

Universität zu Köln

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

**Physikalisch Chemisches Praktikum
für Fortgeschrittene**

UV-SPEKTROSKOPIE

erstellt von Dipl.-Chem. Martin Roeb

Inhalt

I. Einleitung	3
II. Phänomenologische Grundlagen	4
a) Lichtabsorption.....	4
b) Intensität	5
c) UV-Spektrometer	8
d) Desaktivierung eines angeregten Zustands	10
e) Anwendungen der Elektronenspektroskopie.....	12
III. Symmetrie von Molekülen und Zuständen.....	15
a) Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	15
b) Punktgruppen.....	16
c) Matrixdarstellung von Symmetrioperationen	19
d) Charaktertafeln	22
e) Anwendungen der Charaktertafeln	23
IV. Theoretische Grundbegriffe der Elektronenspektroskopie.....	29
a) Elektronische Zustände eines Moleküls	29
b) Elektronische Übergänge.....	33
c) Das Übergangsmoment	35
d) Auswahlregeln	37
e) Die Form von elektronischen Banden	38
f) Polarisationspektroskopie	44
g) Einstein-Modell der Wechselwirkung von Licht mit Materie	46
V. Literatur.....	48

I. Einleitung

Die UV-Spektroskopie ist ein Teilbereich der Elektronenspektroskopie. Diese beschäftigt sich mit denjenigen Übergängen zwischen den stationären elektronischen Zuständen eines Moleküls oder Atoms, die mit der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung einhergehen. Strenggenommen ist nur der Teilbereich, der die Absorption von ultraviolettem Licht behandelt, als UV-Spektroskopie zu bezeichnen. Es hat sich allerdings eingebürgert, den Begriff *UV-Spektroskopie* auf den ultravioletten und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums anzuwenden. Die korrekte Bezeichnung ist *UV-Vis-Spektroskopie*. Wir folgen jedoch dem heute üblichen Sprachgebrauch und verwenden im weiteren den verkürzten Begriff *UV-Spektroskopie* für den gesamten Spektralbereich zwischen 1000 nm und 180 nm bzw. zwischen 10000 cm^{-1} und 55000 cm^{-1} . Analysiert man die Strahlungsintensität, die vom betrachteten Molekül- oder Atomensemble absorbiert wird, in Abhängigkeit von der Energie der Strahlung, so erhält man ein UV-Spektrum, welches wiederum Einblicke in die relativen Lagen der elektronischen Energieniveaus ermöglicht. Eine einfache Deutung elektronischer Spektren ist aufgrund der gleichzeitigen Anregung von Vibrations- und Rotationsübergängen sowie aufgrund von Wechselwirkungen der Moleküle mit ihrer Umgebung nicht möglich. Daher ist es nötig, die Grundlagen und Phänomene elektronischer Übergänge im einzelnen zu behandeln und daraus Wege zur Interpretation von Elektronenspektren herzuleiten, was in Kap.III geschieht. Zunächst sollen die elementaren phänomenologischen Aspekte eines UV-Spektrums behandelt werden: Welche Art von Strahlung wird absorbiert? Was verbirgt sich hinter dem Begriff „Intensität“? Wie nimmt man experimentell ein UV-Spektrum auf? Wozu braucht man UV-Spektren?

II. Phänomenologische Grundlagen

a) Lichtabsorption

Durch Absorption eines Lichtquants ist der Übergang eines Moleküls von einem stationären elektronischen Zustand E_i in einen höherenergetischen stationären Zustand E_j möglich. Die Energie des Photons entspricht der Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen:

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu \quad /1/$$

Nun stellt sich die Frage, in welchem Bereich die Energie liegen muß, die ein Photon zur Anregung eines elektronischen Übergangs mitbringen muß. Der Name UV-Spektroskopie deutet an, daß ein Großteil der elektronischen Übergänge durch Licht aus dem ultravioletten Bereich angeregt wird. Allerdings gibt es noch deutlich energiereichere Übergänge (z.B. höhere π - π -Übergänge von Aromaten, σ - σ -Übergänge, n - π -Übergänge u.a.), die erst durch Strahlung aus dem Vakuum-Ultraviolet-Bereich (kurz: VUV) angeregt werden können. Im Gegensatz dazu gibt es auch elektronische Anregungen (z.B. bei ausgedehnten π -konjugierten Systemen oder bei Komplexen), die im sichtbaren (Vis) Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Im Extremfall können sogar Absorptionen im Nahen Infrarot-Bereich (NIR) stattfinden, der sich auf der niederenergetischen Seite dem sichtbaren Bereich anschließt.

	NIR	Vis	UV	VUV
$\nu / 10^{14} \text{ Hz}$	< 3,9	3,9 - 7,5	7,5 - 16,5	> 16,5
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	< 13000	13000 - 25000	25000 - 55000	> 55000
λ / nm	> 750	750 - 400	400 - 180	< 180
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	< 155	155 - 300	300 - 660	> 660

Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der folgenden Beziehungen:

$$E = h\nu \quad h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad /2/$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (\text{Wellenzahl}) \quad /3/$$

$$c = \nu\lambda \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad /4/$$

b) Intensität

Ein Absorptionsspektrum ist eine zweidimensionale Darstellung der "Menge" des von der Probe absorbierten Lichts gegen seine Energie bzw. eine dazu proportionale oder umgekehrt proportionale Größe ($\nu, \tilde{\nu}, \lambda$). Die Frage ist nun, wie man eine "Menge" von Licht definiert und mißt. Da Licht gequantelt ist und zwar in Form von Photonen, kann man diese abzählen. Das geschieht dadurch, daß die Photonen im Detektor, einer Photozelle oder einem Photomultiplier, eine Spannung erzeugen, die proportional zu ihrer Anzahl ist. Allerdings reicht es nicht, allein die Anzahl der Photonen, die nach dem Probendurchgang übrig sind, oder ein Maß, das proportional dazu ist, zu kennen. Man muß wissen, wieviele Photonen die Probe erreicht haben, und man muß auch die Zahl der Photonen kennen, die vom Lösungsmittel oder vom Küvettenmaterial absorbiert werden. Das erreicht man, indem man die Anzahl an Photonen, die den Strahlengang mit Probe passiert haben, mit der Anzahl an Photonen vergleicht, die einen identischen Strahlengang mit reinem Lösungsmittel ohne Probe, den sogenannten Referenzstrahlengang, passieren. Die praktische Vorgehensweise bei dieser Art der Messung wird in Kap. II c) besprochen. Da der Proportionalitätsfaktor zwischen Photonenanzahl und der am Ausgang des Detektors erhaltenen Signalgröße im allgemeinen nicht bekannt ist, nimmt man als Maß für die absorbierte Lichtmenge den Quotienten zwischen der Anzahl der Photonen N_p , die den Probenstrahl passiert haben, und der Anzahl der Photonen N_o , die den Referenzstrahlengang passiert haben. Diesen Quotient, bei dem sich alle Proportionalitätsfaktoren herauskürzen, nennt man Transmission T.

$$T = N_p / N_o \quad /5/$$

An dieser Stelle ist es notwendig, den Begriff der Intensität genauer unter die Lupe zu nehmen. Obwohl die Intensität in der Spektroskopie als Oberbegriff für alle Maße von Lichtabsorption oder -emission verwendet wird, ist sie gleichzeitig eine fest definierte physikalische Größe. Sie ist definiert als Leistung pro Flächeneinheit und ist damit abhängig vom Energiebetrag der Photonen, der wiederum von der Frequenz des eingestrahnten Lichts abhängt. D.h. streng genommen ist die Intensität nicht der Photonenanzahl, sondern dem Produkt von Photonenanzahl und Photonenenergie proportional.

$$I_p = E/Ft = N_p h\nu/Ft \quad /6/$$

F: Fläche

Gleichung /6/ gilt analog für den Referenzstrahlengang, so daß die Quotientenbildung folgendes liefert:

$$I_p/I_o = N_p/N_o = T \quad /7/$$

Durch die Quotientenbildung eliminiert man die Energieabhängigkeit. Im folgenden wird der Begriff Intensität als Oberbegriff für die absorbierte Lichtmenge benutzt, es sei denn er wird zusammen mit dem Symbol I verwendet. Häufiger als die Transmission wird die *Absorbanz* A als Intensitätsmaß verwendet. Die Größe läßt sich wie folgt herleiten. Die Abnahme der Intensität des Lichts beim Durchdringen einer Schicht der Dicke dx ist proportional zur einfallenden Intensität I und zur Konzentration [M] der absorbierenden Moleküle.

$$dI = -\alpha[M]I dx \quad /8/$$

$$dI/I = -\alpha [M]dx \quad /9/$$

Ist I_o die Intensität der auf die Probe auftreffenden Strahlung und I_p die nach dem Durchgang durch die Probe mit der Gesamtdicke ℓ übriggebliebene Intensität, so kann man bei einer homogenen Probe über x integrieren und erhält:

$$\int_{I_o}^{I_p} \frac{dI}{I} = - \int_0^{\ell} \alpha [M] dx \quad /10/$$

$$\ln\left(\frac{I_p}{I_o}\right) = -\ell \alpha [M] \quad /11/$$

$$\frac{I_p}{I_o} = \exp[-\alpha \ell [M]] \quad /12a/$$

$$\frac{I_p}{I_o} = 10^{-\varepsilon \ell [M]} \quad \text{mit } \varepsilon = \frac{\alpha}{\ln 10} \quad /12b/$$

ε wird *molare dekadische Absorptivität*¹ genannt. ε hängt vom Molekül, seiner Umgebung und der Frequenz des absorbierten Lichts ab. Das dimensionslose Produkt $A = \varepsilon \ell [M]$ heißt *Absorbanz*². In der UV-Spektroskopie wird entweder die Absorbanz A oder die molare Absorptivität ε als Intensitätsmaß verwendet.

Elektronische Übergänge führen im Spektrum zu sogenannten *Banden*. Aufgrund der in Kapitel IV e) besprochenen Linienverbreiterung beobachten wir diese Übergänge nicht bei einer einzelnen Frequenz, sondern sie erstrecken sich über einen gewissen Frequenzbereich. Wir sprechen von einer Absorptions- oder Emissionsbande. Je nach Messbedingungen können die einzelnen Banden eine mehr oder minder gut aufgelöste Struktur aufweisen. Bei breiten, wenig aufgelösten Banden wird häufig die molare Absorptivität des Bandenmaximums ε_{\max} als Maß für die Intensität der ganzen Bande herangezogen. Korrekt ermittelt man die

¹ Für die *molare dekadische Absorptivität* war früher und ist heute noch in vielen Literaturstellen die Bezeichnung *molarer dekadischer Extinktionskoeffizient* üblich.

² Für die *Absorbanz* findet man auch häufig die Bezeichnung *Extinktion* oder *Absorption*. Allerdings wird der Begriff Absorption genauso häufig für den Kehrwert der Transmission $1/T$ verwendet.

Gesamtintensität einer Bande durch Integration der Absorptivität über die von der Bande abgedeckten Frequenzen, was die integrale Absorptivität A als Maß für die Gesamtintensität des Übergangs liefert:

$$A = \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\nu) d\nu \quad /13/$$

Diese Größe hat die Einheit $(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}/\text{dm}^3)^{-1}$. Es ist sinnvoll, sie durch eine dimensionslose Größe zu ersetzen, die sogenannte *Oszillatorstärke* f , die eine zentrale Rolle in der Spektroskopie einnimmt. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$f = \frac{4 \varepsilon_0 m_e c \ln 10}{N_L e^2} \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\nu) d\nu \quad /14a/$$

Bei einer Auftragung des Spektrums über die Wellenzahl gilt analog:

$$f = \frac{4 \varepsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_L e^2} \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad /14b/$$

Die Größe f ist - wie in Kap. IV c) gezeigt wird - auch aus molekularen Eigenschaften berechenbar.

c) UV-Spektrometer

Um ein UV-Spektrum aufnehmen zu können, bedarf es eines geeigneten Spektrometers. Die gebräuchlichsten Spektrometer für den sichtbaren und ultravioletten Bereich sind Zweistrahl-spektrometer. Sie enthalten zwei Strahlengänge, einen für die Probenzelle und einen für die Referenzzelle. Die Probenzelle besteht aus einer Quarzküvette mit der zu untersuchenden Lösung. Die Referenzzelle ist eine identische Küvette mit reinem Lösungsmittel. Man benötigt zwei Strahlengänge, um ein Absorptionsspektrum des gelösten Moleküls abzüglich des Lösungsmittels zu erhalten und um einen Intensitätsquotienten I_p/I_0 nach /7/ und /12b/ bilden zu können. Ein rotierender Sektorspiegel sorgt dafür, daß der Strahl mit konstanter Frequenz abwechselnd auf die Proben- und auf die Referenzküvette fällt. Die Absorbanz der Probe bei einer bestimmten Wellenlänge wird mit Hilfe eines optischen Abschwächers bestimmt, der in den Referenzstrahlengang plaziert wird. Er besteht in der Regel aus einer Blende kontinuierlich verstellbarer Breite, die so eingestellt wird, daß die beiden Signale von Proben- und Referenzstrahl gleich groß sind. Die Durchlaßbreite der Blende bzw. besser die Durchlaßfläche, bei der der Intensitätsabgleich erfüllt ist, ist ein Maß für die Absorption der Probe. Bei alten Geräten ist die Veränderung der Blendenbreite mechanisch so mit einem Schreiber gekoppelt, daß dieser unmittelbar die Absorption der Probe aufzeichnet. Bei modernen Geräten erfolgt dieser Prozeß digital.

