

Buchempfehlung:

Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Erschienen im Thieme-Verlag.

1 Intro

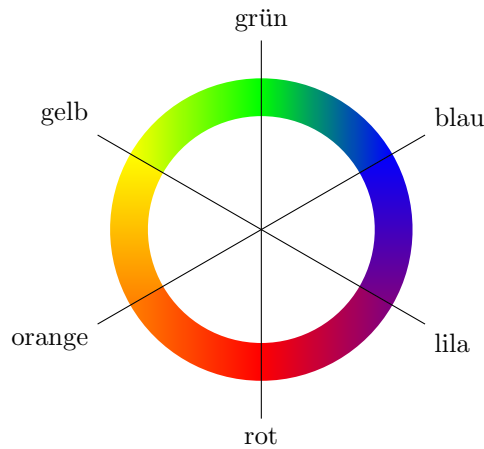
1.1 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung

1.1.1 Spektrum

γ -Strahlung	bis 0,01 nm
X-Strahlung	0,01 nm . . . 10 nm
Vakuum-UV	10 nm . . . 200 nm
UV	10 nm . . . 380 nm
sichtbar	380 nm . . . 780 nm
nahes IR	1000 nm . . . 4000 nm
mittleres IR	4000 nm bis 400 cm^{-1}
fernes IR	400 cm^{-1} . . . 4000 cm^{-1}
Terahertz	FIR bis Mikrowellen
Mikrowelle	1 mm
Radiowellen	UKW, KW, MW, LW

1.1.2 Sichtbarer Bereich

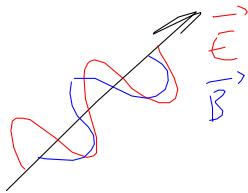
infrarot	⋮
rot	700 nm
orange	600 nm
gelb	570 nm
grün	530 nm
blau	470 nm
violett	420 nm
ultraviolett	⋮



1.1.3 Allgemeines

Im γ - und Röntgenbereich werden Moleküle durch die Strahlung zerstört, im UV und sichtbaren Bereich werden Elektronenübergänge angeregt. IR regt Schwingungen, Mikrowellen Rotationen an. Übergänge im Kern liegen unter Laborbedingungen (Magnetfelder einiger Tesla) im Radiobereich, werden bei stärkeren Magnetfeldern jedoch immer weiter ins Kurzwellige verschoben.

- Elektromagnetische Strahlung hat eine Frequenz, eine Wellenlänge und eine Energie (pro Photon).
- Sie besitzt einen elektrischen und einen magnetischen Feldvektor, deren Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinander stehen und die um 90° phasenverschoben sind. Für ein gegebenes Feld sind unendlich viele Schwingungsebenen denkbar; wird nichts anderes angegeben, so ist mit der Schwingungsebene eines Photons (Polarisationsebene des Lichts) diejenige des elektrischen Feldes gemeint.



- Photonen haben einen Spin von 1. Übergänge sind nur dann möglich, wenn sich die Magnetquantenzahl dabei um ± 1 ändert. Für NMR-Übergänge bedeutet dies, dass die Atomkerne einen Spin von $\pm \frac{1}{2}$ haben müssen, da nur dann das Photon die Differenz von ± 1 liefern kann.
- Die Helizität gibt an, wie die Spins der Photonen orientiert sind.

Polarisierung kann sich auf Strahlung und auf Materie beziehen. Strahlung kann linear polarisiert und circular polarisiert (rechts polarisiert, links polarisiert) sein. Materie kann elektrisch und magnetisch polarisiert sein.

1.2 Kopplung von Strahlung und Materie

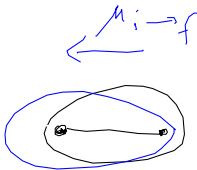
1.2.1 Absorption

1.2.2 Erlaubtheit von Übergängen

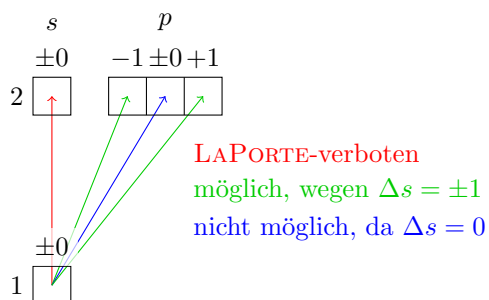
Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von einem initialen Zustand i in einen finalen Zustand f durch einen HAMILTON-Operator \hat{H} ist

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle f | \hat{H} | i \rangle|^2$$

Dabei ist der Operator \hat{H} das Übergangsdipolmoment $\mu_{i \rightarrow f}$ (Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom initialen in den finalen Zustand).



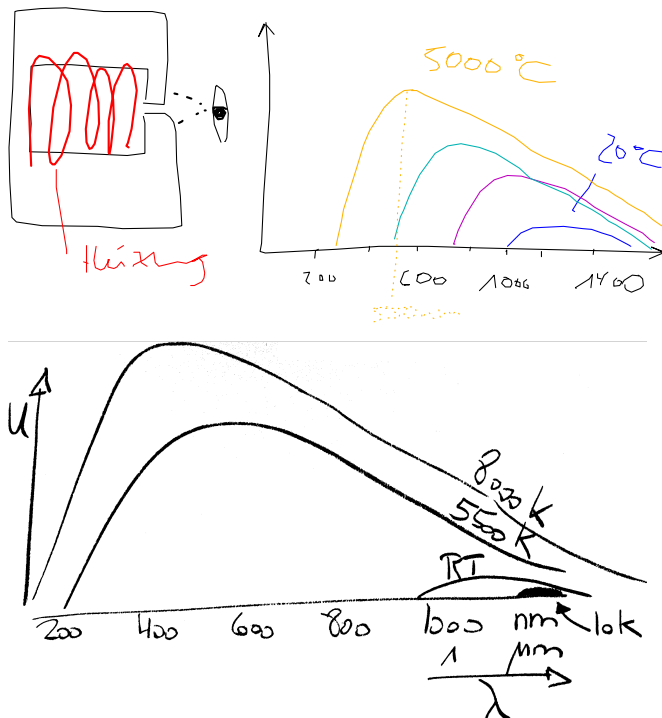
In allen Molekülen mit Parität (das sind Moleküle mit einem Inversionszentrum) ist die LAPORTE-Regel zu beachten. Diese besagt, dass sich bei einem Übergang die Parität ändern muss. Orbitale, die Parität haben, werden als gerade (g) bezeichnet; solche, die keine Parität haben als ungerade (u). Es sind also nur Übergänge $g \rightarrow u$ und $u \rightarrow g$, nicht jedoch $g \rightarrow g$ und $u \rightarrow u$ erlaubt.



Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-04-08
Prof. Dr. Jörg Matysik

1.2.3 Der schwarze Körper

KIRCHHOFF hat 1860 postuliert, dass die Fähigkeit eines Körpers, Strahlung aufzunehmen, gleich der ist, Strahlung abzugeben – im thermischen Gleichgewicht ist die Emissivität gleich der Absorptivität. Dies lässt sich mikroskopisch so vorstellen, dass es unendlich viele Quantenzustände gibt. Dieses Kontinuum erlaubt die Absorption und Emission von Photonen aller Frequenzen.



STEFAN und BOLTZMANN stellten 1879 einen Zusammenhang zwischen der Temperatur eines schwarzen Körpers und der abgestrahlten Energiemenge fest:

$$E = \sigma \cdot T^4$$

mit der Materialkonstante σ .

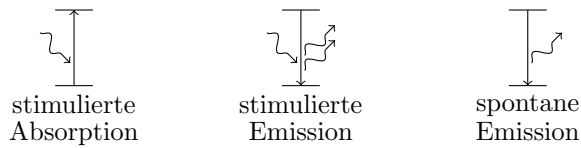
WIEN stellte 1896 den Zusammenhang

$$T \cdot \lambda_{max} = \text{const}$$

für die Abhängigkeit der kürzesten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur auf.

RAYLEIGH und JEANS (1900, 1905) stellten ein Gesetz auf, welches jedoch nur für den langwelligen Bereich eine gute Beschreibung lieferte. Im kurzwelligen Bereich lief die Gleichung auf die Ultraviolett Katastrophe (von EHRENFEST so bezeichnet) hinaus.

EINSTEIN stellte 1916/1917 ein Modell auf, das Absorption, stimulierte Emission und spontane Emission beschreibt.



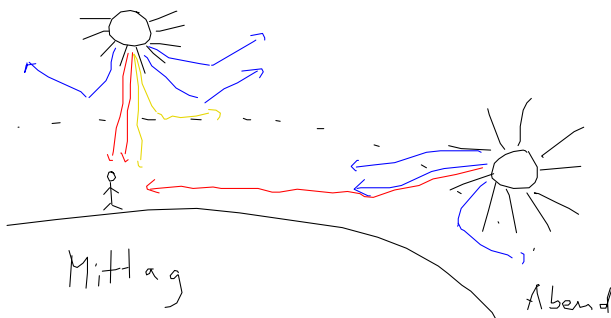
Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission gleich der Wahrscheinlichkeit für die Absorption. Die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission unterscheidet sich von dieser. Im kurzwelligen Bereich dominiert spontane Emission, im langwelligen stimulierte Emission.

1.2.4 Streuung

Zwei Arten von Streuung wurden einerseits von RAYLEIGH (1871) und andererseits von MIE (1908) beschrieben.

Die RAYLEIGH-Streuung gilt streng genommen nur für Gasmoleküle. Es gilt

$$I = I_0 \cdot \text{Geometrieterm} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \text{SNELLIUS} \cdot \text{Größe}$$

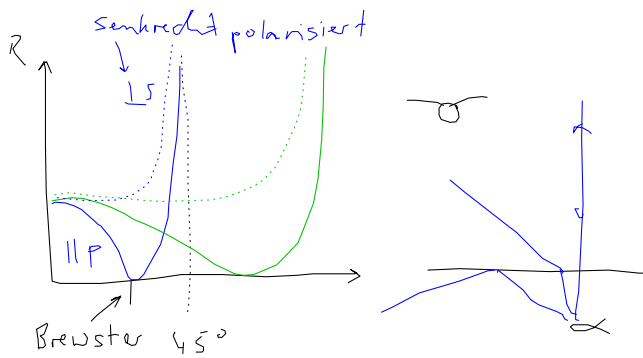
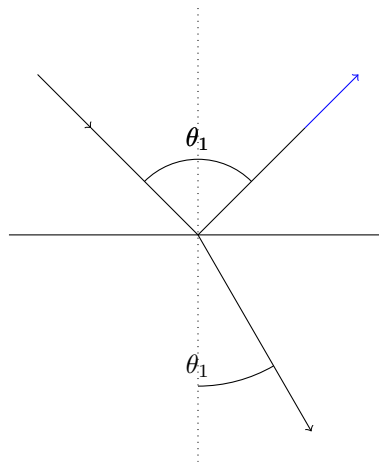


Die MIE-Strahlung wurde als Beschreibung für die Streuung an kolloiden Partikeln (etwa CASSIUSches Purpur in Kirchenfenstern) entwickelt. Allgemein sind große Partikel MIE-Streuer.

Deshalb erscheint der Himmel (Luft ist RAYLEIGH-Streuer) blau, Wolken (Wasserpartikel sind MIE-Streuer) dagegen nahezu weiß. Abends nimmt der Filtereffekt (Absorption) für kürzere Wellenlängen zu, sodass der Sonnenuntergang rot erscheint. Auch Wolken erscheinen unter diesen Bedingungen rot, weil alles andere Licht bereits absorbiert wird.

