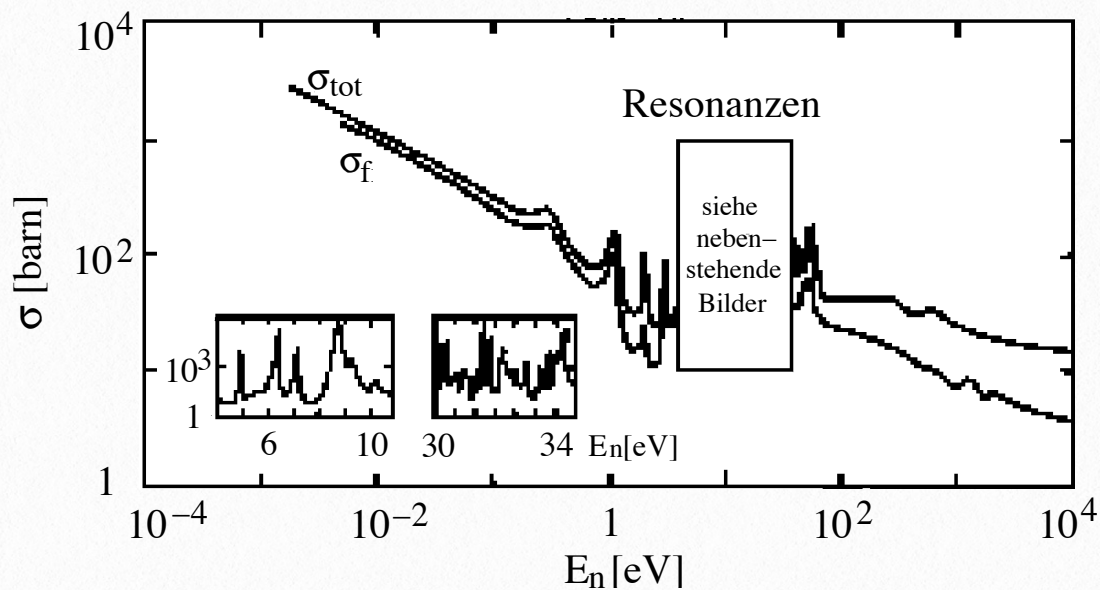
Reaktion setzt bei einer kinetischen Energie von 1MeV der Neutronen ein. $^{235}_{92}\text{U}$ kann dagegen schon durch langsame Neutronen gespalten werden.

Energiebilanz

Bei der Spaltung von Uran 235 wird pro Nukleon etwa 1MeV frei.



$$\begin{aligned} \sigma_{tot}({}^{235}\text{U} + n) &= \sigma_{tot}(E_n) \quad (\text{alle Prozesse}) \\ \sigma_f({}^{235}\text{U} + n) &= \sigma_f(E_n) \quad (\text{Spaltung als Endzustand}). \end{aligned}$$

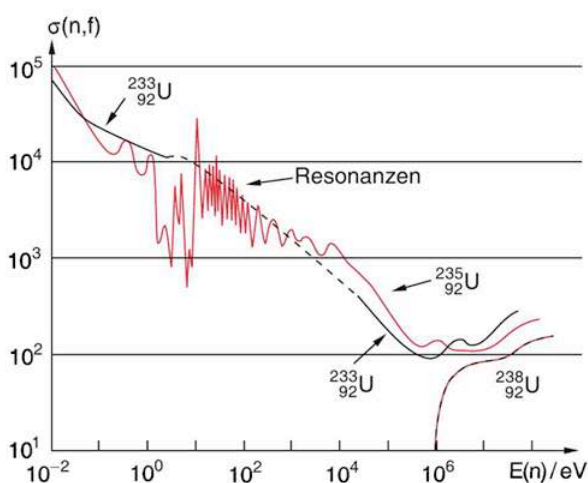


Die frei werdende Gesamtenergie ist dabei etwa $Q = 180 \text{ MeV}$. 167 MeV geht in die Spaltprodukte, 6 MeV geht in die Neutronen. Die Energieverteilung dieser Neutronen wird durch

$$N(E) = C \sinh(\sqrt{E_{kin}/\text{MeV}}) e^{-E_{kin}/\text{MeV}}$$

Die Energie teilt sich dabei auf

Die durch die Spaltung erzeugten Neutronen werden auch Verdampfungsneutronen genannt.



Spaltquerschnitte

Wenn man den Spaltprozess in einem Reaktor zur Energieerzeugung nutzen will, dann muß man dafür sorgen, dass ständig genügend Neutronen vorhanden sind. Grundlegend für die notwendige Zahl der Neutronen ist der Wirkungsquerschnitt, der energieabhängig ist.

Um genügend Spaltprozesse zu haben, muß gelten

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{tot}} \approx O(1)$$

Man findet $\sigma_f/\sigma_{tot} \rightarrow 1$ für $E_n \rightarrow 0$ eV, da der Wirkungsquerschnitt σ_f für kleiner werdende Energien ansteigt (siehe Abb.4.8) und sich σ_{tot} nähert. Es werden also thermische Neutronen benötigt. Da aber die erzeugten Neutronen eine mittlere Energie haben von (Abb.4.5)

$$\langle E_n \rangle = 1 \text{ MeV}$$

müssen die Neutronen im Reaktor abgebremst werden (Moderator).

Kernreaktoren

Neutronenbilanz und Vierfaktorformel

Im stationären Betrieb eines Reaktors muss die Zahl der Neutronen im Reaktor konstant sein. Ist sie zu klein, klingt der Spaltprozess ab. Ist sie zu groß führt das zu einer unkontrollierten Kettenreaktion. Folgende Größen spielen für den Betrieb eine Rolle

- Regenerationsfaktor (Zahl der emittierten Neutronen pro eingefangenen thermischen Neutron)

$$\eta = \bar{\nu} \frac{\sigma_f(^{235}\text{U})}{\sigma_{tot}(^{235}\text{U})}$$

- Schnellspaltfaktor ϵ

$$\epsilon = \frac{\text{Zahl der n, die durch schnell und thermische n}}{\text{Zahl der n, die durch thermische n}}$$