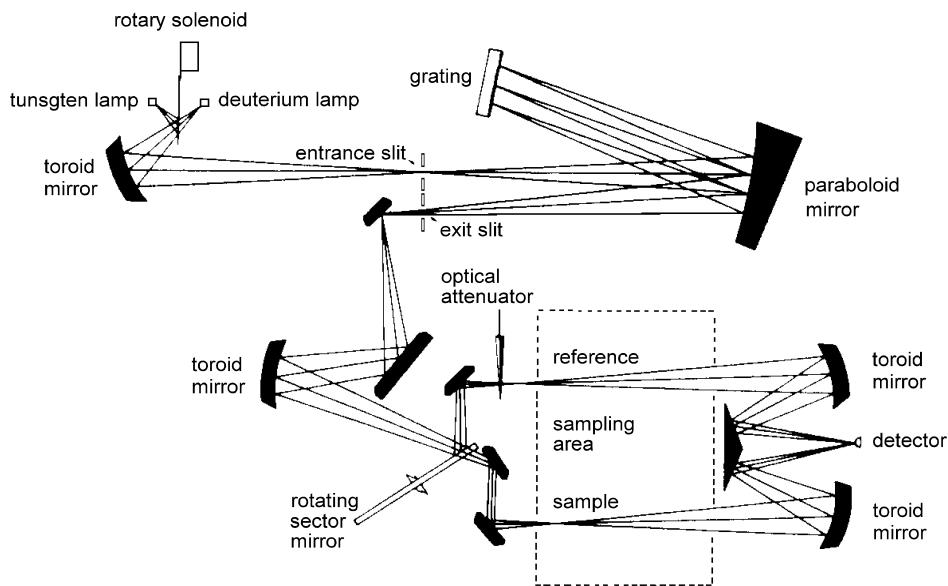


Abb.1 Schema eines Spektrometers (nach [4])

Das Licht wird mit einem Gitter monochromatisiert. Die Wellenlänge des Lichts wird kontinuierlich verändert, indem der Auftretswinkel des einfallenden Lichts auf das Gitter durch langsames Drehen des Gitters variiert wird, so daß die Interferenzmaxima jeder Wellenlänge nacheinander den Austrittsspalt des Monochromators überstreichen. Neben der Anzahl der Gitterlinien bestimmt vor allem die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt die Auflösung des Spektrometers.

Als Lichtquelle dient meist eine Deuteriumlampe für den ultravioletten Spektralbereich und eine Wolframlampe für den sichtbaren Bereich. Bei einer Wellenlänge von ca. 350 nm wird durch Verstellen eines Spiegels automatisch von einer auf die andere Quelle umgeschaltet. Die am häufigsten benutzten Detektoren sind Photomultiplier (deutsch: Sekundärelektronenvervielfacher), bei denen die Photonen zunächst auf eine Oberfläche auftreffen, die aus einem leicht ionisierbaren Material wie z.B. Cäsium bestehen. Es kommt zu einer Emission von Photoelektronen, die durch eine angelegte Spannung auf eine zweite Oberfläche beschleunigt werden und dort Sekundärelektronen freisetzen. Dieser Prozeß wird bis zu 20 mal wiederholt, um ein ausreichend großes elektrisches Signal zu erzeugen. Daneben finden auch Photodioden Anwendung, bei denen die Photonenenergie benutzt wird, um Elektronen eines Halbleiters (z.B. GaAs) aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen und damit einen elektrischen Stromfluß zu generieren.

d) Desaktivierung eines angeregten Zustands

Ein Molekül, das sich nach Absorption eines Photons in einem elektronisch angeregten Zu-

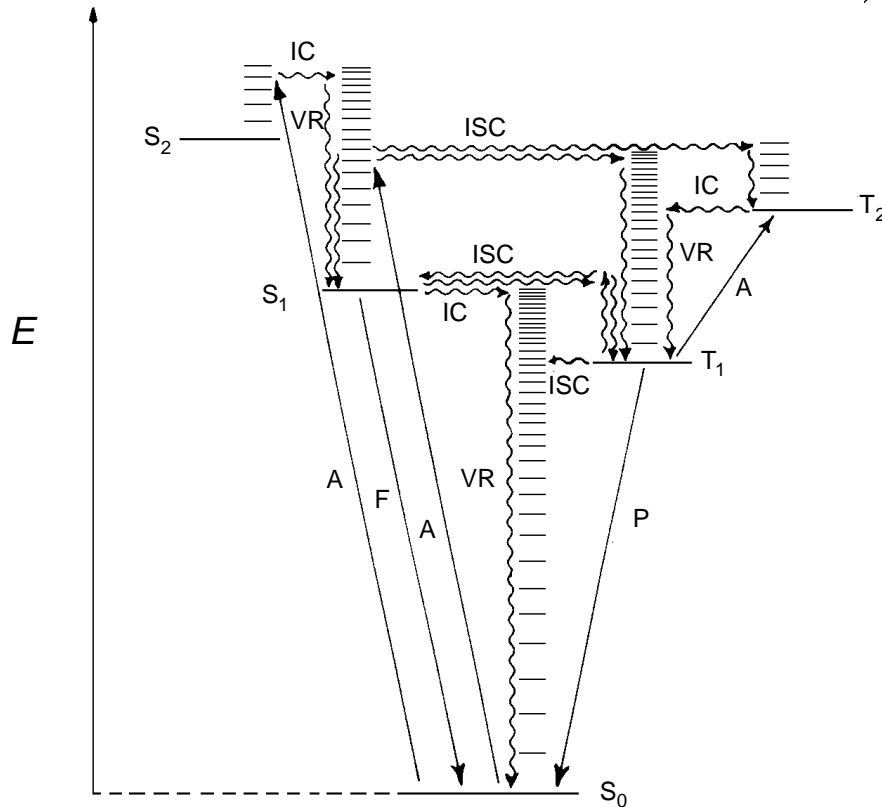


Abb.2 Jablonski -Diagramm (nach [5])

stand befindet, kann seine überschüssige Energie durch Emission eines Photons wieder abgeben. Diese Art der Desaktivierung nennt man *spontane Emission*. Neben der spontanen Emission können auch andere photophysikalische Prozesse zur Desaktivierung von angeregten Zuständen beitragen. Ein schematischer Überblick über die relevanten Prozesse wird im Jablonski-Diagramm wiedergegeben.

Wir gehen davon aus, daß das untersuchte Molekül einen Singulett-Grundzustand (1GZ) besitzt. Die spontane Emission aus einem angeregten Singulett-Zustand in den 1GZ nennt man Fluoreszenz, die aus einem Triplett-Zustand in den 1GZ , heißt Phosphoreszenz. In der Regel liegt der energetisch niedrigste Triplett-Zustand T_1 unter dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 . Daher wird die Phosphoreszenz bei kleineren Wellenzahlen beobachtet als die Fluoreszenz. Da die Phosphoreszenz ein spinverboteener Übergang (Kap.IV d) ist, beobachtet man relativ lange natürliche Lebensdauern des T_1 -Zustands, die im Millisekunden bis Sekundenbereich liegen. Die natürliche Lebensdauer des S_1 -Zustands liegt dagegen im Mikro- bis Nanosekundenbereich.

In Konkurrenz zur Emission steht immer die strahlungslose Desaktivierung. Darunter versteht man den Übergang von einem Schwingungszustand eines höheren elektronischen Zustands in einen entsprechend hoch angeregten Schwingungszustand eines tieferliegenden elektronischen Zustands (internal conversion) mit anschließender Schwingungsrelaxation. In kondensierter Phase ist die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung bei höher elektronisch angeregten Zuständen wesentlich größer als die der Emission, da die Abgabe der Schwingungsenergie an das Lösungsmittel sehr effektiv ist. Daher beobachtet man dort

in den allermeisten Fällen fast ausschließlich nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand. Die Schwingungsstruktur einer Emissionsbande wird in gleicher Weise von den Franck-Condon-Faktoren (Kap.IV e) bestimmt wie die der Absorptionsbande (Abb.3).

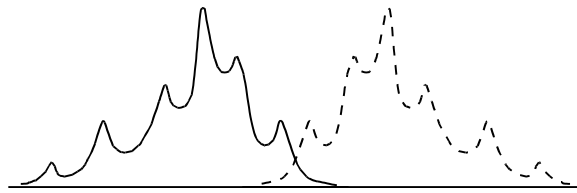


Abb.3 Spiegelsymmetrie Absorptions-/Emissionsbande (nach [1])

Daraus resultiert die häufig beobachtete Spiegelsymmetrie zwischen der längstwelligsten Absorptionsbande und der dazugehörigen Emissionsbande. Die Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber dem Absorptionsmaximum, die je nach Verteilung der FC-Faktoren ganz erheblich sein kann, wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Diese Verschiebung ist umso größer, je deutlicher sich die Geometrie des angeregten Zustands von der des Grundzustands unterscheidet. Daneben beobachtet man oft, besonders in polaren Lösungsmitteln, daß die 0-0-Übergänge von Absorption und Emission nicht zusammenfallen. Diese Erscheinung wird als *anomale Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Sie beruht darauf, daß sich die Wechselwirkung eines Moleküls mit seiner Umgebung aufgrund seiner veränderten Elektronenstruktur im angeregten Zustand von der im Grundzustand unterscheidet. Da sich die Moleküle der Umgebung erst nach der Anregung und während der Lebensdauer des angeregten Zustands umorientieren können, kommt es bei der Emission zu einer Rotverschiebung der Übergangswellenlänge gegenüber der Absorption.

e) Anwendung der Elektronenspektroskopie

Die Absorption eines Photons durch ein Molekül läßt sich mit dem Konzept der Chromophore (zu deutsch: Farbträger) behandeln. Ein Atom oder eine Atomgruppe, die innerhalb eines Moleküls den Hauptanteil des elektronischen Übergangs trägt, wird als Chromophor bezeichnet. Die übrigen Gruppen bestimmen die Bandenlagen nur wenig. Daher zeigen in der Regel verschiedene Moleküle mit gleichem Chromophor ähnliche Spektren. Der häufigste Chromophor ist die Ethylen-Gruppe, die im isolierten Zustand bei 180 nm eine intensive Absorption aufgrund eines $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs aufweist. Diese Absorption wird deutlich längerwellig, wenn die Ethylen-Gruppe mit weiteren Doppelbindungen in Konjugation steht. Ein zweiter wichtiger Chromophor ist der Benzol-Ring, der eine charakteristische Absorption bei 260 nm aufweist. Die $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge von Kohlenwasserstoffen mit Heteroatomen, die freie Elektronenpaare besitzen (O, N, S, usw.), verursachen schwache langwellige Absorptionen. In der anorganischen Chemie sind die wichtigsten Chromophore Komplexe von Übergangsmetallen. Die beobachteten Banden liegen zumeist im sichtbaren Bereich und stammen von d-d-Übergängen des Zentralions. Moleküle, die solche Chromophore besitzen, sind folglich prädestiniert für die Untersuchung durch die Elektronenspektroskopie. Da fast alle Moleküle einen Chromophor besitzen, der im UV- oder Vis-Bereich absorbiert, ist die UV-Spektroskopie in vielen Bereichen anwendbar. Die Elektronenspektroskopie umfaßt nicht nur die Absorptionsspektroskopie, bei der die Intensität in Abhängigkeit der Energie der absorbierten Photonen registriert wird, sondern auch die Emissionsspektroskopie, bei der die Intensität der von einem angeregten Zustand emittierten Strahlung in Abhängigkeit von ihrer Energie registriert wird. Den angeregten Zustand erreicht man durch Bestrahlung der Moleküle mit Licht, dessen Energie einem Absorptionsmaximum der Moleküle entspricht. Die UV-Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie sind elementare Methoden der chemischen Analytik. Die einfachste Anwendung ist die photometrische Bestimmung einer Substanzmenge in einem Gemisch, bei der man sich die lineare Abhängigkeit der Absorbanz von der Konzentration des gelösten Stoffes zu Nutzen macht. Ebenso ist eine qualitative