1.2.5 Brechung (Refraktion) und Reflexion

Das SNELLIUSsche Brechungsgesetz wurde 1621 aufgestellt. Für den Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 zu einem Medium mit dem Brechungsindex n_2 .

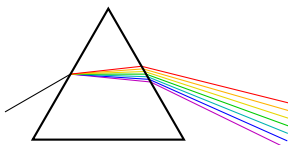


Brechung und Reflexion treten immer gekoppelt auf. Bei den Vorgängen verhalten sich senkrecht und parallel polarisiertes Licht unterschiedlich, sodass an Oberflächen, an denen Brechung und Reflexion auftreten, auch Licht polarisiert werden kann.

Molekülspektroskopie
 Vorlesung
 2014-04-14
 Prof. Dr. Jörg Matysik

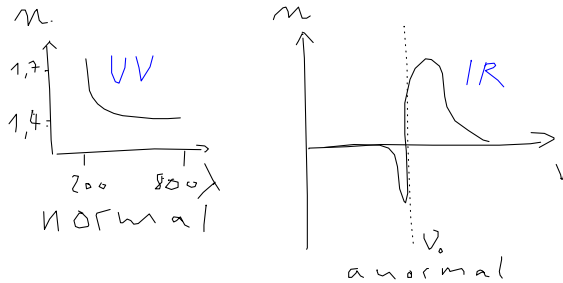
Dispersion

Dispersion steht für die Zerlegung des Spektrums bei der Brechung, da der Brechungsindex $n(\lambda)$ von der Wellenlänge abhängig ist.



Dispersion kann gewollt sein (meist bei spektroskopischen Geräten), kann aber auch ungewollt sein (Brillen). Ist Dispersion ungewollt, so spricht man von chromatischer

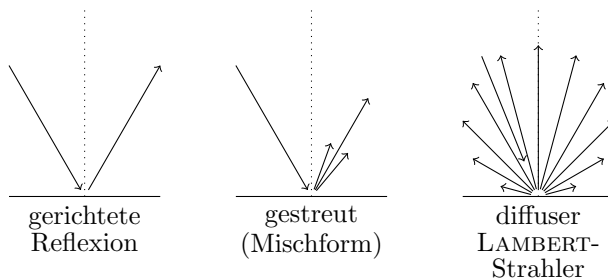
Aberration. Ihr kann durch Verwendung mehrerer Linsen (statt nur einer einzigen) entgegengewirkt. Ein solcher Linsensatz (ein Achromat) führt jedoch zu verminderter Transmission und damit zum Verlust von Lichtstärke.



Im Zusammenhang mit Gläsern kommt es (im Sichtbaren in der Regel nur) zur normalen Dispersion, im Infraroten tritt dagegen häufiger anormale Dispersion auf. Die physikalischen Grundlagen sind dieselben, lediglich der betrachtete Wellenlängenbereich ist verschieden.

Arten der Reflexion

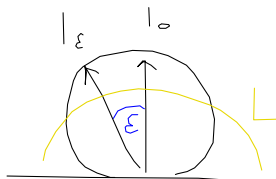
Neben der gerichteten Reflexion, die am Spiegel nahezu ideal auftritt, gibt es auch diffuse Reflexion, wie sie am Papier oder Schnee zu beobachten ist. Zwischen beiden Idealfällen gibt es ein Kontinuum, in dem man von gestreuter Reflexion (MIE-Streuung) spricht.



Diffuse Reflexion kann im idealen Fall durch das LAMBERTSche Cosinus-Gesetz beschrieben werden:

$$I_\varepsilon = I_0 \cdot \cos \varepsilon$$

$$L = \text{const.}$$



Dass die Leuchtdichte L in alle Richtungen konstant ist, bedeutet, dass das Objekt

von allen Seiten gleich hell erscheint. Diese Eigenschaft folgt daraus, dass einerseits die betrachtete Fläche größer wird, andererseits aber die Richtungsabhängigkeit der Lichtstärke I_ε diesen Effekt genau kompensiert.

1.2.6 Beugung (Diffraktion)

Bei der Beugung zeigt sich der Wellencharakter des Lichts. Erste Ansätze für den Wellencharakter lieferten GRIMALDI (Italien) und HUYGENS (Niederlande), sie konnten sich jedoch nicht gegen die NEWTONsche Korpuskeltheorie durchsetzen. Erst mit dem Doppelspaltexperiment von YOUNG (1832) konnte der Wellencharakter eindeutig gezeigt werden. Grund für die späte Entdeckung war, dass die Beugung nur dann auftritt, wenn die Spaltbreiten und -entfernungen in der Dimension der Lichtwellenlänge sind.

Sind Partikel, mit denen Licht interagiert wesentlich größer als die Lichtwellenlänge, so liefern Reflexion und Brechung eine akkurate Beschreibung. Sind sie ähnlich groß, treten Beugung und MIE-Streuung auf. Sind die Partikel kleiner, kommt es zur RAYLEIGH-Streuung.

1.3 Linienform und -weite

Die bekanntesten Linienformen sind die GAUSS- und die LORENTZ-Peaks (1915).

1.3.1 Lorentz-Peaks

Die LORENTZ-Form ist die natürliche Form einer Linie. Sie tritt beim natürlichen Zerfall der Population eines angeregten Zustandes (elektronische Übergänge, aber auch radioaktiver Zerfall) in einen Grundzustand auf. Hier entsteht eine Exponentialfunktion für die Abhängigkeit der Population von der Zeit. Wird diese Abhängigkeit von der Zeit- in die Frequenzdomäne FOURIER-transformiert, ergibt sich ein LORENTZ-Signal.

Peakweite und Lebenszeit des angeregten Zustandes sind dabei aneinander gekoppelt. Das folgt aus der HEISENBERGschen Unschärfe, da die Kurzlebigkeit des angeregten Zustandes zu einer gewissen Unschärfe seiner Energie führt.

Es gilt

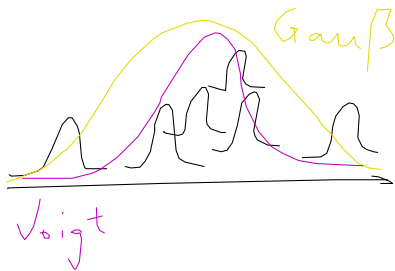
$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi \cdot \tau}$$

mit der Lebenszeit τ und der Peakweite $\Delta\nu$ des LORENTZ-Peaks.

1.3.2 Gauß-Peaks

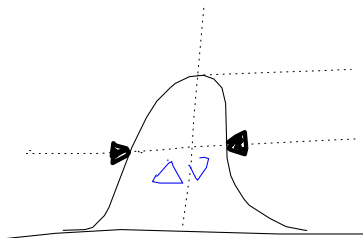
Die GAUSS-Form tritt auf, wenn sich viele LORENTZ-Peaks statistisch überlagern. Ein klassisches Beispiel ist der DOPPLER-Effekt, der beispielsweise bei hohen Temperaturen in der Gasphase auftritt. Einige Teilchen bewegen sich zum Detektor, andere von ihm weg. Dadurch überlagern sich viele LORENTZ-Peaks, die aufgrund des DOPPLER-Effekts bei verschiedenen Mittelwerten der Wellenlänge auftreten.

Eine Zwischenform ist die VOIGT-Kurve.



1.3.3 Linienweite

Die Linienweite (in Hz) wird in der Regel als Peakbreite auf halber Peakhöhe (*full width at half height*, FWHH) angegeben.



Diskussion der Abbildungen

In der zweiten Abbildung (Blatt vom 07.04.2014) sind aus dem Sonnenspektrum alle Wellenlängen ab 200 nm (SCHUMANN-RUNGE-Absorption von O_2) abgeschnitten. Außerdem tritt eine bis in Sichtbare reichende Absorption durch O_3 auf. Weiter ins Sichtbare hinein ragt der Effekt der RAYLEIGH-Streuung.

Bei 760 nm tritt eine Absorption (verbotener magnetischer O_2 -Übergang, Spinumkehr von Triplett- zu Singulett- O_2).

Hauptsächlich im nahen Infrarot (aber teilweise auch im Sichtbaren) befinden sich Obertöne der Schwingungsübergänge (direkte Übergänge in höhere Schwingungsniveaus) von CO_2 und H_2O .

Demzufolge hat H_2O selbst eine Farbe. RAYLEIGH-Streuung spielt für den Farbein-

druck von H_2O nur eine untergeordnete Rolle.

1.4 Symmetrie

(Wird im Rahmen der Vorlesung nur angewandt und nicht gelehrt, da aus dem 3. Semester ausreichend Vorwissen vorhanden ist.)

2 Elektronenabsorptionsspektren

2.1 Praxis

2.1.1 Aufbau eines Spektrometers

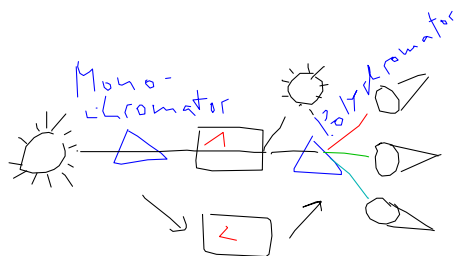
Ein einfaches Spektrometer besteht mindestens aus einem Detektor und einer Probe (PLANCK-Kurve).

Wird eine externe Lichtquelle hinzugefügt, so wird nicht mehr nur die Eigenemission der Probe beobachtet, sondern die Probe in Remission (Einstrahlungsrichtung aus Richtung des Detektors) beziehungsweise in Transmission (Einstrahlungsrichtung dem Detektor entgegen).

Die meisten Detektoren können die einfallende Strahlung nicht nach der Wellenlänge unterscheiden. Es wird deshalb für Spektroskopie ein dispersives Element benötigt. Dieses sollte nach Möglichkeit zwischen Probe und Lichtquelle (und nicht nach der Probe) eingebaut werden, um thermische Zerstörung zu vermeiden.

Ein Vorteil eines dispersiven Elements hinter der Probe ist die Möglichkeit, Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen mittels eines Diodenarrays gleichzeitig zu messen.

Zweikanalspektrometer sind hilfreich, da sie es ermöglichen, die Eigenemission der Probe und Verunreinigungen in der Probe, die nicht gemessen werden sollen, dynamisch zu korrigieren.



2.1.2 Lambert-Beer-Gesetz

LAMBERT stellte 1760 ein Gesetz auf, das von einer konstanten Absorptionsrate für die eingestrahlenen Photonen ausgeht.

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha \cdot I$$

Integration dieses Gesetzes liefert

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha \cdot d}$$

mit der Schichtdicke d .

BEER stellte 1852 auf den dekadischen Logarithmus um und schlüsselte α in eine Stoffkonstante ε und die Konzentration des Stoffes c auf:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

Außerdem definierte er die Extinktion E

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d = \frac{I_0}{I}$$

Der Extinktionskoeffizient hat in der Regel die Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und ist auf eine bestimmte Wellenlänge bezogen (häufig das Extinktionsmaximum).

Molekülspektroskopie

Vorlesung

2014-04-14

Prof. Dr. Jörg Matysik

2.1.3 Farbstofftheorie

Otto Nikolaus WITT fasste 1876 die Farbstofftheorie der damaligen Zeit in einem Buch zusammen. Obwohl die meisten der damals verwendeten Begriffe heute anders bezeichnet könnten, sind sie immer noch gebräuchlich.

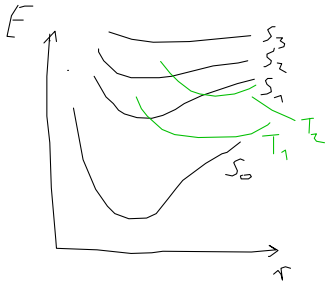
Man wusste, dass Benzol keine Absorption im sichtbaren Bereich hat. Gruppen, die die Absorption eines π -Systems ins Langwelligere verschieben, werden als bathochrome Gruppen bezeichnet; umgekehrt sind Gruppen, die die Absorption in den Bereich kürzerwelliger Strahlung verschieben, hypsochrome Gruppe. Zudem gibt es hyperchrome (Verstärkung der Intensität der Absorption) und hypochrome (Abschwächung der Intensität) Effekte. Auxochrome Gruppen wie $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ haben meist einen bathochromen Effekt (σ -Akzeptoren, π -Donoren).

2.2 Typen elektrischer Übergänge

2.2.1 Nomenklatur

Es gibt verschiedene Nomenklaturen:

Photophysikalische Nomenklatur



Hückel/Kasha-Nomenklatur

- σ_u^*
- π_g^*
- n
- π_u
- σ_g

Gruppentheoretische Betrachtung

Hier gibt es Bezeichnungen nach Symmetrieuntergruppen relativ zur Molekülsymmetrie (etwa 1A_1 , 1B_2 , E_g , T_{2g} , ...).

Termbezeichnungen

Hier gibt es Symbole wie ${}^1\Sigma_g^+$ und ${}^1\Delta_u$. Sie haben die allgemeine Form

$${}^{n+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$$

Dabei ist Λ die Summe der Bahnmomente λ aller Elektronen. n ist die Anzahl der ungepaarten Elektronen ($n = 2|S|$ mit dem Gesamtspin S des Moleküls). Der tiefgestellte Index gibt an, ob die Besetzung inversionssymmetrisch ist (g) oder nicht (u), und wird deshalb nur bei inversionssymmetrischen Molekülen vergeben. Der hochgestellte Index gibt an, ob die Besetzung spiegelsymmetrisch ist ($+$) oder nicht ($-$); er kann nur bei Σ -Zuständen spiegelsymmetrischer Moleküle $+$ sein und entfällt in allen anderen Fällen.

Genauer diskutiert werden sie bei der Betrachtung des Sauerstoffs.

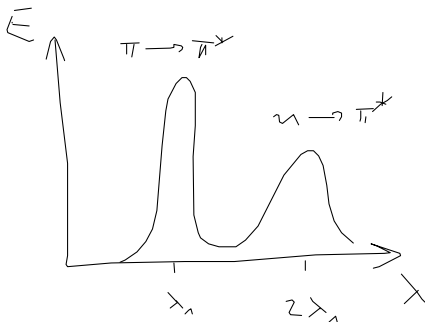
Schreibweise

Photochemische Anregungen können in der Schreibweise $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) geschrieben werden. Üblich sind aber auch $\pi^* \leftarrow \pi$ ($S_1 \leftarrow S_0$).

Erlaubtheit von Übergängen

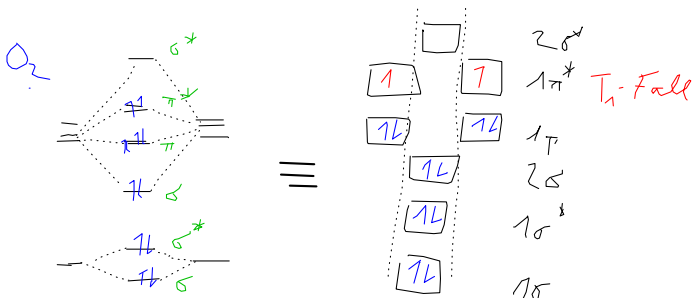
$\sigma^* \leftarrow \sigma$ -Übergänge sind erlaubt, aber fast immer im fernen Ultraviolett und somit nicht sichtbar. Häufiger werden $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge beobachtet. Verboten (aufgrund der räumlichen Ferne der Orbitale = geringes Überlappungsintegral) sind $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge, die aber aufgrund ihrer niedrigen Energie häufig im Sichtbaren liegen.

Erlaubte Übergänge werden im Bereich $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \dots 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erwartet, verbotene im Bereich $10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \dots 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Häufig ist folgendes Bild:



Analog zum Bahnmoment l bei s -, p -, d -Orbitalen von Atomen gibt es bei Molekülen das Bahnmoment λ für σ -, π -, δ -Orbitale.

$$\lambda = -1 \quad 0 \quad +1$$



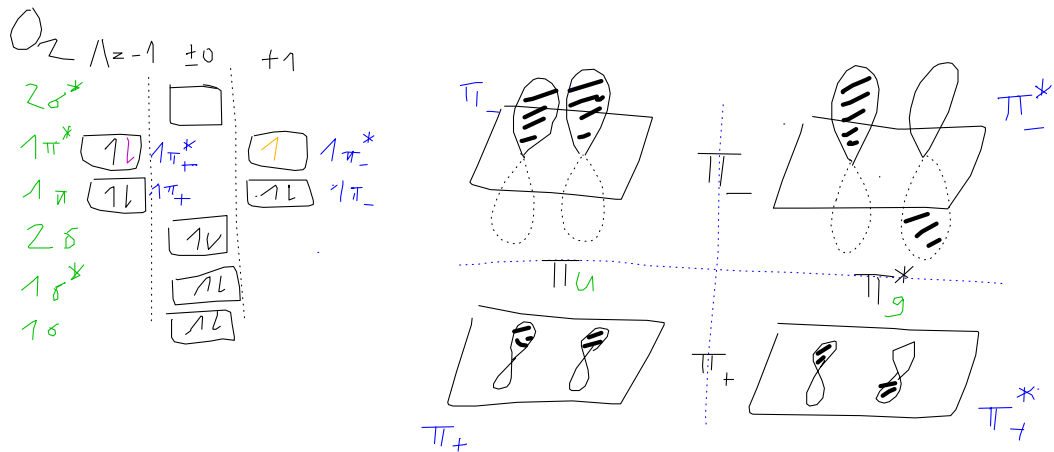
Um den Zustand zu beschreiben werden alle Bahnmomente addiert. Für den T_1 -Fall des O_2 ergibt sich ein Σ . Würde man ein Elektron entfernen, ergäbe sich Π ; im Fall gepaarter π^* -Elektronen ein Δ .

Vor diesem Symbol hochgestellt wird $n + 1$, wobei n die Anzahl der freien Elektronen

ist. Im Triplettzustand ergibt also ${}^3\Sigma$, im Singulettzustand ${}^1\Delta$.

Molekülspektroskopie
 Vorlesung
 2014-04-28
 Prof. Dr. Jörg Matysik

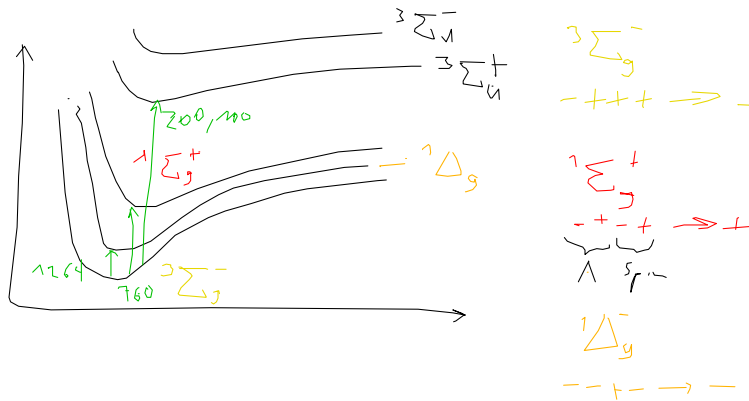
Das Molekülorbitalschema des O_2 sieht wie folgt aus:



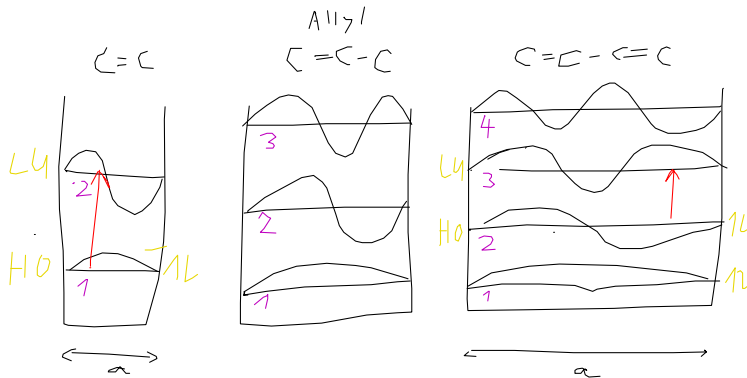
Der stabile Zustand ist orange. Da sich die Summe der Orbitalmomente Λ aufhebt, handelt es sich um einen Singulettzustand Σ . Die Spinmultiplizität beträgt, 3 . Die Spins sind gleichgerichtet, es ergibt sich insgesamt $-+$ für die Bahn- und $++$ für die Spinmomente, insgesamt ein $-$: ${}^3\Sigma_g^-$.

Weniger stabil ist der rote Zustand. Auch hier hebt sich die Summe der Orbitalmomente ($-+$) auf, die Spinmultiplizität ist hier 1 (alle Spins gepaart, $-+$). Damit ergibt sich das Gesamtmoment $+$: ${}^1\Sigma_g^+$.

Alternativ gibt es auch den violetten Zustand, in dem das Gesamtorbitalmoment -2 (Δ , $--$) ist. Die Spinmultiplizität ist 1 ($+-$), das Gesamtmoment $-$: ${}^1\Delta_g^-$.



2.2.2 $\pi \rightarrow \pi^*$ (Elektronengas, linear)



Das Elektronengasmodell (Modell des Teilchens im Kasten) wurde 1948 von KUHN entwickelt. Die Energie eines Niveaus ergibt sich nach

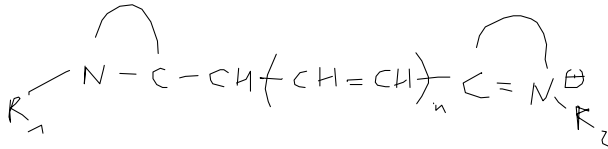
$$E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8m \cdot a^2}$$

Damit ist die Energie für den Übergang durch

$$\Delta E = \frac{N+1}{(q+1)^2} \cdot \frac{h^2}{8m_e \cdot l^2}$$

gegeben, wobei q die Anzahl der Atome und N die Anzahl der π -Elektronen ist.