Bestimmung durch Spektrenvergleich möglich, da umfangreiche Spektrensammlungen organischer und anorganischer Substanzen vorliegen. Zusammen mit der NMR- und IR-Spektroskopie wird die Elektronenspektroskopie in der organischen Chemie zur Strukturaufklärung verwendet. Mit ihr lassen sich die energetischen Zustände eines Moleküls in Abhängigkeit vom Medium, Temperatur und Aggregatzustand untersuchen. Man gewinnt Informationen über die Konformation, Säure-Base-Eigenschaften, Dimer- und Komplexbildung von angeregten Zuständen. Zusätzlich erfährt man etwas über Schwingungen und Rotationen, wenn es gelingt, die Feinstruktur der elektronischen Banden aufzulösen. Hilfreich ist in diesem Zusammenhang der Einsatz von Lasern als Lichtquelle mit extrem schwacher Divergenz, hoher Intensität, hohem Grad an Kohärenz und großem Ausmaß an Monochromie. Hierdurch konnte in den letzten Jahren die Sensitivität und Selektivität der Elektronenspektroskopie deutlich verbessert werden. Durch Verwendung sehr kurzer Laserpulse wird die Untersuchung von extrem schnellen Elementarreaktionen ermöglicht. Heutzutage kommt die Elektronenspektroskopie in vielen Bereichen der Naturwissenschaften zum Einsatz. In der Biochemie werden Naturstoffe wie Aminosäuren, Proteine, Coenzyme, Vitamine, Alkaloide, Porphyrine usw. analysiert und in ihrer Struktur aufgeklärt. In der Biologie lassen sich Membranen und mizellare Systeme untersuchen. Die Elektronenspektroskopie ist deshalb für biologische und biochemische Proben gut geeignet, da hier verschiedene Substanzen in Mikromengen vorliegen, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr wenig voneinander unterscheiden und daher ein sehr empfindliches und selektives Analyseverfahren erfordern. Derselbe Grund fördert auch den Einsatz der Elektronenspektroskopie in Medizin, Pharmakologie und Kriminalistik. Es lassen sich Stoffwechselprodukte, Arzneimittel bzw. ihre Umwandlungsprodukte und toxische Stoffe selektiv untersuchen. Zusätzlich ist das Emissionsspektrum sowie die Lebensdauer des angeregten Zustands stark abhängig von der Umgebung des Moleküls. Diese Umgebung, die z.B. organisches Gewebe sein kann, lässt sich somit über das Fluoreszenzspektrum eines darin eingebrachten Probemoleküls untersuchen. In der anorganischen Chemie ist die Elektronenspektroskopie ein unverzichtbares Hilfsmittel bei der Ermittlung der Eigenschaften von Übergangsmetall- und Lanthaniden-Komplexen, die z.B. als Katalysator eingesetzt werden können.

II. Symmetrie von Molekülen und Zuständen

Für das theoretische Verständnis der Elektronenspektroskopie ist es unerlässlich, die Symmetrieeigenschaften der Moleküle, ihrer elektronischen Zustände und der elektronischen Übergänge zu kennen. Daher sollen vorab einige Hilfsmittel zur Behandlung von Symmetrie eingeführt werden.

a) Symmetrioperationen und Symmetrieelemente

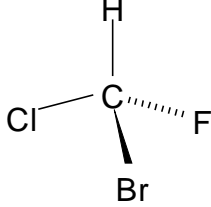
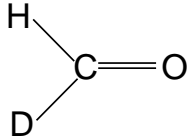
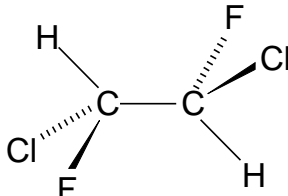
In der Chemie versteht man unter einer Symmetrioperation eine lineare Transformation eines Moleküls im Raum, die äquivalente Atome ineinander überführt. Man unterscheidet dabei Punktsymmetrien, bei denen der Schwerpunkt des Moleküls ortsfest bleibt, und Translationsymmetrien, bei denen eine Verschiebung des Schwerpunkts im Raum stattfindet. Diese zweite Art von Symmetrie ist die Grundlage für den Aufbau dreidimensionaler Gitter (z.B. von Kristallen). Sie spielt für die Molekülspektroskopie keine Rolle. Daher lässt sich die Definition der Symmetrioperation für unsere Belange enger fassen, indem wir darunter eine Transformation eines Moleküls verstehen, bei der sich das Aussehen des Moleküls nicht ändert, wenn man seinen Beobachtungspunkt beibehält. Die Operation wird immer bezüglich eines geometrischen Elements durchgeführt: eines Punkts, einer Fläche, einer Achse. Dieses Element bezeichnet man als Symmetrieelement. Es gibt fünf Arten von Symmetrioperationen:

1. Die Identität E: Dies ist das sogenannte Neutralelement, bei dem keine Transformation vorgenommen wird.

- Die Rotation C_n : Das Molekül wird durch Drehung um einen bestimmten Winkel von $360/n$ Grad um eine Achse in sich selbst überführt. Die Achse hat die Zähligkeit n und wird als C_n bezeichnet. Die Achse mit der größten Zähligkeit wird Hauptdrehachse genannt.
- Die Spiegelung σ an einer Ebene: Die zugehörige Spiegelebene wird als σ_v bezeichnet, wenn sie parallel zur Hauptdrehachse liegt, und als σ_h , wenn sie senkrecht dazu liegt. Diagonale Spiegelebenen, die den Winkel zwischen zwei C_2 -Achsen halbieren, werden σ_d genannt.
- Die Inversion i : Das Molekül bleibt nach Punktspiegelung an einem Symmetriezentrum unverändert.
- Die Drehspiegelung S_n : Zunächst wird um eine n -zählige Achse gedreht und anschließend an einer dazu senkrechten Ebene gespiegelt.

b) Punktgruppen

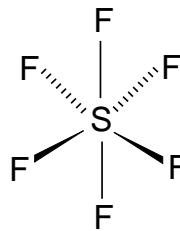
Anhand der Symmetrieeoperationen, die an einem einzelnen Molekül durchgeführt werden können, lassen sich Punktgruppen definieren. Moleküle mit der gleichen Liste an Symmetrieeoperationen gehören zur gleichen Punktgruppe. In der Literatur findet man zwei verschiedene Systeme zur Nomenklatur von Punktgruppen: das Schönflies-System und das Hermann-Mauguin-System. Die folgenden Darstellungen verwenden - wie international üblich - das Schönflies-System. Zur Übersetzung ins Hermann-Mauguin-System sei auf [1] verwiesen. Im folgenden sind die wichtigsten Punktgruppen für Moleküle mit ihren Symmetrieelementen zusammengestellt:

Punktgruppe	Operation	Beispiel
C_1	E	
C_s	E, σ	
C_i	E, i	

C_n	E, C_n	
C_{nv}	$E, C_n, n^*\sigma_v$	
C_{nh}	E, C_n, σ_h	
D_n	E, C_n, n^*C_2	
D_{nh}	E, C_n, n^*C_2, σ_h	
D_{nd}	E, C_n, n^*C_2, σ_d	
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4$	

O_h

E, 8C₃, 3C₂, 6C₂', 6C₄,
8S₆, 3σ_h, 6σ_v, 6S₄



Die an einem Molekül durchführbaren Symmetrieoperationen bilden eine Gruppe im mathematischen Sinn, da sie folgende vier Eigenschaften erfüllen:

- (1) Es existiert ein Einheitselement, für das gilt:

$$R \otimes E = R \quad /15/$$

R, S, T: beliebige Symmetrieoperationen der Gruppe

⊗ : Hintereinanderausführung

- (2) Für die Hintereinanderausführung von Symmetrieoperationen der Gruppe gilt das Assoziativgesetz:

$$(R \otimes S) \otimes T = R \otimes (S \otimes T) \quad /16/$$

- (3) Die Hintereinanderausführung zweier Operationen ergibt wiederum eine Symmetrieoperation, die zu der Gruppe gehört.

$$R \otimes S = T \quad /17/$$

mit T ∈ Gruppe

- (4) Das Inverse einer Symmetrieoperation ist ebenfalls ein Element der Gruppe.

$$R^{-1} \otimes R = E \quad /18/$$

mit R⁻¹ ∈ Gruppe

Die Symmetrieoperationen einer Punktgruppe erfüllen alle nötigen Eigenschaften, um eine Gruppe im mathematischen Sinn zu formen. Die mathematischen Eigenschaften von Gruppen werden im Rahmen der *Gruppentheorie* behandelt.

c) Matrixdarstellung von Symmetrieoperationen

Symmetrieoperationen und ihre Hintereinanderausführungen sind Elemente des mathematischen Gebildes *Gruppe*. Daher liegt es nahe, sie in mathematischer Form auszudrücken. Wie bereits erwähnt, beschreibt jede Symmetrieoperation eine Transformation. Transformationen lassen sich immer in Matrixform darstellen. Die Gestalt der Matrix, die zu einer speziellen Transformation gehört, ist abhängig von der *Basis*, auf die die Transformation angewendet wird. Als Basis für die Symmetrieoperationen an einem Molekül bietet sich folgendes an: Kartesische Koordinaten oder Polarkoordinaten der Atompositionen, Atomorbitale oder deren Linearkombinationen, Molekülorbitale u.v.a.m. Die Matrix für eine bestimmte Symmetrieoperation sieht für jede Basis anders aus, wie sich am folgendem Beispiel des

E-1,2-Dideuteroethans (Abb.4) demonstrieren läßt:

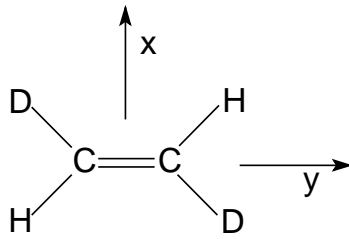


Abb.4 E-Dideuteroethan

Basis 1: s-Atomorbitale

Abbildung	Matrix
$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{pmatrix} \xrightarrow{C_{2,z}} \begin{pmatrix} s_2 \\ s_1 \\ s_4 \\ s_3 \\ s_6 \\ s_5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

Basis 2: p_z -Orbitale

Abbildung	Matrix
$\begin{pmatrix} p_{z1} \\ p_{z2} \end{pmatrix} \xrightarrow{C_{2,z}} \begin{pmatrix} p_{z2} \\ p_{z1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\begin{pmatrix} p_{z1} \\ p_{z2} \end{pmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xy}} \begin{pmatrix} -p_{z1} \\ -p_{z2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\begin{pmatrix} p_{z1} \\ p_{z2} \end{pmatrix} \xrightarrow{i} \begin{pmatrix} -p_{z2} \\ -p_{z1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

Basis 3: kartesische Koordinaten (x, y) ohne C-Atome

Abbildung		Matrix
$\begin{pmatrix} x_3 \\ y_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ x_5 \\ y_5 \\ x_6 \\ y_6 \end{pmatrix} \xrightarrow{C_{2,z}} \begin{pmatrix} -x_3 \\ -y_3 \\ -x_4 \\ -y_4 \\ -x_5 \\ -y_5 \\ -x_6 \\ -y_6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	

Behält man seine Basis bei, so ist eine mathematische Verknüpfung mehrerer Symmetrioperationen mittels Matrixmultiplikation möglich. Die aus der Multiplikation resultierende Matrix repräsentiert dann die Symmetrioperation, die sich durch Hintereinanderausführung der angesprochenen Operationen ergibt. In der Basis 2 gilt beispielsweise:

$$\sigma_{xy} \otimes C_{2,z} = i \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Es wird deutlich, daß es das Ziel unserer Bemühungen sein muß, die Matrixdarstellungen für die Operationen zu vereinfachen und zu systematisieren. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht darin, daß man durch Linearkombination der alten eine neue Basis bildet und dabei so geschickt vorgeht, daß die Matrizen in der neuen Basis Blockdiagonalform annehmen. Darunter versteht man z.B. die folgende Form:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die ursprünglich 6-dimensionale Darstellungsmatrix zerfällt in der blockdiagonalen Form in drei kleinere Matrizen mit den Dimensionen eins, drei und zwei. Die drei kleineren Matrizen gehorchen derselben Multiplikationstabelle wie die Gesamtdarstellung, d.h. sie bilden selbst wieder eine Darstellung.