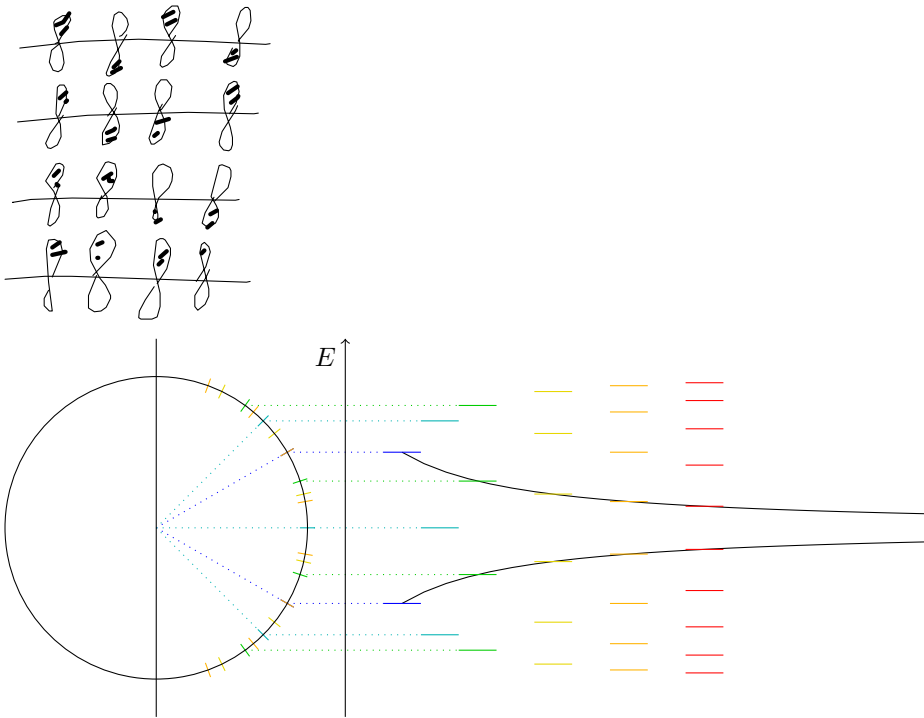
Bei den Cyaninen



sieht man gut, wie die Übergänge mit steigender Kettenlänge rotverschoben werden:

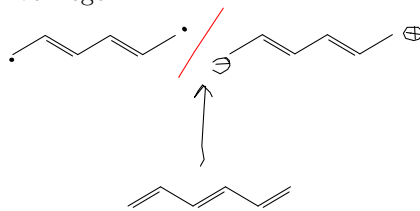
n	q	$\tilde{\nu}_{th}$	$\tilde{\nu}_{exp}$
1	5	30 140	32 000
3	7	21 800	24 000
5	9	18 500	19 300
7	11	14 000	16 000

Äquivalent ist die HÜCKEL-Darstellung:



Nachbemerkung 1955 hat PEIERLS postuliert, dass konjugierte Systeme nicht beliebig lang werden können. Ab einer bestimmten Länge bricht die Konjugation zusammen (bezeichnet als Dimerisierung). 2000 gab es den Nobelpreis für die Arbeit an den Soliton-Defekten, die zeitlich durch ein konjugiertes System wandern.

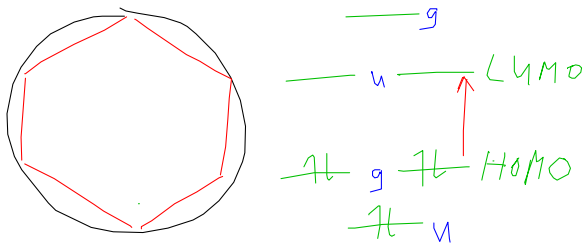
Nachbemerkung Der Grundzustand eines konjugierten Systems ist klar. Was ist jedoch mit dem angeregten Zustand? Dieser kann entweder als Diradikal oder als Zwitterion vorliegen:



Die Umgebung des konjugierten Systems hat einen großen Einfluss darauf, welcher angeregte Zustand bevorzugt wird und welche Energie er tatsächlich hat.

2.2.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ (Hückel, cyclisch)

Auch im Fall cyclischer π -Systeme gibt es einen HÜCKEL-Ansatz:

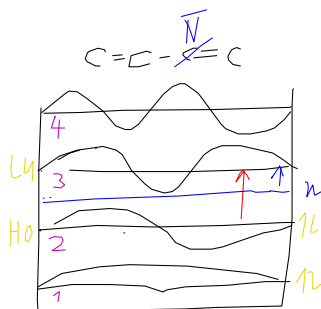


Das Modell hat jedoch das Problem, dass es als Einelektronenmodell konzipiert wurde. Im tatsächlichen Molekül kommt es jedoch zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen (*configurational interaction*). Außerdem berücksichtigt das statische Modell keine Schwingungen, die dazu führen können, dass sich die Energien der Übergänge verändern oder nicht erlaubte Übergänge erlaubt werden. Beim Benzol spaltet beispielsweise das LUMO (${}^1E_{1u}$) auf in einen $1B_{1u}$ - und einen $1B_{2u}$ -Zustand.

Die anellierten Aromaten werden die Spektren rotverschoben.

2.2.4 $n \rightarrow \pi^*$

Wird in einem konjugierten System eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt, so wird ein freies Elektronenpaar ins System eingebracht (n -Orbital), welches zum LUMO einen niedrigeren Abstand hat und somit einen Übergang bei niedrigerer Wellenlänge aufweist. Bei Indikatoren kann dies beispielsweise genutzt werden, da der Übergang im Sauren nicht mehr stattfindet (kein freies Elektronenpaar mehr).



2.2.5 Einige Chromophore

Chlorophyll weist zwei Banden auf: Die Q-Bande und die Soret-Bande (zuerst entdeckt von Soret im Hämoglobin).

2.2.6 $d \rightarrow d$

Die energetische Aufspaltung der d -Orbitale lässt sich mit der Kristallfeldtheorie (Hans BETHE) erklären. In einer oktaedrischen Umgebung kommt es zu einer Auf-

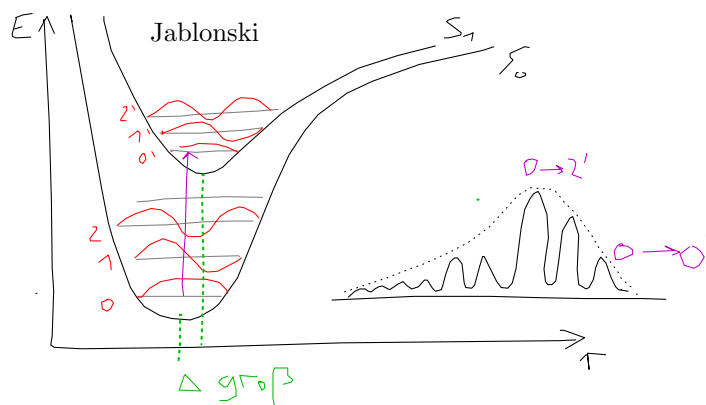
spaltung in e_g und t_{2g} , die Übergänge sind jedoch LAPORTE-verboden und damit sehr schwach. Wird dieses Verbot aufgehoben (andere Liganden mit tetraedrischer Umgebung und Aufspaltung in t_2 und e), wird der Übergang wesentlich stärker.

Molekülspektroskopie
 Vorlesung
 2014-04-29
 Prof. Dr. Jörg Matysik

2.3 Photophysik der Absorption

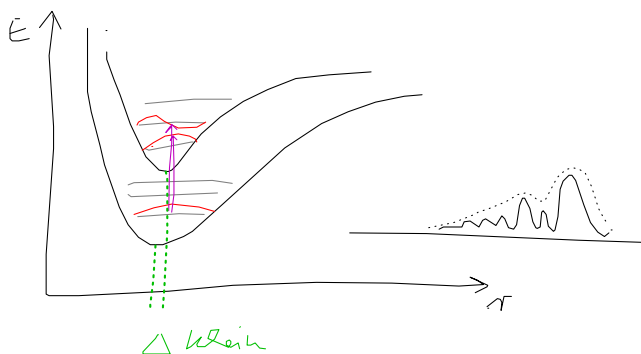
2.3.1 Franck-Condon

Das FRANCK-CONDON-Prinzip sagt aus, dass sich bei einem Übergang der Abstand zwischen den Kernen zunächst nicht ändert. Die Übergänge im JABLONSKI-Diagramm

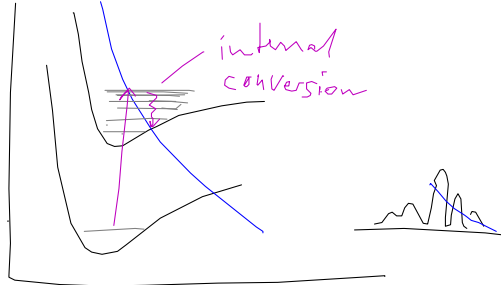


sind rechtwinklig. Dies hat damit zu tun, dass die Elektronenübergänge etwa 100mal schneller stattfinden als die Periode der Kernschwingungen (analog der BORN-OPPENHEIMER-Näherung).

Aus dem Spektrum lässt sich über die Stärke der einzelnen Übergänge eine Information über die Struktur der angeregten Zustände erhalten, genauer über das Überlappungsintegral:



Häufig lässt sich nur die Umhüllende messen; in diesem Fall ist es angemessen, von einer Bande (*band*) zu sprechen.



2.3.2 Auswahlregeln

1. Symmetrie

- Paritätsverbot (LAPORTE-Verbot): nur $g \rightarrow u$ und $u \rightarrow g$ (Parität muss sich ändern, wenn Molekül inversionssymmetrisch)
- Spiegelungsverbot: nur $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ und $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ (Spiegelung ist nicht erlaubt)

2. Drehmoment

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$

3. Räumliche Bedingungen

- Überlappung der Orbitale (hohes Überlappungsintegral)

Auswahlregeln sind nur in statischen System streng gültig, denn schwingende Moleküle können die Symmetrie brechen und die Auswahlregeln damit unter gewissen Bedingungen ungültig machen. Verbotene Übergänge sind aber aufgrund des Verbots dennoch weniger wahrscheinlich.

2.3.3 Chiroptische Methoden

Die Phänomene, die in chiroptischen Methoden beobachtet werden, beruhen auf der Deformation der Elektronenhülle in der Nähe von Elektronenübergängen. Die Beobachtungen einer Methode können in die einer anderen mittels KRAMERS-KRONIG-Transformation ineinander umgerechnet werden.

Polarimetrie

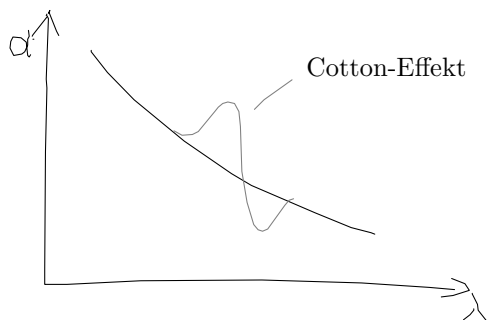
Polarimetrie basiert auf der Drehung der Ebene des polarisierten Lichts. Der spezifische Drehwinkel wird notiert in der Form

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +28^{\circ}(c = 2, \text{H}_2\text{O})$$

Die Experimente werden immer in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 10 cm durchgeführt, die Konzentration c im Lösungsmittel (hier H_2O) wird in der Einheit g ml^{-1} angegeben, der Index D steht für die Na-D-Linie (an dieser Stelle kann auch eine Wellenlänge in nm stehen) und die 25 stehen für die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.

Optische Rotationsdispersion (ORD)

In der optischen Rotationsdispersion wird ein Spektrum von Drehwinkeln aufgenommen.



Circulardichroismus (CD)

Im Circulardichroismus wird die spezifische Elliptizität

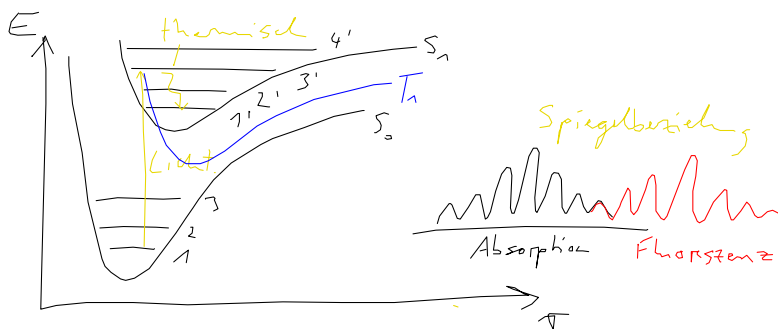
$$\theta = \pi \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\lambda}$$

gemessen, wobei ε der Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Polarisierung des Lichts ist. Dies ermöglicht beispielsweise die Bestimmung der Sekundärstruktur von Proteinen (Helices sind chiral).

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-05-06
Prof. Dr. Jörg Matysik

Klausur verschoben auf den 28.07.2014

2.3.4 Fluoreszenz

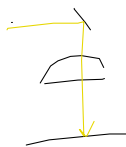


Nach einer optischen Anregung (10^{-15} s) kommt es in der Regel zu einer schnellen Relaxation (Picosekunden), entweder durch Kollision mit einem Stoßpartner oder (bei größeren Molekülen) durch Anregung von Schwingungen in der Peripherie des Moleküls. Kommt es zu einer thermischen Relaxation, so wird der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes erreicht. Fluoreszenz-Prozesse gehen von diesem Zustand aus (Regel von KASHA). Ist eine thermische Abregung in den Schwingungsgrundzustand nicht möglich, so kommt es zur heißen Fluoreszenz.

Fluoreszenz (10^{-9} s) geht aus diesem Grund häufig einher mit einem STOKES-Shift einher. Der Energieverlust tritt einmal dadurch auf, dass bei der Anregung angeregte Schwingungszustände erreicht werden, die dann schnell thermisch relaxieren. Andererseits kann bei der Fluoreszenz nicht immer der Schwingungsgrundzustand erreicht werden, sodass auch nach der Fluoreszenz noch einmal eine thermische Abregung stattfinden kann.

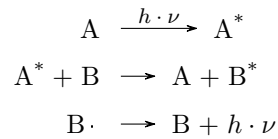
Im Lösungsmittel kann es auch dazu kommen, dass es nach Erreichen des angeregten Zustandes zu einer Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle kommt, sodass der angeregte Zustand besser stabilisiert wird. Dadurch wird andererseits der Grundzustand destabilisiert. Bei der Abregung in den Grundzustand wird deshalb weniger Energie frei als bei der Anregung gebraucht wurde.

$$\epsilon \ll \rho$$



Ein wichtiger Mechanismus ist der FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer (FRET), bei dem ein Molekül optisch angeregt wird, die Anregung zwischen den Molekülen übertragen

wird und dann das andere Molekül fluoresziert:



Bedingungen sind

- spektrale Überlappung (Absorption bei gleicher Wellenlänge)
- Richtung des Dipolmoments (spielt im Lösungsmittel keine Rolle)
- Abstand (korreliert mit der Konzentration)

2.3.5 Phosphoreszenz

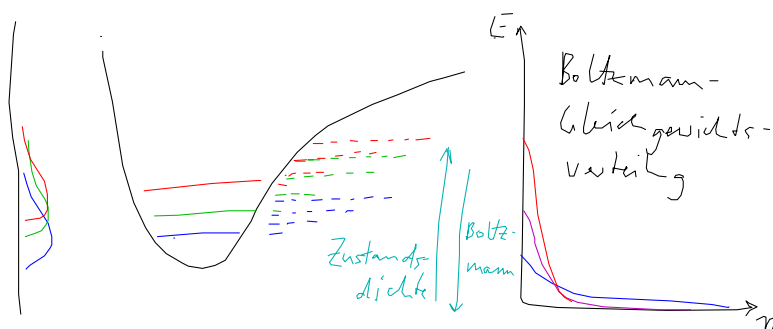
Während Fluoreszenz in der Regel nur im Nano- bis Mikrosekundenbereich auftritt, kann Phosphoreszenz Halbwertszeiten von mehreren Minuten aufweisen. Der Grund hierfür ist, dass Fluoreszenz von einem angeregten Singulettzustand aus stattfindet, während Phosphoreszenz von einem angeregten Triplettzustand ausgeht.

Der Triplettzustand wird in der Regel nur dann erreicht, wenn durch starke Spin-Bahn-Kopplung das Verbot der Spinumkehr umgangen werden kann. Der Vorgang wird als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet.

Vom KASHA-Punkt aus treten also drei Konkurrenzprozesse auf: thermische Abregung (*internal conversion*), Fluoreszenz und Phosphoreszenz (*intersystem crossing*). Der Anteil der einzelnen Prozesse wird als Quantenausbeute (*quantum yield* etwa Fluoreszenzquantenausbeute) bezeichnet.

3 Rotations- und Schwingungsspektroskopie

3.1 Molekulare Energieverteilung



Das Infrarot teilt sich auf in nahes (NIR), mittleres (MIR) und fernes (FIR) Infrarot unterteilt werden. Im fernen Infrarot (THz-Bereich) werden reine Rotationsspektren beobachtet. Im mittleren Infrarot kommen Schwingungen hinzu (Rotationsschwingungsspektren) und im fernen Infrarot werden Obertöne der Rotationsübergänge beobachtet.

Streng genommen können Schwingungen nur angeregt werden, wenn gleichzeitig auch die Rotation angeregt wird. Da die Rotationsniveaus im Verhältnis zu den Schwingungsniveaus jedoch sehr dicht sind, kann die Rotationsanregung in der Regel vernachlässigt werden.

Beim Übergang von der kinetischen Energie der Translation zur kinetischen Energie der Rotation ist das Analogon zur Masse m (kg) das Trägheitsmoment I (Nm) und das Analogon zur Geschwindigkeit \vec{v} (m s^{-1}) die Kreisfrequenz $\vec{\omega}$ (rad/s)

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}^2$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \cdot \vec{\omega}^2$$

Die Energie der Rotation ist gequantelt nach

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

mit den Trägheitsmomenten I_i und den Rotationsquantenzahlen J_i . Für einen sphärischen Rotor gilt vereinfacht

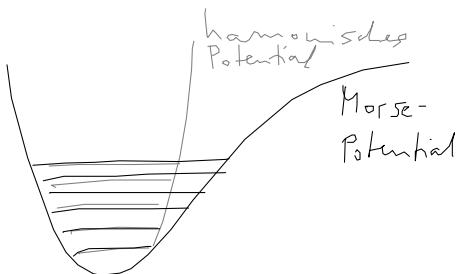
$$E = \frac{J^2}{2I} = h \cdot \nu \cdot B \cdot J \cdot (J + 1)$$

mit der Rotationskonstante

$$B = \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I}$$

in der Einheit der Wellenzahl (cm^{-1})

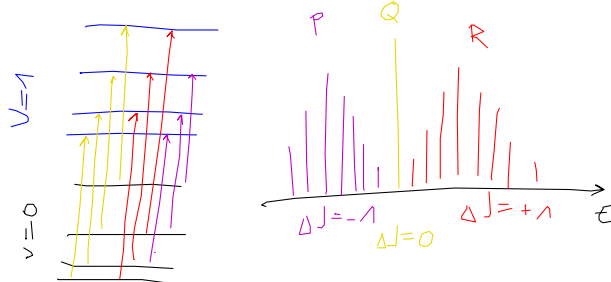
Übergänge sind beispielsweise beim CO bei Rotation um die senkrecht auf der Bindung stehenden Achse Dipol-erlaubt. Bei N_2 sind jedoch keine Übergänge Dipol-erlaubt (lassen sich nur mit RAMAN messen).



Statt des korrekten MORSE-Potentials wird häufig zur Vereinfachung das harmonische Potential verwendet. Während im harmonischen Potential die Schwingungsniveaus

äquidistant sind, sind im MORSE-Potential die Niveaus nicht äquidistant. Folge ist, dass in der Realität die Obertöne nicht genau beim Doppelten, Dreifachen, ... der Grundfrequenz liegen (bezeichnet als Anharmonizität).

Im Rotationsschwingungsspektrum



gibt es drei Zweige: den P-Zweig mit $\Delta J = +1$, den Q-Zweig mit $\Delta J = 0$ und den R-Zweig mit $\Delta J = -1$. Die Buchstaben wurden ursprünglich vergeben, weil sie sonst wenig belegt sind. Es gibt jedoch auch die Interpretation *poor/rich* für den P/R-Zweig.

Der Q-Zweig kann bei höherer Auflösung ebenso wie P- und R-Zweig in mehrere Signale aufgetrennt werden, die jedoch viel dichter beieinander liegen als die der anderen Zweige.

3.2 Reine Rotationsspektroskopie

3.3 Infrarotspektroskopie

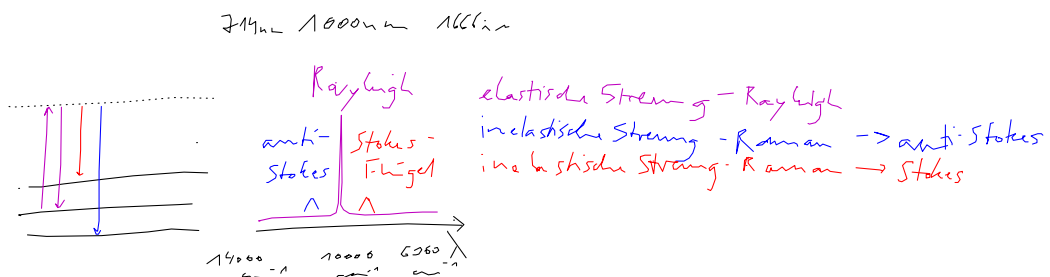
Damit Übergänge IR-aktiv sind, muss sich das Dipolmoment beim Übergang ändern. Die IR-Intensität ist proportional zum Übergangsdipolmoment (Veränderung des Dipolmoments beim Übergang).

IR-Spektren werden in der Einheit cm^{-1} angegeben und gehen im Bereich $4000 \text{ cm}^{-1} \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 \mu\text{m} \dots 25 \mu\text{m}$). Jenseits von 4000 cm^{-1} folgt das NIR (und später vis), in dem nur noch Obertöne (beginnen bei 3000 cm^{-1}) auftreten. Jenseits von 400 cm^{-1} folgt das ferne Infrarot, in dem die KCl- oder KBr-Kristallplatten absorbieren, sodass die Transmission der Probe nicht mehr messbar ist.

In IR-Spektren wird in der Regel die Transmission T gegen die Wellenzahl (hohe Wellenzahl links, niedrige Wellenzahl rechts) aufgetragen. Es ist aber auch möglich, die Absorption ($1 - T$) oder Absorbanz/Extinktion ($-\lg T$) aufzutragen.

3.4 Raman-Spektroskopie

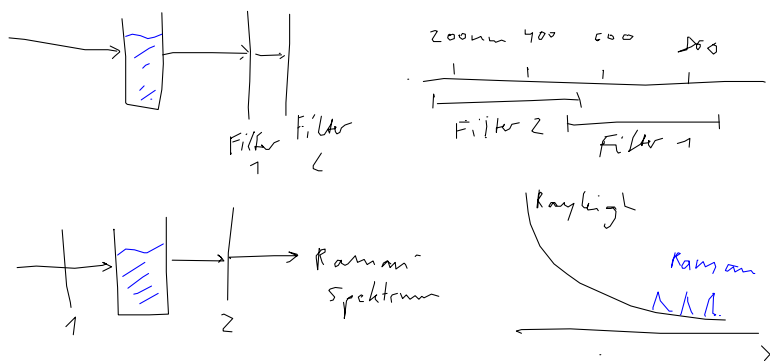
Der RAMAN-Effekt wurde 1925 vom Österreicher SMEKAL vorausgesagt und dann im Jahre 1928 unabhängig von drei Gruppen entdeckt, darunter vom indischen Physiker RAMAN. Es handelt sich um einen Streueffekt. Er beruht darauf, dass das zu untersuchende Teilchen mit einem einfallenden passierenden Photon interagiert. Es kommt zu einer erschwungenen Schwingung (fs-Bereich) und befindet sich während dieser Zeit in einem virtuellen Zustand. Ist das Photon passiert, wird es in der Regel nur elastisch gestreut (RAYLEIGH-Streuung, nur Richtung ändert sich). Es kann aber auch Energie an das Molekül abgegeben haben (inelastische RAMAN-Streuung, STOKES-Flügel) oder von diesem aufgenommen haben (inelastische RAMAN-Streuung, anti-STOKES-Flügel).