Das allgemeine mathematische Verfahren, mit dem man Matrizen auf Blockdiagonalform bringt, ist die sogenannte Ähnlichkeitstransformation:

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{A}} \underline{\underline{C}}^{-1} \quad /19/$$

$\underline{\underline{A}}$ ist die Darstellung einer Symmetrioperation in der ursprünglichen Basis. $\underline{\underline{C}}$ ist eine Koeffizientenmatrix, $\underline{\underline{C}}^{-1}$ ihr Inverses und $\underline{\underline{B}}$ ist die Darstellung in der neuen Basis. Die Darstellungsmatrizen für Symmetrioperationen können dann in niedrigerdimensionale Darstellungen zerlegt werden, wenn sich die Darstellungsmatrizen für alle Symmetrieelemente der betrachteten Punktgruppe durch die gleiche Matrix $\underline{\underline{C}}$ in gleicher Weise blockdiagonal-

sieren lassen. Solange sich eine Darstellung durch Ähnlichkeitstransformationen in Darstellungen kleinerer Dimension zerlegen läßt, nennt man sie eine *reduzible Darstellung* (Γ). Eine Darstellung, die sich nicht weiter zerlegen läßt, heißt *irreduzible Darstellung* (Γ_i). Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe sind begrenzt. Der Name Ähnlichkeitstransformation kommt daher, daß $\underline{\underline{A}}$ und $\underline{\underline{B}}$ dieselbe mathematische Operation darstellen, nur bezüglich unterschiedlicher Basen. Ein wichtiger Aspekt der Ähnlichkeitstransformation ist die Erhaltung der *Spur*, d.h. die Summe der Diagonalelemente ändert sich nicht. Zur detaillierten Vorgehensweise bei der Ähnlichkeitstransformation siehe [2].

d) Charaktertafeln

Um die Symmetrieoperationen und irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe zu systematisieren, werden sie in einer sogenannten *Charaktertafel* dargestellt. Die Bestandteile einer Charaktertafel sollen anhand des Beispiels der Punktgruppe C_{3v} (z.B. NH_3) diskutiert werden:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Basis
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x,y) (R_x,R_y)$

Die Kopfzeile bilden die Symmetrieoperationen. Sie sind in sogenannte *Klassen* zusammengefaßt: $2C_3$ bedeutet, daß es zwei 3-zählige Symmetrieoperationen gibt, nämlich C_3 (Drehung um 120°) und $(C_3)^2 = C_3^{-1}$ (Drehung um 240° bzw. -120°) und $3\sigma_v$ steht für σ_v, σ_v' und σ_v'' (Spiegelung an drei verschiedenen vertikalen Spiegelebenen). Die Darstellungsmatrizen derjenigen Symmetrieoperationen, die zur selben Klasse gehören, weisen unabhängig von der Basis die gleiche Spur auf: Die Darstellung von C_3 liefert bezüglich jeder Basis die gleiche Spur wie $(C_3)^2$. Die Spur wird im Rahmen der Gruppentheorie *Charakter* χ genannt. Alle Symmetrieoperationen einer Klasse besitzen bezüglich einer Basis den gleichen Charakter. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen sind für jede Punktgruppe eindeutig und basisunabhängig. Sie werden deshalb in der Charaktertafel angegeben. Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen entspricht der Anzahl der Klassen einer Punktgruppe.

Die Symbole für die irreduziblen Darstellungen finden sich in der linken Spalte der Charaktertafel. A und B stehen für eindimensionale Darstellungen, E für zweidimensionale Darstellungen und T für dreidimensionale Darstellungen. Zur Bedeutung der auftretenden Indizes siehe [3]. Auf der rechten Seite sind wichtige Basen für die einzelnen irreduziblen Darstellungen wiedergegeben. Dies sind die kartesischen Koordinaten in erster und zweiter Ordnung sowie die Rotationen um die Koordinatenachsen. Der Charakter einer Symmetrieoperation enthält nur einen Teil der Information, die die Matrixdarstellung beinhaltet. Trotzdem lassen sich unter der alleinigen Berücksichtigung des Charakters weitgehende Schlüsse ziehen. Für die meisten Anwendungen in der Chemie und Spektroskopie reicht es vollkommen aus, so wie im folgenden Kapitel gezeigt, mit dem Charakter einer Darstellung zu arbeiten.

e) Anwendungen der Charaktertafeln

Eine erste wichtige Anwendung besteht in der Zerlegung der im allgemeinen reduziblen Darstellungen einer Symmetrieoperation in einer vorgegebenen Basis. Grundlage dafür ist ein zentrales Theorem der Gruppentheorie, das sogenannte kleine Orthogonalitätstheorem:

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi^{(l)*}(\mathbf{R}) \chi^{(l')}(\mathbf{R}) = h \delta_{ll'} \quad \delta_{ll'} : \text{Kronecker-Delta} \quad /20/$$

$\chi^{(l)}(\mathbf{R})$ ist der Charakter der Symmetrieoperation \mathbf{R} bezüglich der irreduziblen Darstellung Γ_l . h bezeichnet die Ordnung der Gruppe. Wenn man bedenkt, daß alle Elemente einer Klasse die gleichen Charaktere besitzen, vereinfacht sich /20/ zu:

$$\sum_c g(c) \chi^{(l)*}(c) \chi^{(l')}(c) = h \delta_{ll'} \quad /21/$$

$g(c)$: Anzahl der Elemente pro Klasse c

Die reduzible Darstellung Γ läßt sich durch Blockdiagonalisierung in irreduzible Darstellungen Γ_l mit der Häufigkeit a_l zerlegen.

$$\Gamma = \sum_l a_l \Gamma_l \quad /22/$$

Unser Ziel ist es, die sogenannten *Reduktionskoeffizienten* a_l zu finden, ohne die Blockdiagonalisierung explizit durchzuführen. Da die Blockdiagonalisierung eine Ähnlichkeitstransformation ist, bei der sich der Charakter der Darstellung nicht ändert, muß die Summe der Charaktere der einzelnen Blöcke dem Charakter der reduziblen Darstellung entsprechen:

$$\chi(\mathbf{R}) = \sum_l a_l \chi^{(l)}(\mathbf{R}) \quad /23/$$

Multipliziert man beide Seiten mit $\chi^{(l)*}(\mathbf{R})$ und summiert über alle Symmetrieoperationen der Gruppe, so erhält man:

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi^{(l)*}(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_l \chi^{(l)*}(\mathbf{R}) \chi^{(l)}(\mathbf{R}) a_l \quad /24/$$

Vergleicht man dies mit dem Orthogonalitätstheorem /20/, folgt daraus:

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi^{(l)*}(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = \sum_l h \delta_{ll'} a_l = h a_l \quad /25/$$

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} \chi^{(l)*}(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad /26/$$

Wenn man wieder die Klasseneinteilung der Symmetrieoperationen berücksichtigt, wird aus /26/:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi^{(l)*}(c) \chi(c) \quad /27/$$

Zur Veranschaulichung sei ein Beispiel angeführt.

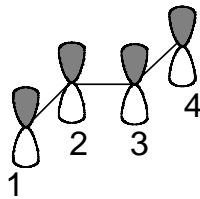


Abb.5 p_z-AO's von Butadien

Basis sind die vier p_z-Atomorbitale des E-Butadiens (C_{2h}). Zunächst werden die reduziblen Darstellungen für jede Symmetrieoperation aufgestellt.

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(i) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_h) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Als nächstes werden die Charaktere, d.h. die Spur der reduziblen Darstellung bestimmt.

R	E	C ₂	σ _h	i
χ(R)	4	0	-4	0

Wendet man nun Gleichung /13/ auf jede irreduzible Darstellung an, so erhält man:

$$a(A_g) = 1/4(4*1+0*1-4*1+0*1) = 0$$

$$a(A_u) = 1/4(4*1+0*1-4*(-1)+0*(-1)) = 2$$

$$a(B_g) = 1/4(4*1+0*(-1)-4*(-1)+0*1) = 2$$

$$a(B_u) = 1/4(4*1+0*(-1)-4*1+0*(-1)) = 0$$

Dies bedeutet, daß sich die reduzible Darstellung folgendermaßen zerlegen läßt:

$$\Gamma = 2A_u + 2B_g \quad /28/$$

Dies bedeutet wiederum, daß von den vier π-MO's, die sich als Linearkombinationen der vier p_z-AO's ergeben, zwei nach A_u-Symmetrie und zwei nach B_g-Symmetrie transformieren.

Als zweiter wichtiger Punkt läßt sich aus der Charaktertafel herleiten, welche irreduzible Darstellung durch das Produkt mehrerer Basen aufgespannt wird. f_i^(l) sei Bestandteil einer Basis für die irreduzible Darstellung Γ_l und f_i^(l') Bestandteil einer Basis für Γ_{l'}. Die Transfor-

mation dieser Basisbestandteile durch die Symmetrieoperation R läßt sich dann wie folgt beschreiben:

$$R f_i^{(l)} = \sum_j f_j^{(l)} D_{ji}(R) \quad /29a/ \qquad R f_i^{(l')} = \sum_{j'} f_{j'}^{(l')} D_{j'i'}(R) \quad /29b/$$

$D_{ji}(R)$ und $D_{j'i'}(R)$ sind die Matrixelemente einer Spalte der Matrixdarstellung von R für die betreffenden irreduziblen Darstellungen. Für die Transformation des Produktes gilt dann:

$$R(f_i^{(l)} f_i^{(l')}) = \sum_j \sum_{j'} f_j^{(l)} f_{j'}^{(l')} D_{ji}^{(l)}(R) D_{j'i'}^{(l')}(R) \quad /30/$$

Auf der rechten Seite steht eine Linearkombination von Produkten $f_j^{(l)} f_{j'}^{(l')}$. Diese Produkte bilden eine Basis für eine reduzierbare Darstellung in der Punktgruppe, die sich wiederum in irreduzible Darstellungen zerlegen läßt. Die Charaktere dieser reduzierbaren Darstellung lassen sich sehr schnell mit Hilfe der Charaktertafel ermitteln: Für die Diagonalelemente der Matrixdarstellung $D_{ji}^{(l)}(R) D_{j'i'}^{(l')}(R)$ in der Produktbasis gilt $j=i$ und $j'=i'$. Daher ergibt sich der Charakter dieser Darstellung zu:

$$\chi(R) = \sum_i \sum_{i'} D_{ii}^{(l)}(R) D_{i'i'}^{(l')}(R) = \left\{ \sum_i D_{ii}^{(l)}(R) \right\} \left\{ \sum_{i'} D_{i'i'}^{(l')}(R) \right\} = \chi^{(l)}(R) \chi^{(l')}(R) \quad /31/$$

Das bedeutet, daß man die Charaktere der Produktdarstellung einfach dadurch erhält, daß man das Produkt der Charaktere der Darstellungen für die ursprünglichen Basen bildet.

Dies soll am Beispiel der C_{3v} -Punktgruppe gezeigt werden: Man weiß, daß die Basis z die irreduzible Darstellung A_1 und die Basis (x,y) die irreduzible Darstellung E aufspannt. Gesucht ist nun die Darstellung, die die Produkt-basis (xz, yz) aufspannt. Dies geschieht, indem man die Charaktere von A_1 und E spaltenweise multipliziert:

A_1	1	1	1
E	2	-1	0
$A_1 \otimes E$	2	-1	0

Das Ergebnis ist eine Darstellung, die im vorliegenden Fall irreduzibel ist ($A_1 \otimes E = E$). Die Produktbasis (xz, yz) spannt die irreduzible Darstellung E auf. Eine derartige Verknüpfung zwischen zwei irreduziblen Darstellungen, die durch x symbolisiert wird nennt man *direktes Produkt*.