Im RAMAN-Spektrum werden nur $\Delta J = \pm 2$ (O- und S-Zweig) beobachtet.

Molekülspektroskopie
Vorlesung
Einschub vom 2014-05-12
Prof. Dr. Jörg Matysik

RAMAN hatte folgenden Versuchsaufbau

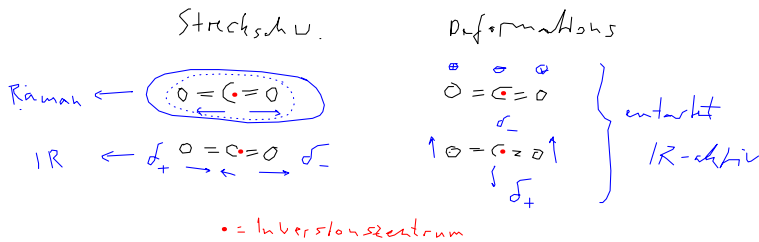


Setzte er beide Filter, die insgesamt das komplette Spektrum absorbieren, hinter die Probe, so war nichts zu sehen. Setzte er jedoch einen vor die Probe, so war noch RAMAN-Streuung zu beobachten.

Es gilt die Auswahlregel: Für RAMAN-Aktivität muss sich beim Übergang die Polari-

sierbarkeit α verändern, für IR-Aktivität muss sich das Dipolmoment μ ändern. Wenn das Molekül ein Inversionszentrum hat, dann sind gerade Übergänge RAMAN-aktiv und ungerade IR-aktiv.

Beispielsweise hat CO_2 neun Freiheitsgrade, davon entfallen drei auf die Translation und zwei auf die Rotation (Rotation um z -Achse nicht möglich, da das Molekül linear ist). Es bleiben vier Schwingungsfreiheitsgrade übrig. Davon sind zwei (Anzahl der Bindungen) Streckschwingungen (ν) und zwei Deformationsschwingungen (σ).

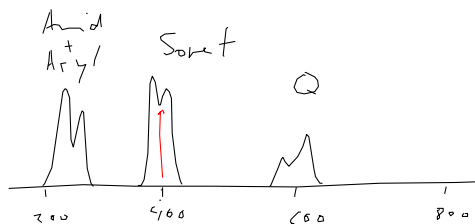


In der RAMAN-Spektroskopie gibt es den Depolarisierungsgrad

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

Dieser gibt an, zu welchem Anteil die Polarisierung des Lichts bei der RAMAN-Streuung verloren geht. Totalsymmetrische Schwingungen (etwa a_{1g}) erhalten die Polarisierung vollständig ($\rho = 0$). Andere Schwingungen mit geringerer Symmetrie (b_{1g} , a_{2u}) haben einen höheren Depolarisierungsgrad. Diese Information kann bei der IR-Spektroskopie nicht gemessen werden und ist eine elegante Methode, RAMAN-Signale den entsprechenden Schwingungen zuzuordnen.

Resonanz-RAMAN-Effekt (RR): RAMAN-Signale werden stärker, wenn sie in der Nähe elektronischer Übergänge auftauchen. Dies ist beispielsweise nützlich, um in großen Molekülen einzelne Schwingungen herauszugreifen. Zum Beispiel kann die starke Absorption des Hämoglobins der Erythrocyten genutzt werden, um herauszufinden, ob O_2 gebunden ist.



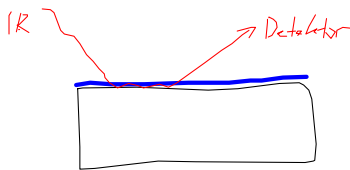
Molekülspektroskopie
 Vorlesung
 2014-05-07
 Prof. Dr. Jörg Matysik

3.5 Spektrometer

Meist wird die zu untersuchende Substanz mit KBr zermörsert und zur Analyse zu Presslingen (Tabletten) hergestellt. Reagiert KBr mit der zu untersuchenden Substanz, so funktioniert diese Methode nicht.

Auch möglich ist eine Verreibung mit Nujol (von *new oil*, Paraffinöl). Diese Methode funktioniert praktisch immer, außer wenn man an den Bereichen, in denen Nujol selbst absorbiert ($3000\text{ cm}^{-1} \dots 2900\text{ cm}^{-1}$ und $1500\text{ cm}^{-1} \dots 1350\text{ cm}^{-1}$).

Die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) basiert auf dem GOOS-HÄNCHEN-Effekt (1947).



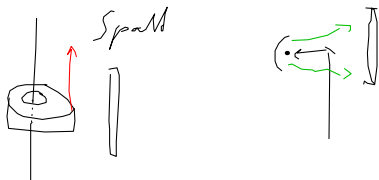
Molekülspektroskopie

Vorlesung

Einschub vom 2014-05-12

Prof. Dr. Jörg Matysik

Spektrometer können auf Dispersion (Gitter/Monochromator) und FOURIER-Transformation (Interferometer) basieren. Dispersive IR hat im Labor praktisch keine Bedeutung, es gibt nur FT-IR. Bei der RAMAN-Spektroskopie haben beide Varianten ihre Vorteile: FT-Raman hat einen hohen Lichtleitwert (JACQUINOT-Vorteil) und den Multiplex-Vorteil (höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis = SNR durch Messung aller Frequenzen gleichzeitig). FT-Raman-Spektrometer haben runde Optiken (etwa JACQUINOT-Blenden, erfordert jedoch hohe Probentechnik), was das Einfangen des Streulichtes erleichtert. Sie sind jedoch nur für hohe Wellenlängen (ab NIR) geeignet, da die Vibrationen der Interferometer sonst das Spektrum zu stark beeinträchtigen. Für sichtbares Licht muss deshalb immer mit dispersiven Raman-Spektrometern gearbeitet werden.



3.6 Vergleich IR/Raman

	IR	Raman
aktiv	Dipolmoment	Polarisierbarkeit
Gruppen	-CO	-S-S-, lange C-Ketten
H ₂ O	nur ATR	Glas, H ₂ O
Preis		viel teurer (Laser, Monochromator)
Weiteres		Fluoreszenz stört Photoreaktionen möglich!
cm ⁻¹	4000...400	FT: 4000...100 disp: nur 1000 cm ⁻¹ -Fenster

Molekülspektroskopie
Vorlesung
Einschub vom 2014-05-07
Prof. Dr. Jörg Matysik

3.7 Polyatomare Moleküle

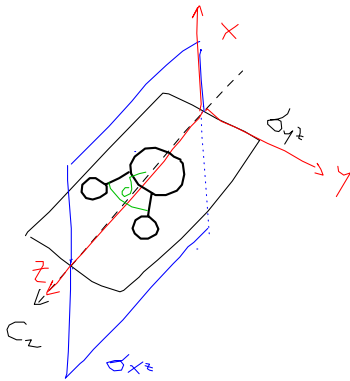
Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-05-13
Prof. Dr. Jörg Matysik

Normalschwingungen sind Schwingungen, an denen alle Atome eines Moleküls beteiligt sein können. Gruppenschwingungen dagegen sind nur Schwingungen von einzelnen (funktionellen) Gruppen des Moleküls. Tatsächlich gibt es keine Gruppenschwingungen, sondern nur Normalschwingungen. In vielen Normalschwingungen liegt jedoch ein Großteil der Bewegung bei einer speziellen Gruppe, sodass das einfachere Modell der Gruppenschwingungen in der spektroskopischen Praxis mehr Bedeutung hat.

3.7.1 Normalschwingungen

Schwingungen des Wassers

Wasser



hat die Punktgruppe C_{2v} mit der Charaktertafel

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		IR	RAMAN
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2	+	+
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy	-	+
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz	+	+
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz	+	+

Jeder Bewegung des Moleküls muss eine irreduzible Darstellung zugeordnet werden können.

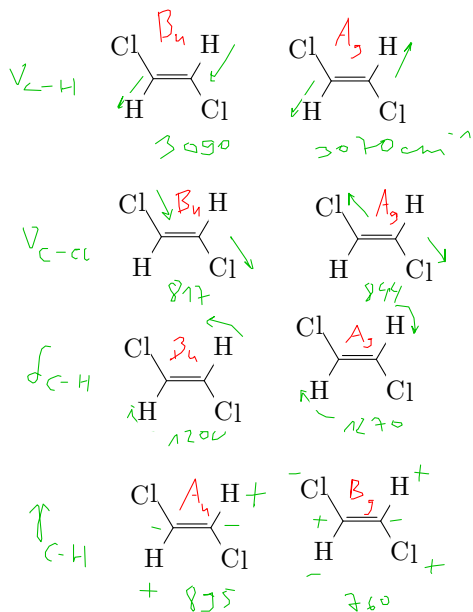
Wasser hat neun Freiheitsgrade, von denen drei auf die Translation und drei auf die Rotation entfallen. Es bleiben damit drei Schwingungsfreiheitsgrade. Zwei (=Anzahl der Bindungen) der Schwingungsfreiheitsgrade entfallen auf die Streckung (ν) und einer auf die Deformation (δ).

Bei der Translation t_z entlang der z -Achse bleiben alle Symmetrieelemente erhalten; t_z hat also die volle Symmetrie des Moleküls (A_1 -Untergruppe). Die Translation t_x entlang der x -Achse verletzt dagegen C_2 und σ_{yz} , erhält jedoch σ_{xz} (B_1 -Untergruppe). Auch t_y verletzt C_2 , jedoch die andere Spiegelebene (B_2). Rotation R_z um die z -Achse erhält C_2 , bricht aber beide σ_v (A_2). R_x erhält nur σ_{yz} (B_2). R_y erhält nur σ_{xz} (B_1). Die Deformationsschwingung δ_s erhält alle Symmetrieelemente (A_1). Auch die symmetrische Streckerschwingung ν_s erhält alle Symmetrieelemente (A_1). Die asymmetrische Streckerschwingung $\nu_a = \nu_{as}$ erhält nur σ_{yz}

A_1	t_z, δ_s, ν_s
A_2	R_z
B_1	t_x, R_y
B_2	t_y, R_x, ν_a

Es sind also alle Schwingungen IR- und RAMAN-aktiv.

trans-Dichlorethen



hat die Symmetrieklasse C_{2h} mit der Charaktertafel

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		IR	RAMAN
A_g	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xy	-	+
B_g	1	-1	1	-1	xz, yz	-	+
A_u	1	1	-1	-1	z	+	-
B_u	1	-1	-1	1	x, y	+	-

Molekülspektroskopie

Vorlesung

2014-05-12

Prof. Dr. Jörg Matysik

3.7.2 Typische Gruppenschwingungen

Im Bereich $3400\text{ cm}^{-1} \dots 2800\text{ cm}^{-1}$ treten Streckerschwingungen von Bindungen mit H-Atomen auf, besonders häufig sind C-H-, N-H- und O-H-Schwingungen. Besonders stark sind N-H- und O-H-Schwingungen, die aufgrund der H-Brücken auch sehr breit werden können. C-H-Schwingungen sind ähnlich intensiv, aber sehr schmal.

Im Bereich $2800\text{ cm}^{-1} \dots 1800\text{ cm}^{-1}$ treten hauptsächlich Streckerschwingungen von Dreifachbindungen (C≡C, C≡N, C=C=C, CO₂ bei 2380 cm^{-1}) auf.

Im Bereich $1800\text{ cm}^{-1} \dots 1400\text{ cm}^{-1}$ treten Streckerschwingungen von Doppelbindungen auf, etwa C=O, C=C, C=N, N=O.

Der Bereich $1400\text{ cm}^{-1} \dots 400\text{ cm}^{-1}$ wird als Fingerprint-Bereich bezeichnet, da die dort aufzufindenden Signale nicht mehr einfach zuzuordnen sind. Es handelt sich oft

um Deformations-, Torsions- und Kombinationsschwingungen.

Eine Tendenz, die sich erkennen lässt, ist, dass

- sinkende Masse
- steigende Kraftkonstante

zu einer höheren Wellenzahl (Verschiebung nach links im Spektrum) führt.

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-05-12
Prof. Dr. Jörg Matysik

Arbeitsschutzbelehrung für das Praktikum

- Werdende und stillende Mütter müssen ihren Zustand bekanntgeben.
- Der Student hat die Pflicht, sich über die Gefährlichkeitsmerkmale der verwendeten Chemikalien zu informieren.
- Nicht essen, trinken, rauchen.
- Schutzkleidung (feste Schuhe, Haare zusammenbinden).
- Arbeit mit konzentrierten Säuren, Laugen und organischen Lösungsmitteln nur im Abzug.
- Im Falle eines Unfalls ruhig bleiben, Selbstschutz beachten und Assistenten benachrichtigen.
- Menschen mit Implantaten und Herzschrittmachern dürfen nicht an NMR-Geräte. Uhren und Kreditkarten sind von diesen ebenfalls fernzuhalten.
- ATR-Kristalle sind sehr giftig. Nicht berühren.

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-05-19 (nicht besucht)
Prof. Dr. Jörg Matysik

4 EPR

4.0 Magnetische Übergänge

4.0.1 Elektrische und magnetische Dipolübergänge

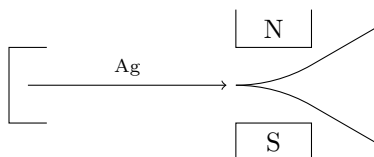
Elektromagnetische Strahlung kann einerseits mit ihrem elektrischen Vektor mit Materie wechselwirken (Absorption/Emission, wenn ein elektronischer Übergang ein elektrisches Übergangsdipolmoment aufweist), andererseits aber auch mit ihrem magnetischen Vektor wechselwirken. Letzteres ist bei den Phänomenen der Elektronenparamagnetischen Resonanz (*electron paramagnetic resonance*, EPR) und der Kernmagnetresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) der Fall.

Da die meisten Moleküle ein elektrisches Dipolmoment aufweisen und viele Rotations- und Schwingungsprozesse in Molekülen somit mit einer Veränderung des Dipolmoments (Ladungstransport) verbunden sind, ist die Wechselwirkung mit der elektrischen Feldkomponente der Strahlung entsprechend häufig. Einige Moleküle weisen jedoch auch ein magnetisches Dipolmoment auf und sind somit befähigt, mit dem magnetischen Vektor des elektromagnetischer Strahlung zu wechselwirken. Beispielsweise hat das paramagnetische O_2 bei 760 nm einen Übergang vom $^1\Sigma_g^+$ - in den $^3\Sigma_g^+$ -Zustand (Spinflip).

Magnetische Dipolmomente entstehen aufgrund von Ladungstransport (Strömen). In Molekülen sind dies die Drehimpulse der Nukleonen (NMR) und Elektronen (Spin/Eigendrehimpuls, Orbitalmoment).

4.0.2 Magnetisches Übergangsmoment

STERN und GERLACH führten 1922 ein Experiment durch, bei dem sie einen Strahl von Ag-Atomen durch ein vertikal zur Flugrichtung der Atome ausgerichtetes Magnetfeld schickten. Sie beobachteten, dass sich der Ag-Strahl in zwei Strahlen aufteilte:

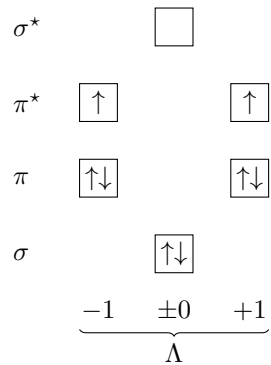


Da sie von der Elektronenkonfiguration $[Kr] 4d^9 5s^2$ ausgingen, glaubten sie, damit die Bahnmomente des Atome beobachtet zu haben. Tatsächlich aber haben Ag-Atome in der Gasphase die Elektronenkonfiguration $[Kr] 4d^{10} 5s^1$, die gar kein Bahnmoment aufweist. Was die beiden beobachtet hatten, war tatsächlich der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen, der damals noch gar nicht bekannt war. Der Spin wurde erst 1925 von GOUDSMIT und UHLENBECK postuliert.

4.0.3 Kästchen-Modell

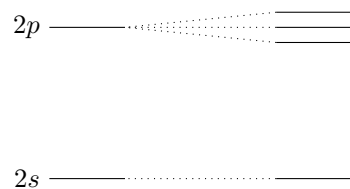
In diesem Modell werden verschiedene Energieniveaus in ein Schema eingetragen und die Elektronen mit ihren Spins eingetragen. Dieses Modell funktioniert jedoch (insbesondere bei Beteiligung schwerer Elemente) nicht mehr, da es auch zu Spin-Bahn-Kopplung kommen kann.

Bekannt ist es beispielsweise für das Molekülorbitalschema des O_2 :



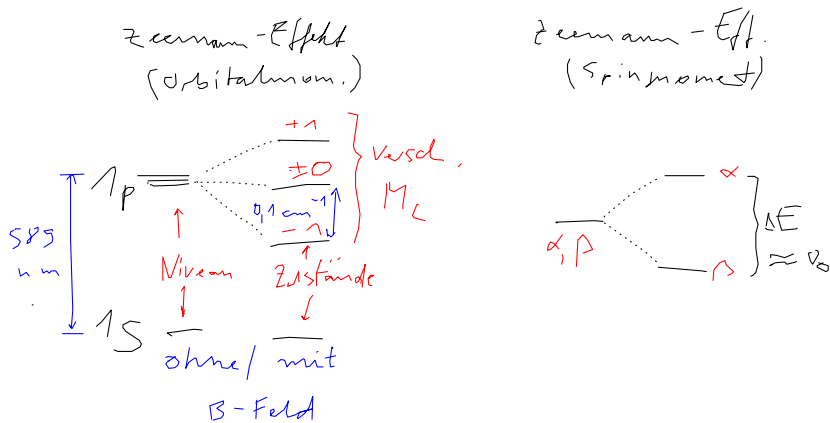
4.0.4 Zeeman-Effekt

Der ZEEMAN-Effekt (1892 vorausgesagt von H. A. LORENTZ) wurde 1896 von Pieter ZEEMAN erstmals beobachtet. Er beschreibt die energetische Aufspaltung von Orbitalen gleicher Energie aber unterschiedlicher Magnetquantenzahl im äußeren Magnetfeld:



Auch Spins spalten im Magnetfeld auf.

Molekülspektroskopie
 Vorlesung
 2014-05-20
 Prof. Dr. Jörg Matysik



Die energetische Aufspaltung der Spins beträgt

$$\Delta E = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0$$

$$\nu_0 = \frac{g_e \cdot \gamma_e \cdot B_0}{2\pi}$$

$$\omega_0 = g_e \cdot \gamma_e \cdot B_0$$

mit der LANDÉ-Konstante g_e , dem BOHRschen Magneton

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e}$$

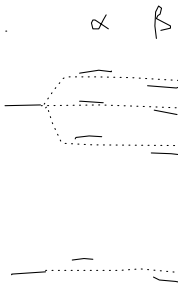
dem äußeren Magnetfeld B_0 und dem gyromagnetischen (magnetogyrisches) Verhältnis g_e .

Das gyromagnetische Verhältnis beschreibt das Verhältnis zwischen magnetischer und mechanischer Kraft und ist gegeben durch

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e}$$

Die LANDÉ-Konstante ist für freie Elektronen 2 und wurde von LANDÉ experimentell bestimmt (in der Darstellung von GOUDSMIT und UHLENBECK kam dieser Faktor wie auch der Faktor $\frac{1}{2}$ in γ_e gar nicht vor; als HEISENBERG das $\frac{1}{2}$ in γ_e theoretisch herleitete, führte dies zu einer hitzigen Diskussion, bis THOMAS die LANDÉ-Konstante von 2 herleitete). DIRAC hat diese Konstante aus der Verknüpfung der Quanten- und der speziellen Relativitätstheorie zu exakt 2 bestimmt. Experimentell ist der Wert heute zu 2,0023 bestimmt, was mit der Vakuumfluktuation (spontane Entstehung von Teilchen und Antiteilchen im Vakuum, mit denen das freie Elektron kollidieren kann, bevor diese dann durch Rekombination verschwinden) erklärt wird.

Spin- und Bahnmomentaufspaltung können nun zusammengefasst werden:



Die beiden Momente sind jedoch nicht streng voneinander zu trennen, es tritt Spin-Bahn-Kopplung auf (SOMMERFELD-Feinstruktur). Es gilt

$$\Delta E \propto E_n \cdot \frac{(Z \cdot \alpha)^2}{n}$$

mit der Ordnungszahl Z , der SOMMERFELD-Konstante α (Feinstrukturkonstante) und der Hauptquantenzahl n .

Interessant ist, dass sich die Feinstrukturkonstante auf verschiedenste Weise berechnen lässt:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{e}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar \cdot c} \\ &= \frac{\mu_0 \cdot c \cdot e^2}{2h} \\ &= \frac{1}{137} \end{aligned}$$

4.1 EPR-Spektroskopie

Ursprünglich hieß die Spektroskopie ESR (Elektronenspinresonanz). Als erkannt wurde, dass auch Bahnmomente eine Rolle spielen, wurde die Spektroskopie in EPR (Elektronen-paramagnetische Resonanz) umbenannt. Erstmals nachgewiesen wurde der Effekt von ZAWOJSKIJ an einer $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Probe mit $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ -Konfiguration. Beobachtet werden Spinflips. Es werden als α - zu β -Spins umgewandelt und umgekehrt, sodass es sich um einen magnetischen Übergang handelt.

EPR-Spektroskopie wird in der Regel mit Mikrowellen (1 mm...1 m entsprechend 300 GHz...300 MHz) durchgeführt. Wichtig ist, dass einige physikalische Effekte bei dieser Form von Strahlung keine Rolle mehr spielen (RAYLEIGH-Streuung), andere eine viel größere Bedeutung haben (stimulierte Emission). Stimulierte Emission wurde erstmals mit Mikrowellen beobachtet, deshalb wurden Maser weit vor Lasern entwickelt. Auch aus diesem Grund ist der Bau eines UV-Lasers sehr schwierig, da in diesem Bereich stimulierte Emission praktisch keine Rolle mehr spielt (zu schnelle Relaxation). Auch problematisch ist die BOLTZMANN-Verteilung, die aufgrund der geringen Abstände der Energieniveaus (zumind. im Feld auf der Erde zugänglicher Magnete) nahezu zu Gleichverteilung in der Besetzung der Niveaus führt, worunter die Empfindlichkeit leidet. Eng damit verbunden ist die Möglichkeit, durch wenige Übergänge

bereits eine Sättigung (*saturation*) herbeizuführen, sodass die Relaxation (aufgrund der erheblich längeren Lebenszeiten der angeregten Zustände) eine viel größere Rolle spielt.