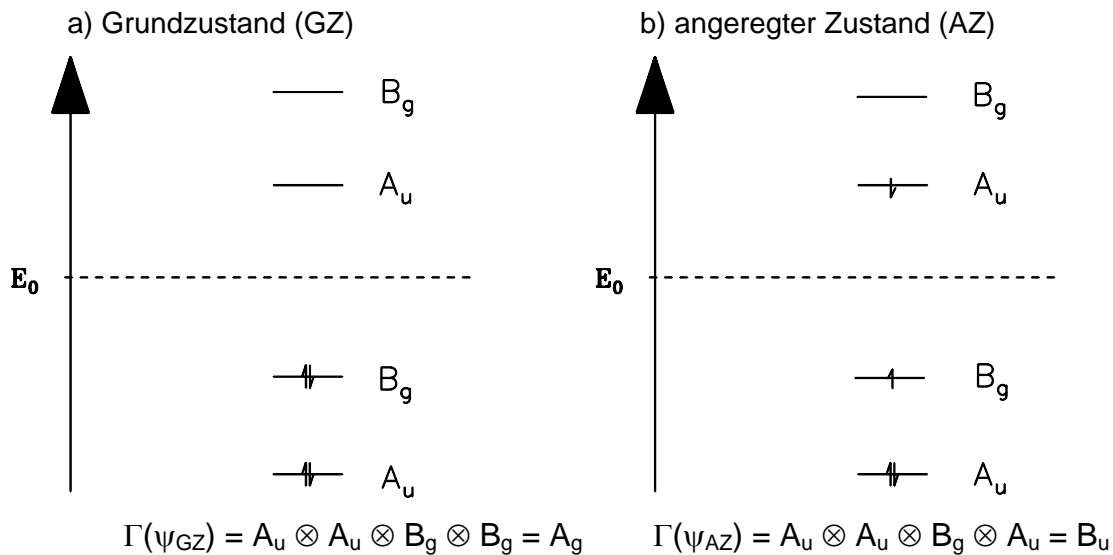


Abb.6 Anwendung des direkten Produkts auf ein MO-Schema (Beispiel Butadien)

Das direkte Produkt ermöglicht es festzustellen, ob bestimmte Integrale - und nicht zuletzt solche, die für die Spektroskopie wichtig sind - aus Symmetriegründen verschwinden oder nicht. Die in diesem Zusammenhang wesentliche Aussage lässt sich aus der Gruppentheorie [2] herleiten: Ein Integral $\int f^{(l)} f^{(l')} f^{(l'')} \dots f^{(l^{(n)})} d\tau$ über einen symmetrischen Integrationsbereich verschwindet notwendigerweise, wenn die reduzible Darstellung des Integranden die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe nicht enthält. Die reduzible Darstellung ergibt sich aus dem direkten Produkt der Darstellungen für die Einzelfunktionen. Veranschaulichen lässt sich dieser Satz anhand des folgenden Beispiels: Die Funktion f (Abb.7) spannt die irreduzible Darstellung A' der Punktgruppe C_s auf. Die Funktion ist symmetrisch bezüglich der Ersetzung von x durch $(-x)$: $f(x) = f(-x)$. Die Funktion g , die in Bezug auf dieses Ersetzen antisymmetrisch ist ($g(-x) = -g(x)$), spannt innerhalb der Punktgruppe C_s die irreduzible Darstellung A'' auf. Integriert man von a bis $-a$, so wird das Integral von g gleich Null, während das von f einen endlichen Wert annimmt. Ähnliches gilt für die möglichen Produktfunktionen gf , gg , ff , fgg , ffg , fff , ggg , usw. Das Integral einer Produktfunktion verschwindet notwendigerweise, wenn diese antisymmetrisch bezüglich der Ersetzung von x durch $(-x)$ ist, es verschwindet nicht notwendigerweise, wenn die Produktfunktion symmetrisch ist.

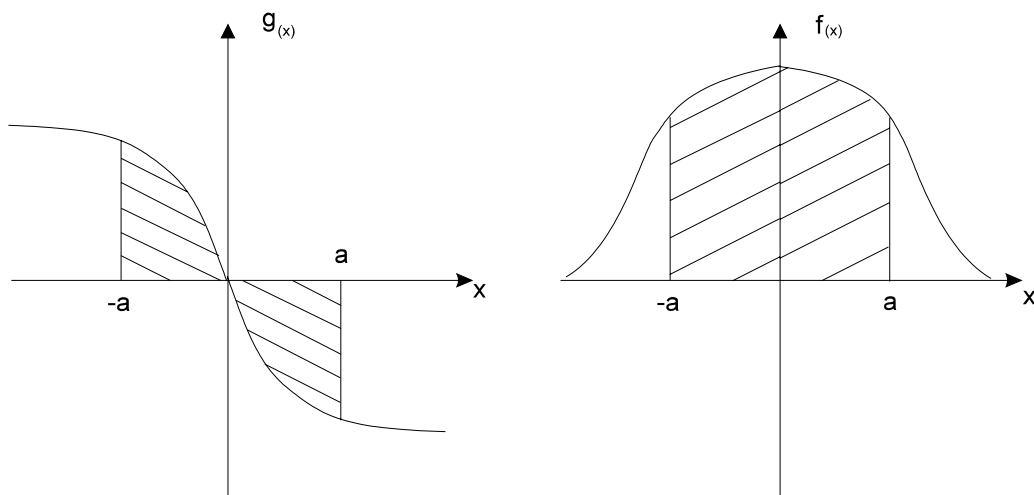


Abb.7 Integrale ungerader und gerader Funktionen

Die Charaktere aller Symmetrieoperationen der Punktgruppe C_s in der Darstellung A' sind gleich eins. Die Darstellung wird deshalb *totalsymmetrische Darstellung* genannt. Jede Punktgruppe enthält eine solche totalsymmetrische Darstellung, die konventionell in der Charaktertafel in die erste Reihe geschrieben wird. Das vorgestellte einfache Beispiel läßt sich auf alle Punktgruppen übertragen, indem man sagt, daß ein Integral dann nicht verschwindet, wenn die Integrandenproduktfunktion symmetrisch bezüglich jeder Symmetrieoperation der Punktgruppe ist ($\chi=1$). D.h., diese Produktfunktion spannt die totalsymmetrische irreduzible Darstellung auf oder sie spannt eine reduzible Darstellung auf, die die totalsymmetrische irreduzible Darstellung mindestens einmal enthält. Die Darstellung der Produktfunktion erhält man aus dem direkten Produkt der irreduziblen Darstellungen der Einzelfunktionen. Als physikalischer Hintergrund dieses Zusammenhangs läßt sich anführen, daß physikalische Eigenschaften eines Körpers, die durch ein solches Integral repräsentiert werden, unabhängig von der Orientierung des Körpers sind. Z.B. dürfen sich die physikalischen Eigenschaften des Ammoniakmoleküls nicht ändern, wenn man es um 120° bzw. 240° um seine C_3 -Achse dreht.

IV. Theoretische Grundbegriffe der Elektronenspektroskopie

a) Elektronische Zustände eines Moleküls

Jedes molekulare System wird in der Quantenmechanik durch eine Wellenfunktion $\psi'(r,t,s)$, die von den Ortskoordinaten und den Spinkoordinaten der Kerne und Elektronen sowie von der Zeit t abhängt, vollständig beschrieben. Um Informationen über Elektronenstruktur, Molekülgeometrie, Energiezustände und Ladungsverteilungen von Molekülen zu erhalten, ist es nötig, diese Wellenfunktion zu bestimmen. Die grundlegende Beziehung für die Lösung dieses Problems stellt die zeitabhängige Schrödingergleichung dar:

$$\mathbf{H}\psi' = i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} \quad /32/$$

\mathbf{H} ist der Hamiltonoperator für die Energie eines quantenmechanischen Systems. Die elektronischen Zustände eines Moleküls sind stationär. Daher ist der Hamiltonoperator für ein solches System nicht explizit von der Zeit abhängig. Die Wellenfunktion läßt sich unter dieser Voraussetzung in einen orts- und einen zeitabhängigen Teil separieren:

$$\psi'(r,s,t) = \psi(r,s)T(t) \quad \text{mit } T(t) = \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right] \quad /33/$$

Dadurch geht die Schrödingergleichung in ihre zeitunabhängige Form über:

$$\mathbf{H}\psi(r,s) = E\psi(r,s) \quad /34/$$

E stellt die Energie des Zustands dar, der durch $\psi(r,s)$ beschrieben wird. Der Hamiltonoperator für ein Mehrteilchensystem aus N Atomkernen und n Elektronen setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Kerne und der Elektronen, sowie aus der potentiellen Energie der Kern-Elektron-Anziehung, der Kern-Kern-Abstoßung und der Elektron-Elektron-Abstoßung:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = & -\frac{1}{2}\hbar^2 \sum_K \frac{\Delta_K}{M_K} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \sum_K \sum_i e^2 \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \\ & \sum_{K < L} \sum e^2 \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad /35/$$

Die Masse der Atomkerne ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der Elektronen. Folglich ist die Bewegung der Kerne deutlich langsamer als die der Elektronen. Deshalb können die Elektronen der Kernbewegung praktisch instantan folgen, wodurch bei jeder Kernanordnung die Anordnung der Elektronen stationär ist. Sie bewegen sich in einem durch die Struktur des Kerngerüsts festgelegten Potential. Diese Annahmen liegen der *Born-Oppenheimer-Näherung (BON)* zugrunde, in der die Kernbewegung von der Elektronenbewegung abgetrennt wird und der Teil der Gesamtenergie des Systems, der auf die Impulse der Kerne zurückzuführen ist, herausgenommen wird.

$$\mathbf{H}^{\text{BON}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_K \sum_i e^2 \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{K < L} \sum V_{KL} \quad /36/$$

Der letzte Term, die Kern-Kern-Abstoßung der als ruhend betrachteten Kerne, ist eine Konstante und kann bei der Lösung der Schrödingergleichung unberücksichtigt bleiben. Es

ist somit möglich, einen Hamiltonoperator für die Elektronenenergie zu definieren:

$$\mathbf{H}^{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_K \sum_i e^2 \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad /37/$$

Die Schrödingergleichung vereinfacht sich damit zu:

$$\mathbf{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}(1,2,\dots,n) = E_{\text{el}} \psi_{\text{el}} \quad /38/$$

ψ_{el} ist die elektronische Wellenfunktion und E_{el} die zugehörige Energie. Die Gesamtenergie des molekularen Systems ergibt sich als Summe aus elektronischer Energie und Kern-Kern-Abstoßung:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + \sum_{K < L} \sum V_{KL} \quad /39/$$

Eine analytische Lösung von /38/ für das vorliegende Mehrteilchenproblem ist nicht möglich. Daher müssen Näherungsansätze verwendet werden. Eine sehr drastische Näherung, wie sie z.B. dem Hückel-Verfahren zu Grunde liegt, besteht in der Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Abstoßung. Dadurch ist es möglich, das Mehrelektronenproblem in n Einelektronenprobleme zu separieren. Es ergeben sich n Eigenwertprobleme der Form:

$$\mathbf{h}(i) \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad /40/$$

Der Hamiltonoperator setzt sich additiv aus den Einelektronenoperatoren $\mathbf{h}(i)$ zusammen. Die Gesamtwellenfunktion ist ein Produkt der als Molekülorbitale (MO's) bezeichneten Einelektronenfunktionen ψ_i . Der zum Operator \mathbf{H}_{el} gehörende Energieerwartungswert E_{el} ergibt sich als Summe der Orbitalenergien ε_i . Summiert oder multipliziert wird immer nur über die besetzten Orbitale.

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}(i) \quad /41/$$

$$\psi_{\text{el}}(1,2,\dots,n) = \psi_1(1) * \psi_2(2) * \dots * \psi_n(n) \quad /42/$$

$$E_{\text{el}} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad /43/$$

Die Einelektronenfunktionen ψ_i werden in der Regel als Linearkombinationen von Atomorbitalen angesetzt.

$$\psi_i = \sum_j c_j \phi_j \quad /44/$$

Die optimalen Koeffizienten lassen sich mit Hilfe des Variationsprinzips [3] finden.

Bei der Aufstellung der Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einelektronenfunktionen ist das Pauli-Prinzip zu beachten. Dieses fordert, daß die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen sein muß. Dazu müssen wir zunächst die Einelektronenwellenfunktion in einen orts- und einen spinabhängigen Teil trennen:

$$\psi_i(r, \sigma) = \psi_i^0 \Sigma(\sigma) \quad /45/$$

Für die Spinfunktion $\Sigma(\sigma)$ lassen sich wiederum Eigenwertgleichungen aufstellen mit dem

Spinoperator S_z und dem Quadrat des Gesamtspins S^2 :

$$S_z \Sigma(\sigma) = m_s \Sigma(\sigma) \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad /46a/$$

$$S^2 \Sigma(\sigma) = s(s+1) \Sigma(\sigma) \quad s = \frac{1}{2} \quad /46b/$$

Die Eigenfunktionen zum Eigenwert $+1/2$ bezeichnet man als $\alpha(\sigma)$, die zu $-1/2$ als $\beta(\sigma)$. Der Ortsanteil einer Einelektronenwellenfunktion kann daher ohne Verletzung des Pauli-Prinzips mit zwei unterschiedlichen Spinfunktionen kombiniert werden. Man sagt: Ein MO kann zwei Elektronen aufnehmen, wobei man dann unter MO nur den Ortsanteil der Einelektronenfunktion versteht.

$$\psi(1) = \psi^0(1) \alpha(1) \quad /47a/$$

$$\psi(2) = \psi^0(2) \beta(2) \quad /47b/$$

Die Gesamtwellenfunktion für ein solches Zweielektronensystem lautet nach Berücksichtigung der Antisymmetrievorgabe:

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \psi^0(1) \alpha(1) \psi^0(2) \beta(2) - \psi^0(2) \alpha(2) \psi^0(1) \beta(1) \\ &= \psi^0(1) \overline{\psi^0(2)} - \psi^0(2) \overline{\psi^0(1)} \end{aligned} \quad /48/$$

Allgemein wird bei Mehrelektronensystemen dieses antisymmetrisierte Produkt durch eine Slaterdeterminante ausgedrückt:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \overline{\psi_1(1)} & \psi_2(1) & \overline{\psi_2(1)} & \dots & \psi_{n/2}(1) & \overline{\psi_{n/2}(1)} \\ \psi_1(2) & \overline{\psi_1(2)} & \psi_2(2) & \overline{\psi_2(2)} & \dots & \psi_{n/2}(2) & \overline{\psi_{n/2}(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_1(n) & \overline{\psi_1(n)} & \psi_2(n) & \overline{\psi_2(n)} & \dots & \psi_{n/2}(n) & \overline{\psi_{n/2}(n)} \end{vmatrix} \quad /49/$$

Hat man die Einelektronenfunktionen und die zugehörigen Einelektronenenergien ermittelt, so läßt sich durch sukzessives Auffüllen der tiefstliegenden Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen die Elektronenkonfiguration des Moleküls bestimmen. Trägt man die Einelektronenenergien und Besetzungen der Orbitale gegen steigende Energie auf, so erhält man ein MO-Energieniveau-Diagramm. Als Beispiel wird hier das MO-Diagramm des Cyclodecapentaens gezeigt:

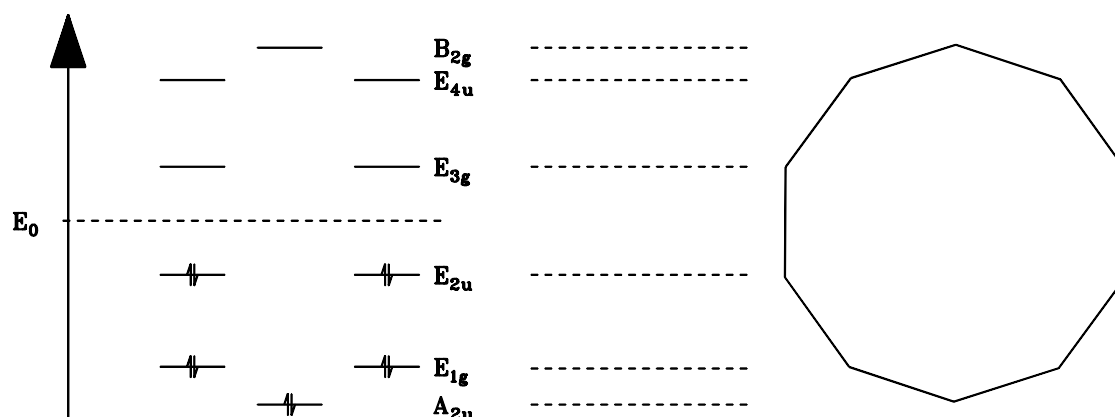


Abb.8 MO-Schema des Cyclodecapentaen

Dargestellt sind nur die π -MO's, die sich durch Linearkombination der p_z -AO's der Kohlenstoffatome ermitteln lassen. Rechts von dem Energieniveau des MO's ist jeweils die irreduzible Darstellung angegeben, zu der das MO gehört.

b) Elektronische Übergänge

Ein elektronischer Übergang läßt sich in Bezugnahme auf ein MO-Diagramm dadurch beschreiben, daß ein Elektron aus einem besetzten Orbital in ein unbesetztes Orbital angeregt wird. Die Anregungsenergie $\Delta E = h\nu$, die ein Photon zur Anregung dieses Übergangs besitzen muß, läßt sich allerdings nicht unmittelbar aus dem MO-Energienivaudagramm ableiten. Man kann in der Regel nicht sagen, daß die Energiedifferenz $\Delta \epsilon$ zwischen den beiden am Elektronenübergang beteiligten MO's der Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden stationären Gesamtzuständen entspricht. Die Abweichungen sind besonders deutlich, wenn das MO-Diagramm zu Anregungen führt, die in dieser Näherung entartet sind. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß wichtige Energiebeiträge durch die näherungsweise Beschreibung des molekularen Systems mit Eielektronenfunktionen nicht berücksichtigt wurden. Eine verbesserte Berücksichtigung dieser Energiebeiträge ist mit einem Verfahren möglich, das *Konfigurationswechselwirkung* genannt wird. Dabei wird der angeregte Zustand durch eine Mischung unterschiedlicher Einteilchenanregungen beschrieben. Es können nur Zustände gleicher Symmetrie wechselwirken. Die Wechselwirkung ist um so größer, je näher die Zustände energetisch zueinander liegen. Sind die Einteilchenanregungen entartet, so lassen sich die Zustände mit der Konfigurationswechselwirkung 1.Ordnung ermitteln, deren Wirkungsweise schematisch in Abb.9 dargestellt ist. Entartete Einteilchenanregungen erhält man z.B. bei Aromaten, die nur geradzahlige Ringe enthalten, wenn man von MO-Diagrammen ausgeht, die mit Näherungsverfahren wie etwa dem Hückelverfahren berechnet wurden. Solche MO-Diagramme haben die Eigenschaft, daß sie spiegelsymmetrisch zu einer Linie (in Abb.9 gestrichelt) sind, die den Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Orbital halbiert. Dadurch treten jeweils paarweise ein unbesetztes und ein besetztes Orbital in gleichem Abstand von dieser Linie auf.

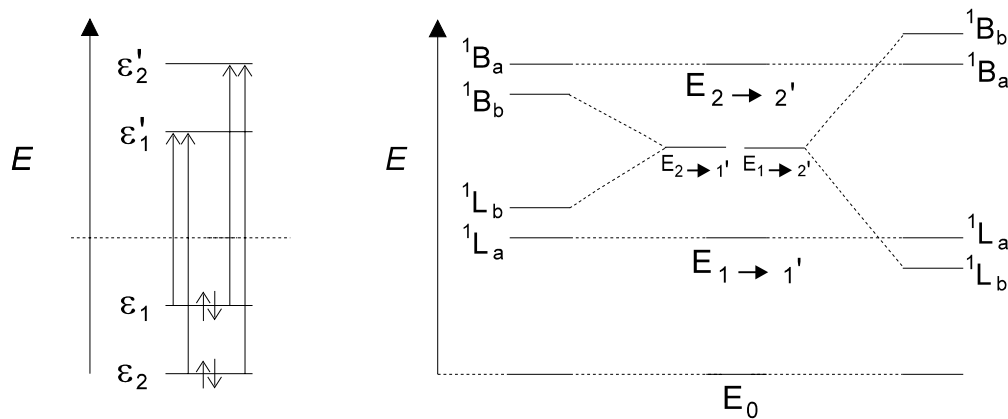


Abb.9 Konfigurationswechselwirkung (nach [5])

Das hat zur Folge, daß die Einteilchenanregungen $1 \rightarrow 2'$ und $2 \rightarrow 1'$ gleiche Energie und gleiche Symmetrie aufweisen. Durch die Konfigurationswechselwirkung 1. Ordnung kommt es zu einer Aufspaltung der beiden resultierenden Zustände. Der höherenergetische der beiden Zustände wird in der Nomenklatur nach Platt [7] als 1B_b , der tieferenergetische als 1L_b bezeichnet. Das Ausmaß der Wechselwirkung hängt ab von der Struktur des Aromaten. Es kann unter Umständen so groß sein, daß der 1L_b energetisch niedriger liegt als der 1L_a , der vom HOMO-LUMO-Übergang herrührt.

c) Das Übergangsmoment

Bisher haben wir Methoden zur theoretischen Ermittlung von Übergangsenergien vorgestellt. Unser nächstes Ziel muß es sein, die Intensität von elektronischen Übergängen mit molekularen Eigenschaften in Verbindung zu bringen. Wir wollen also auf die Informationen hinaus, die in $\epsilon(\nu)$ (Kap. II b) versteckt sind.

Im molekularen Bild wird die Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischer Strahlung mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung behandelt. Die zeitabhängige Störung resultiert aus dem sich periodisch ändernden elektromagnetischen Wechselfeld der Strahlung, die mit den beiden an dem Übergang beteiligten stationären elektronischen Zuständen in Wechselwirkung tritt. Das Ergebnis dieser Störungsrechnung ist eine Übergangswahrscheinlichkeit von dem einen in den anderen Zustand. Für den Übergang von Zustand 1 in Zustand 2 ergibt sich folgende Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\int \psi_2 \mathbf{H}'(t) \psi_1 d\tau \right)^2 \overline{\rho(\nu_{12})} \quad (\text{Fermi's Goldene Regel}) \quad /50/$$

ψ_1 und ψ_2 sind die Gesamtwellenfunktionen der beiden beteiligten Zustände unter Berücksichtigung der Kern- und Elektronenkoordinaten. Die Funktion $\overline{\rho(\nu_{12})}$ beschreibt die Dichte der Zustände pro Frequenzeinheit im Bereich des Endzustands 2. \mathbf{H}' ist der Störoperator, der die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feldvektor des Lichts und der Ladungsverteilung des Moleküls beschreibt. Diese Wechselwirkung läßt sich in guter Näherung durch eine Dipol-Wechselwirkung beschreiben:

$$\mathbf{H}'(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) \quad /51/$$

$\boldsymbol{\mu}$ ist der elektrische Dipolmomentoperator. Der Operator ist folgendermaßen definiert:

$$\boldsymbol{\mu} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I \mathbf{Z}_I \mathbf{R}_I \quad /52/$$

Es kann nur die Komponente von μ mit dem elektrischen Feld wechselwirken, die parallel zum Feldvektor \mathbf{E} ist. Für isotrope Proben, bei denen die Richtung von μ statistisch verteilt ist, ist es daher möglich, den Cosinus des Winkels, der in dem Skalarprodukt von /51/ versteckt ist, durch $\sqrt{\frac{1}{3}}$ zu ersetzen. Damit läßt sich Gleichung /50/ umschreiben zu:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{E^2}{3\hbar^2} \left(\int \psi_2 \hat{\mu} \psi_1 d\tau \right)^2 \bar{\rho}(\nu_{12}) \quad /53/$$

Setzt man E^2 in Beziehung zur mittleren Energie eines klassischen elektromagnetischen Feldes und kombiniert dies mit der Frequenzzustandsdichte, erhält man folgendes Ergebnis:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \left(\int \psi_2 \hat{\mu} \psi_1 d\tau \right)^2 \rho(\nu) \quad /54/$$

$\rho(\nu)$ ist die Strahlungsdichte, die sich nach der Planckschen Formel berechnen läßt:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left(\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1 \right)^{-1} \quad /55/$$

Die hier angedeutete halbklassische Herleitung des Übergangsdipolmoments aus Fermis Goldener Regel findet sich vollständig in [2]. Eine fundierte quantenmechanische Ableitung liefert [6].

Die Größe $\underline{M}_{12} = \int \psi_2 \hat{\mu} \psi_1 d\tau$ wird als Übergangsmoment bezeichnet und kann anschaulich als oszillierendes elektrisches Dipolmoment während des Übergangs angesehen werden. \underline{M}_{12} beschreibt das Ausmaß der Ladungsumverteilung im Molekül unter dem Einfluß des äußeren Wechselfeldes. Je größer die Änderung der Ladungsverteilung ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen dem molekularen System und dem Feld und desto stärker ist die Absorption von Licht. Da die Intensität eines Übergangs proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit ist, ist sie auch proportional zum Quadrat des Übergangsmoments und damit zu einer Größe, die allein von molekularen Eigenschaften abhängt. Das Übergangsmomentquadrat läßt sich wiederum mit der dimensionslosen Oszillatorstärke in Beziehung setzen:

$$f = \frac{4\pi m_e \nu_{12}}{3e^2 \hbar} |\underline{M}_{12}|^2 \quad /56/$$

Die Oszillatorstärke stellt damit das Bindeglied dar zwischen makroskopisch meßbarer und mikroskopisch berechenbarer Intensität, die auf diesem Wege vergleichbar werden.

d) Auswahlregeln

Aus dem Übergangsmoment lassen sich die sogenannten *Auswahlregeln* ableiten. Man bezeichnet einen Übergang als verboten, wenn f und damit \underline{M} verschwindet. Ist $f \neq 0$, so ist der Übergang erlaubt. Das strengste Verbot unter den in Frage kommenden Verboten ist das Spinverbot: Das Übergangsmoment verschwindet, wenn die beiden beteiligten Zustände unterschiedlichen Spin aufweisen, wie z.B. bei Singulett-Triplett-Übergängen. Ein Übergang bei gleichzeitiger Spinumkehr eines Elektronenspins ist folglich verboten. Dieses Verbot wird teilweise aufgehoben, wenn das Molekül schwere Atome enthält, die eine starke Spin-Bahn-Kopplung herbeiführen.

Eine ebenfalls strenge Auswahlregel ist die Symmetrieauswahlregel. Das Übergangsmoment verschwindet, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen für ψ_1 , μ_α mit $\alpha = x, y, z$ und ψ_2 nicht die totalsymmetrische Darstellung enthält (vgl. Kap. III e). Diese

Auswahlregel wird in Kap.IV f) noch eingehender besprochen. Die Laporte-Auswahlregel bei Molekülen mit Inversionszentrum ist ein Spezialfall der Symmetrieauswahlregel. Sie sagt aus, daß der Übergang nur zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität erlaubt ist, d.h. zwischen einem Zustand, der gerade bezüglich Inversion ist, und einem Zustand, der ungerade bezüglich Inversion ist. Das Symmetrieverbot läßt sich teilweise durch Schwingungen aufheben, die die Symmetrie des Moleküls erniedrigen.

Eine dritte nicht sehr strenge Auswahlregel ist die Überlappungsauswahlregel. Das Übergangsmoment wird sehr klein, wenn das Überlappungsintegral $\int \xi_1 \xi_2 d\tau$ der beiden den Übergang bestimmenden Molekülorbitale verschwindet. Das ist z.B. bei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Fall, bei denen die betreffenden MO's senkrecht aufeinander stehen. Das Überlappungsverbot ist nicht sehr streng, weil die Überlappung wegen des nicht lokalen Charakters der MO's nie vollständig verschwindet.

e) Die Form von elektronischen Banden

Häufig weisen die Banden im UV-Spektrum eine Schwingungsfeinstruktur auf. Diese Feinstruktur ist in Lösung, aufgrund fluktuierender Wechselwirkungen die die Banden verbreitern, häufig nicht gut aufgelöst. Allerdings erhält man in wechselwirkungsarmen Medien, wie z.B. Molekülen in der Gasphase, sehr gut aufgelöste Banden, so daß man teilweise sogar eine Rotationsfeinstruktur innerhalb der Schwingungsfeinstruktur erkennt. Das Zustandekommen der Schwingungsfeinstruktur läßt sich mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erklären. Das FC-Prinzip sagt aus daß die Atomkerne infolge ihrer, gegenüber den Elektronen, wesentlich schwereren Masse ihre relative Position während des Übergangs beibehalten. Die Neuorientierung der Kerne erfolgt, entsprechend der veränderten Elektronenkonfiguration, erst nach dem elektronischen Übergang nicht währenddessen. Da sich gleichzeitig die Gleichgewichtsatomabstände von Grundzustand und angeregtem Zustand in der Regel unterscheiden, kommt es gemeinsam mit der elektronischen Anregung zu einer Schwingungsanregung.

Den Übergang von einem bestimmten Vibrationsniveau des Ausgangszustands zu einem bestimmten Vibrationsniveau des Endzustands bezeichnet man als *vibronischen Übergang*. Da sich die Kern-Kern-Abstände während der Anregung nicht ändern, spricht man von einem vertikalen Übergang. Ausgangspunkt ist meist der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes, da bei Raumtemperatur höhere Schwingungszustände nur von Schwingungen mit $\tilde{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$ merklich besetzt sind. Da das Quadrat der Schwingungswellenfunktion an der Stelle $r = r_{\text{Gl}}$ den größten Wert annimmt, ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Übergang von dieser Kerngeometrie ausgeht, am größten. Der Endzustand, der mit der größten Wahrscheinlichkeit erreicht wird, ist derjenige, bei dem das Quadrat der Schwingungswellenfunktion bei der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands den größten Wert annimmt. Im Beispielfall der Abb.10a ist dies der Schwingungszustand mit $n=4$. Dieser Übergang weist innerhalb der Bande die stärkste Intensität auf. Da die Wahrscheinlichkeit der Übergänge in die zu diesem Zustand benachbarten Schwingungszustände abnimmt, resultiert im Spektrum eine Schwingungsstruktur mit der in Abb.10b dargestellten Intensitätsverteilung. Die energetischen Abstände zwischen den vibronischen Übergängen nehmen mit zunehmender Schwingungsquantenzahl aufgrund der Anharmonizität des Potentials ab. Vibronische Banden gehören zu einer *Schwingungsprogression*, wenn sie von Übergängen aus dem gleichen Vibrationsniveau des Ausgangszustands in unterschiedliche Vibrationsniveaus einer Schwingung des Endzustands herrühren.

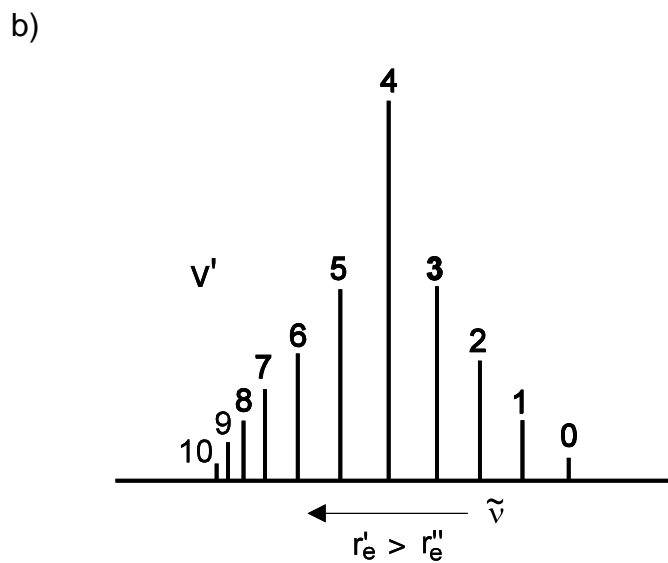
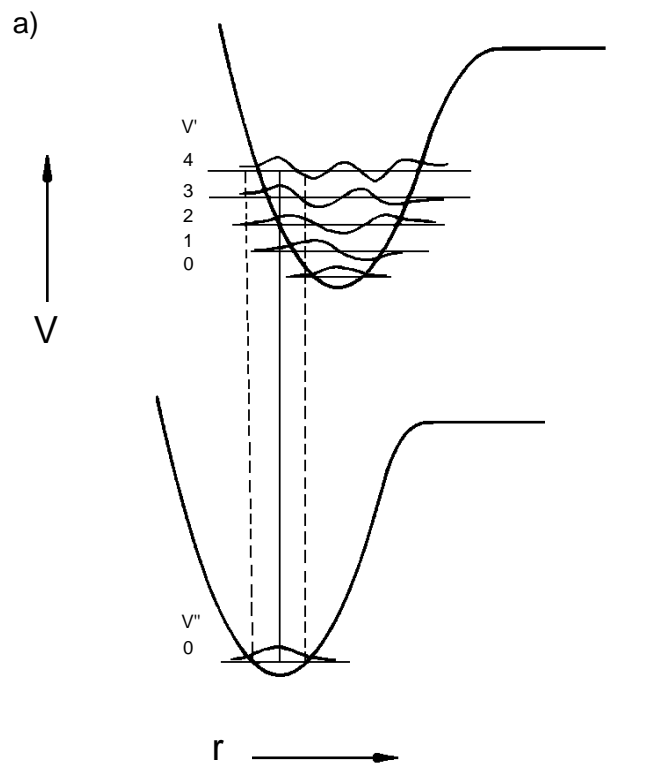


Abb.10 Franck-Condon-Prinzip (nach [4])

Die Intensitätsverteilung in der Schwingungsprogression läßt sich auch quantenmechanisch ableiten. Ausgangspunkt ist dabei das Übergangsmoment \mathbf{M} . Aus Gleichung /52/ ergibt sich:

$$\mathbf{M}_{12} = \int \psi_2 \left(-e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_l Z_l \mathbf{R}_l \right) \psi_1 d\tau \quad /57/$$

Die Wellenfunktion läßt sich als Produkt einer Kernwellenfunktion ψ_v und einer Elektronenwellenfunktion ψ_e schreiben:

$$\Psi = \psi_v^* \psi_e \quad /58/$$

v: Schwingungsquantenzahl

$$\mathbf{M}_{12} = \int \psi_{2v'} \psi_{2e} \left(-e \sum_i r_i + e \sum_i Z_i R_i \right) \psi_{1v} \psi_{1e} d\tau \quad /59/$$

$$= \int \psi_{2v'} \left\{ \int \psi_{2e} (-e \sum_i r_i) \psi_{1e} d\tau_e \right\} \psi_{1v} d\tau_N + \int \psi_{2v'} (e \sum_i Z_i R_i) \psi_{1v} d\tau_N \int \psi_{2e} \psi_{1e} d\tau \quad /60/$$

Der zweite Term läßt sich aufgrund der BON als Produkt schreiben. Er fällt weg, da elektronische Wellenfunktion zu zwei unterschiedlichen Eigenwerten orthogonal zueinander sind und ihr Überlappintegral gleich Null wird. Wenn man annimmt, daß das elektronische

Übergangsmoment $\mathbf{M}_{el} = \int \psi_{2e} \left(-e \sum_i r_i \right) \psi_{1e} d\tau$ von der Kerngeometrie unabhängig ist, ergibt sich:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{el} \int \psi_{2v'} \psi_{1v} d\tau \quad /61/$$

Das Integral $\int \psi_{2v'} \psi_{1v} d\tau$ ist ein Maß dafür, wie stark sich die zwei Schwingungsfunktionen überlappen. Das Quadrat von $\int \psi_{2v'} \psi_{1v} d\tau$ ist der *Franck-Condon-Faktor*. Er entspricht dem prozentualen Anteil der Intensität des betreffenden vibronischen Übergangs an der Gesamtintensität des elektronischen Übergangs. Die Summe der Franck-Condon-Faktoren über alle v' ist Eins.

Die Schwingungsfeinstruktur, die in Abhängigkeit von der Umgebung des Moleküls und vom Spektrometer einmal besser und einmal schlechter aufgelöst wird, ist einer der Faktoren, die zur Verbreiterung einer elektronischen Bande beitragen. Die einzelnen vibronischen Übergänge sind jedoch selbst bei höchster Auflösung keine scharfen Linien bei einer exakt definierten Frequenz, sondern weisen immer eine endliche Linienbreite auf. Dies hat verschiedene Ursachen, die unter dem Oberbegriff *Linienverbreiterungsmechanismen* bekannt sind. Als erstes ist die Verbreiterung einer Bande durch Rotationsübergänge zu nennen, die zusammen mit vibronischen Übergängen angeregt werden und in den seltensten Fällen aufgelöst werden können. In Lösung und besonders in Feststoffen sind die Rotationen durch die Umgebung gehindert, so daß nur angedeutete Rotation in einem sehr beschränkten Winkel möglich ist. Diesen Rest einer Rotationsbewegung, der oszillierend in die beiden Drehrichtungen stattfindet, nennt man *Libration*. Diese Librationen tragen auch zur Linienverbreiterung bei. Als weiteres gibt es die *Lebensdauererweiterung*. Sie basiert auf der aus der Heisenbergschen Unschärferelation folgenden Tatsache, daß jeder Zustand mit endlicher Lebensdauer eine Energieunschärfe aufweist. Die Lebensdauer eines angeregten Zustands ist endlich, weil es verschiedene Mechanismen gibt, die unter Energieabgabe eine Rückkehr in den Grundzustand ermöglichen und somit das Besetzungsverhältnis der Zustände, das der Boltzmann-Gleichgewichtsverteilung entspricht, wiederherstellen. Die beiden wichtigsten Mechanismen bei der Rückkehr in den Grundzustand sind die Desaktivierung durch Stöße der Moleküle untereinander, mit Lösungsmittelmolekülen oder Gefäßwänden, sowie die Desaktivierung durch spontane Emission von Strahlung (siehe Kap. IV g). Der erste Mechanismus wird bei Gasen auch Druckverbreiterung genannt, da die Anzahl der Stöße der Moleküle untereinander pro Zeiteinheit stark vom Druck abhängt. Die Kinetik der Depopulierung des angeregten Zustands läßt sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben:

$$-dN_2/dt = kN_2 \quad \text{mit } k = 1/\tau \quad /62/$$

τ ist die Lebensdauer des angeregten Zustands. Berücksichtigt man nur Stoßdesaktivierung und Aktivierung durch spontane Emission, so gilt:

$$1/\tau = 1/\tau_{\text{Stoß}} + 1/\tau_{\text{sp.Em.}} \quad /63/$$

Durch geeignete experimentelle Methoden (Lamp-Dip-Spektroskopie) ist es möglich alle Mechanismen, bis auf die von der spontanen Emission herührende Verbreiterung, auszuschalten. Die verbleibende Linienbreite heißt dann natürliche Linienbreite und die verbleibende Lebensdauer des angeregten Zustands heißt natürliche Lebensdauer:

$$1/\tau_{\text{natürlich}} = 1/\tau_{\text{sp.Em.}} = k_{\text{sp.Em.}} = A_{21} \quad /64/$$

A_{21} ist der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission. Es ist proportional zum Quadrat des Übergangsmoments:

$$A_{21} = \frac{32\pi^3 \nu^3}{(4\pi \epsilon_0) 3hc^3} |\mathbf{M}_{12}|^2 \quad /65/$$

Die Heisenbergsche Unschärferelation lautet für das vorliegende Problem:

$$\tau_{\text{sp.Em.}} \Delta E \geq \hbar \quad /66/$$

$$\Delta \nu \geq (2\pi \tau_{\text{sp.Em.}})^{-1} \quad /67/$$

Einsetzen von /65/ in /67/ liefert:

$$\Delta \nu \geq \frac{32\pi^3 \nu_{12}^3}{(4\pi \epsilon_0) 3hc^3} |\mathbf{M}_{12}|^2 \quad /68/$$

Man sieht, daß die natürliche Linienbreite von elektronischen Übergängen im hochenergetischen Bereich deutlich anwächst ($\sim \nu^3$) und linear mit der Intensität des Übergangs ($\sim |\mathbf{M}|^2$) zunimmt. Die Linienverbreiterung durch spontane Emission und durch Stöße sind Beispiele für *homogene* Linienverbreiterung, da für jedes Molekül die Energieunschärfe in gleicher Weise gilt. Homogen verbreiterte Linien haben Lorentz-Form. Die Form der Bande wird beschrieben durch:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\text{max}} \frac{1}{1 + (a\Delta\nu)^2} \quad /69/$$

Eine weitere wichtige Form der Linienverbreiterung ist die auf dem Doppler-Effekt beruhende Doppler-Verbreiterung. Der Doppler-Effekt läßt sich für elektromagnetische Wellen wie folgt erklären. Die Frequenz, die von einer Lichtquelle ausgesendet wird, unterscheidet sich von der, die ein Molekül empfängt das sich relativ dazu bewegt. Der Frequenzunterschied hängt ab von der Relativgeschwindigkeit von Lichtquelle und Molekül. Dies gilt für die Absorption. Bei der Emission ist der Effekt analog, nur ist hier die Relativgeschwindigkeit zwischen Molekül und Detektor maßgebend. Da die Molekülgeschwindigkeiten wesentlich kleiner sind als die Lichtgeschwindigkeit, gilt für Absorptions- und Emissionsprozesse folgende Näherungsformel:

$$\nu_E = \nu_S(1 + v/c) \quad /70/$$

	Absorption	Emission
E: Empfänger	Molekül	Detektor
S: Sender	Lichtquelle	Molekül

Die Relativgeschwindigkeit v ist positiv, wenn sich Sender und Empfänger aufeinander zubewegen. Anschaulich bedeutet dies für einen Absorptionsprozeß, daß man für ein Molekül, das sich auf die Quelle zubewegt, die Frequenz des von der Quelle ausgesendeten Lichts gegenüber der Resonanzfrequenz für ein ruhendes Molekül herabsetzen muß, um Resonanz zu erzeugen. Bei der Emission registriert der Detektor für ein emittierendes Molekül, das sich auf ihn zubewegt, eine größere Frequenz als bei einem relativ zum Detektor ruhenden Molekül. Die Geschwindigkeit eines Molekülensembles ist Maxwell-Boltzmann-verteilt. Dies führt zu einer Bandenform mit einem Gauss-Profil. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ einer Doppler-verbreiterten Bande ergibt sich aus der Halbwertsbreite der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\Delta\nu = \frac{v}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad /71/$$

k: Boltzmann-Konstante

m: Masse des Moleküls

Da sich hier die Moleküle nicht alle in der gleichen Weise verhalten (sie haben unterschiedliche Geschwindigkeiten), handelt es sich bei der Doppler-Verbreiterung um eine *inhomogene* Linienverbreiterung.

Ein letzter Linienverbreiterungsmechanismus, der hier vorgestellt werden soll, ist die Lösungsmittelverbreiterung. Sie beruht darauf, daß die Lösungsumgebung durch Wechselwirkung mit dem Molekül dessen Übergangsenergie beeinflusst und daß diese Umgebung nicht für jedes Molekül exakt gleich gestaltet, sondern einer räumlichen und zeitlichen Fluktuation unterworfen ist. Dadurch entsteht ein Band von Übergangsenergien, was einen zusätzlichen Beitrag zur Linienverbreiterung liefert.

f) Polarisationspektroskopie

Das Übergangsmoment ist eine vektorielle Größe, die sich in drei Komponenten entlang den Achsen eines molekülfesten kartesischen Koordinatensystems zerlegen läßt.

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \int \psi_2 \boldsymbol{\mu} \psi_1 d\tau \\ &= \int \psi_2 (\hat{\mu}_x \mathbf{e}_x + \hat{\mu}_y \mathbf{e}_y + \hat{\mu}_z \mathbf{e}_z) \psi_1 d\tau \\ &= \mathbf{e}_x \int \psi_2 \hat{\mu}_x \psi_1 d\tau + \mathbf{e}_y \int \psi_2 \hat{\mu}_y \psi_1 d\tau + \mathbf{e}_z \int \psi_2 \hat{\mu}_z \psi_1 d\tau \\ &= \mathbf{e}_x M_x + \mathbf{e}_y M_y + \mathbf{e}_z M_z \end{aligned} \quad /72a/$$

$$\mathbf{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad /72b/$$

\mathbf{e}_α mit $\alpha = x, y, z$ sind Einheitsvektoren entlang der Koordinatenachsen. Für jede dieser Komponenten läßt sich überprüfen, ob der Übergang in dieser Richtung symmetrieverboten ist oder nicht. Dies geschieht mit dem in Kap. III e) vorgestellten Verfahren. Bei Molekülen mit Symmetrieelementen wie Spiegelebenen oder Drehachsen sind die Übergangsmomente in der Regel entlang dieser Achsen oder innerhalb dieser Ebenen ausgerichtet. Liegt die Übergangsmomentrichtung entlang der z-Achse, dann spricht man von einem z-polarsierten

Übergang und es gilt $M_x = M_y = 0$; $M_z \neq 0$. Die π - π^* -Übergänge von planaren Aromaten sind immer in der Molekülebene polarisiert. Liegen innerhalb dieser Ebene Symmetrieachsen, so sind die Übergänge entlang dieser Achsen polarisiert. Nun stellt sich die Frage, wie man experimentell die Richtung von Übergangsmomenten ermittelt. Dazu rufen wir uns Gleichung /51/ in Erinnerung:

$$|\mathbf{H}'(t)| = |\boldsymbol{\mu}| |\mathbf{E}| \cos(\alpha)$$

Daraus folgt, daß die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feldvektor und Übergangsdipolmoment und damit die Intensität des Übergangs maximal wird wenn sie die gleiche Richtung aufweisen. Keine Wechselwirkung und keine Intensität ist zu beobachten, wenn sie senkrecht aufeinander stehen. Das Ziel unseres Polarisationsexperiments muß also darin liegen, die Richtung des elektrischen Feldvektors zum einen und die Richtung des Übergangsmoments der Moleküle zum anderen im Laborkoordinatensystem festzulegen und den Winkel zwischen den beiden Richtungen vom Experimentator steuerbar zu machen. Die Richtung des E-Feldes läßt sich relativ einfach festlegen, indem das unpolarisierte Licht der Lampe durch einen Polarisationsfilter linear polarisiert wird. Der elektrische Feldvektor schwingt dann in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, in der sogenannten Polarisationssebene.

Um die Übergangsmomente möglichst aller Moleküle in der gleichen Richtung zu fixieren gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann man Messungen an Einkristallen der festen Probe durchführen, in denen die Moleküle eine durch die Gitterstruktur festgelegte einheitliche Orientierung haben. Moleküle mit Dipolmoment kann man durch ein statisches äußeres Feld einheitlich anordnen (Elektrodichroismus). Schließlich besteht die Möglichkeit, die zu untersuchenden Moleküle in Medien mit einer Vorzugsrichtung einzubringen, wie z.B. in Flüssigkristalle oder gestreckte Polymerfolien. Diese Methode wird in dem vorliegenden Versuch angewendet bei dem die Moleküle in eine gestreckte Polyethylenfolie diffundieren und sich dort mit ihrer Längsachse bevorzugt parallel zur Streckrichtung anordnen. Ist die Anordnung der Moleküle in der Folie bekannt und sind die Übergänge entlang der Symmetrieachsen des Moleküls polarisiert, so lassen sich durch zwei vergleichende Messungen, bei denen die Polarisationsrichtung des Lichtes einmal parallel und einmal senkrecht zur Streckrichtung der PE-Folie steht, die Übergangsmomentrichtungen für die im Spektrum auftretenden elektronischen Banden bestimmen. Bei Banden mit Schwingungsfeinstruktur ist zu beachten, daß bei allen vibronischen Übergängen einer elektronischen Bande, außer der für den 0-0-Übergang, eine Überlagerung eines elektronischen Übergangs mit einem Schwingungsübergang stattfindet. Wenn die Schwingung nicht die totalsymmetrische irreduzible Darstellung aufspannt, dann ändert sich die Richtung des Übergangsmoments gegenüber der des reinen elektronischen Übergangs.

g) Einstein-Modell der Wechselwirkung von Licht mit Materie

Einstein hat phänomenologisch drei Prozesse untersucht, die bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen auftreten. Zunächst kann das Molekül M durch Absorption eines Photons aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand übergehen. Dieser Prozeß heißt *stimulierte Absorption*. Mit der gleichen Wahrscheinlichkeit kann dieses Photon einen Übergang eines angeregten Moleküls M^* in den Grundzustand unter Emission eines Photons gleicher Energie induzieren. Dieser Vorgang heißt *stimulierte Emission*. Schließlich tritt noch ein Prozeß namens *spontane Emission* auf, bei dem das angeregte Molekül unabhängig von der Einwirkung äußerer Strahlung ein Photon emittiert. Die Übergangsraten für diese drei Prozesse ergeben sich nach Einstein wie folgt:

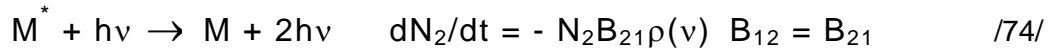
(1) stimulierte Absorption



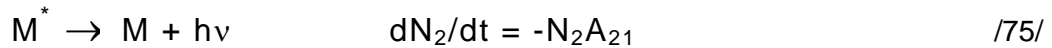
1: Grundzustand

2: angeregter Zustand

(2) stimulierte Emission



(3) spontane Emission



Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt:

$$W = \frac{dN/dt}{N} \quad /76/$$

Daraus folgt für die stimulierte Absorption:

$$W_{12} = B_{12} \rho(\nu) \quad /77/$$

Vergleicht man dies mit /54/ so erhält man für den Einsteinkoeffizienten der stimulierten Absorption:

$$B_{12} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} |\mathbf{M}_{12}|^2 = B_{21} \quad /78/$$

Nun gilt es noch eine Ausdruck für A_{21} , den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission zu finden. Wir gehen von der Überlegung aus, daß bei Anwesenheit elektromagnetischer Strahlung alle drei Prozesse nebeneinander ablaufen und die Besetzungszahlen der Zustände eine Gleichgewichtseinstellung erreichen. Dann gilt:

$$dN_2/dt = (N_1 - N_2) B_{12} \rho(\nu) - N_2 A_{21} = 0 \quad /79/$$

Im Gleichgewicht gilt die Boltzmannverteilung:

$$N_2/N_1 = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right] \quad /80/$$

(Entartungsgrad in Zustand 1 und 2 sind gleich)

Setzt man dies und /55/ für $\rho(\nu)$ in /79/ ein, so erhält man:

$$A_{21} = 8\pi h \left(\frac{\nu_{12}}{c}\right)^3 B_{21} \quad /81/$$

Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission mit der dritten Potenz der Übergangsfrequenz steigt. Das ist einer der Gründe warum Röntgenlaser so schwer zu konstruieren sind. Höher angeregte Zustände tendieren eher zu einer spontanen und damit zufallsverteilten Emission als zu einer stimulierten Emission, die zur Erzeugung von Laserstrahlung nötig ist.

V. Literatur

- [1] P.W. Atkins
Physikalische Chemie
VCH, Weinheim 1988.
- [2] P.W. Atkins
Molecular Quantum Mechanics
Oxford University Press, Oxford 1990.
- [3] F. Engelke
Aufbau der Moleküle
B.G. Teubner, Stuttgart 1985.
- [4] J.M. Hollas
Modern Spectroscopy
Wiley & Sons, Chichester 1987.
- [5] M. Klessinger, J. Michl
Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle
VCH, Weinheim 1989.
- [6] J. Avery
The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons
McGraw-Hill, London 1972.
- [7] J.R. Platt
J. Chem. Phys. 17, 484 (1949).
- [8] E. Heilbronner, H. Bock
Das HMO-Modell und seine Anwendungen, Band 1: Grundlagen und Handhabung
VCH, Weinheim 1968.
- [9] I. Hargittai, M. Hargittai
Symmetry through the Eyes of a Chemist
VCH, Weinheim 1986.
- [10] D. Wald
Gruppentheorie für Chemiker
VCH, Weinheim 1985.