In der EPR und vor allem der NMR ist kohärente Spektroskopie möglich. Wird kohärente Strahlung auf die Probe eingestrahlt, so kann auch die detektierte Strahlung weiterhin kohärent sein, was neue Möglichkeiten eröffnet. Im (kürzerwelligen) optischen Bereich ist dies nicht möglich, da dort aufgrund der viel kürzeren Wellenlängen auch die Kohärenzlängen viel kleiner sind.

Molekülspektroskopie

Vorlesung

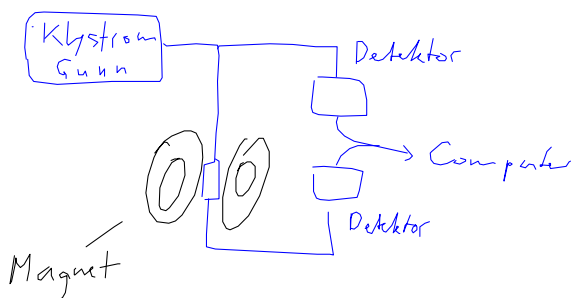
2014-05-26

Prof. Dr. Jörg Matysik

Entsprechend der aus der Radartechnik kommenden Terminologie wird das Mikrowellenspektrum in Bänder (X-Band, Q-Band, W-Band, ...) unterteilt.

Band	$\frac{\lambda}{\text{cm}}$	$\frac{\nu}{\text{GHz}}$	$\frac{B}{\text{T}}$
X	8,2...12,4	1,5	0,34
Q	33...50	36	1,3
W	75...100	95	3,4

Bei X-Band-Geräten werden in der Regel größere Elektromagneten eingesetzt. W-Band-Geräten setzen dagegen in der Regel Supraleiter ein. Anders als bei der NMR ist es verbreitet, die Magnetfeldstärke (kontinuierlich) anpassen zu können (*field sweeping*) und stattdessen die Wellenlänge konstant zu halten (*continuous wave*) – in der NMR ist es in der Regel umgekehrt, da dort die Supraleiter-Magnete nicht in ihrer Feldstärke variiert werden können. Aber auch in der EPR gibt es Pulsexperimente mit gepulsten weißen Mikrowellen, deren Auswertung wie in der NMR erfolgt.



Was ist Klystron-Gunn??

In ELDOR-Experimenten (PELDOR bei gepulster EPR; auch DEER) werden in ein Molekül zwei Radikale eingebracht, die dann über Austausch- und dipolare Wechselwirkungen in Interaktion treten. Auf diese Weise können auch über nur mikroskopisch geordnete Systeme Strukturinformationen erhalten werden.

4.2 Das EPR-Spektrum

EPR-Spektren werden in der Regel in der Form dargestellt, dass nicht die Absorption, sondern ihre erste Ableitung gegen die Kreisfrequenz ω (oder den LANDÉ/ g -Wert oder die Feldstärke B) aufgetragen wird. Der Schnittpunkt eines so dargestellten Peaks mit der Basislinie entspricht dem g -Wert (2 für freie Elektronen).

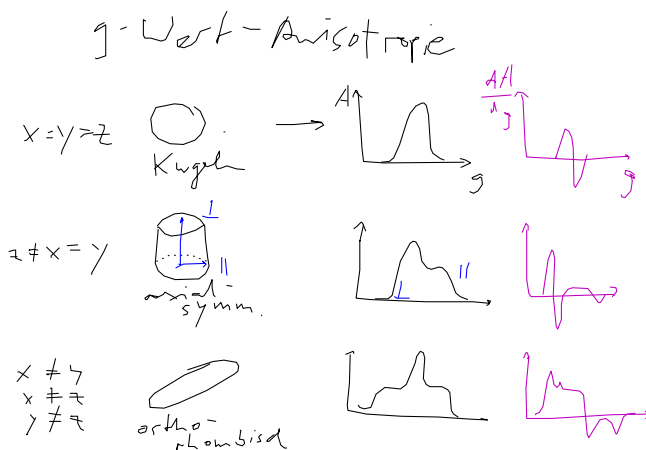
Anders als in der optischen Spektroskopie führen schnelle Übergänge des Systems (verglichen mit den Experimentierzeiten) nicht zu breiteren, sondern zu schmalen Linien. Dies hat damit zu tun, dass die Experimentierzeiten ohnehin sehr lang sind. Bei langer Messung werden zusätzlich Schwankungen ausgemittelt.

Aus dem g -Wert kann eine Schlussfolgerung über den Bindungsgrad eines Elektrons gezogen werden. Freie Elektronen haben ein g von 2,0023; Elektronen in π -Systemen kommen sehr nahe an diesen Wert heran. Gebundene Elektronen liegen weiter davon entfernt.

Für den ZEEMAN-Übergang des Elektrons gilt

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0$$

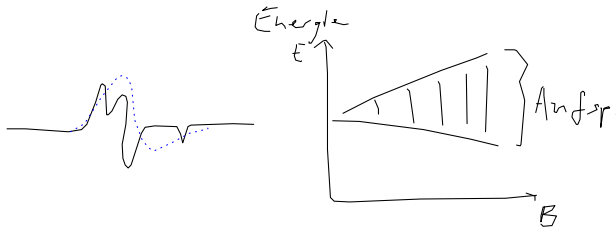
Der g -Wert ist anisotrop – er hängt von der Bewegungsrichtung ab. Mit der EPR-Spektroskopie kann etwas über die g -Wert-Anisotropie eines Elektrons ausgesagt werden (g -Wert-Anisotropie-Tensor). Auf diese Weise kann Wissen über die Form halbbesetzter Orbitale gewonnen werden (?Abbildung des LUMO? bei Bildung eines Radikalanions und ?Abbildung des HOMO? bei Bildung eines Radikalkations – beides jedoch nur Näherungen, da Orbitale Einelektronenfunktionen sind!). Diese Möglichkeit der Beobachtung der elektronischen Struktur kann komplementär zur spatialen Information aus der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt werden.



In der Form der Peaks spiegelt sich die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte ZEE-MAN-Aufspaltung wider.

Wird bei hohen Temperaturen gemessen, bei denen sich die Moleküle schnell drehen, wird der *isotrope g-Wert* g_{iso} gemessen, der eine Mittelung über alle möglichen g -Werte.

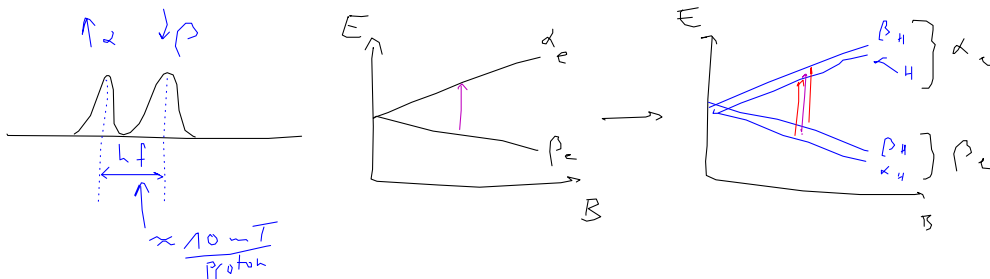
Analog wie in der optischen Spektroskopie gibt es die *g-Wert-Dispersion*. Da die Signalbreite (in ω) unabhängig von der Feldstärke ist, ist dies ein guter Grund, hohe Feldstärken zu verwenden. Dies ermöglicht eine höhere Aufspaltung (geringere Breite des Signals aufgetragen als g -Wert).



Es gibt verschiedene e^-e^- -Wechselwirkungen:

- Dipolare (magnetische Dipol-Dipol-) Wechselwirkungen sind *through space*-Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Dipolen zweier Elektronen. Sie sind langreichweitig: $F \propto r^{-3}$.
- Austauschwechselwirkungen (*exchange force*, HEISENBERG-Kraft, J) sind durch Bindungen gehende (*through bond*-)Wechselwirkungen. Sie sind kurzreichweitig.
- Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, ZFS) ist zu beobachten, wenn mehrere ungepaarte Elektronen vorliegen (etwa an Metallzentren). Die Bezeichnung ?Nullfeld? bezieht sich auf das externe Feld; die Aufspaltung wird jedoch trotzdem durch ein internes Magnetfeld (das des jeweils anderen Elektrons) verursacht.

Die Hyperfein-Aufspaltung (hf) wird durch Wechselwirkung der Magnetfelder der Atomkerne (Kernspins) mit den Elektronen verursacht.

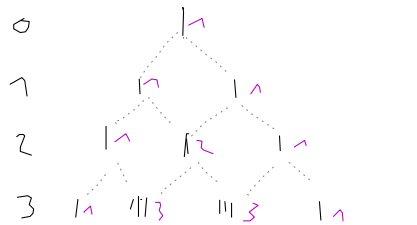


Da γ für Protonen einen negativen Wert hat, ist der höhere Zustand hier β und nicht α . (Elektronen spalten in einen energiereichen α - und einen energiearmen β -Spinzustand)

auf; Protonen in einen energiearmen α - und einen energiereichen β -Spinzustand).

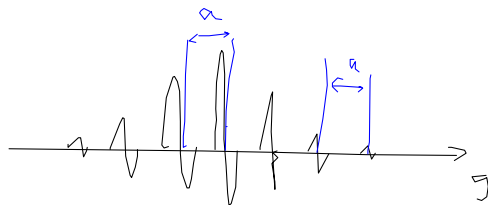
Der Begriff der Hyperfein-Ausplattung ist ein Begriff aus der Spektroskopie. Der Begriff sagt aber nichts über die Art der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen aus (keine Hyperfeinkraft).

Die Aufspaltung äquivalenter Kerne folgt dem Muster nach dem PASCALSchen Dreieck:



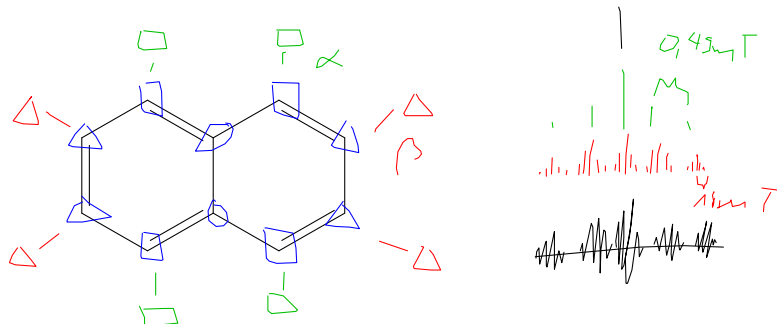
Anzahl der p^+	Signalintensität
0	1
1	1:1
2	1:2:1
3	1:3:3:1
4	1:4:6:4:1
5	1:5:10:10:5:1
6	1:6:15:20:15:6:1

Beispielsweise ist im Benzol-Radikalanion das Signal des einen Elektrons in der Form



aufgespalten mit einer Hyperfeinkonstante (hfc) von $a = 0,375 \text{ mT}$.

Im Naphthalin-Radikalanion

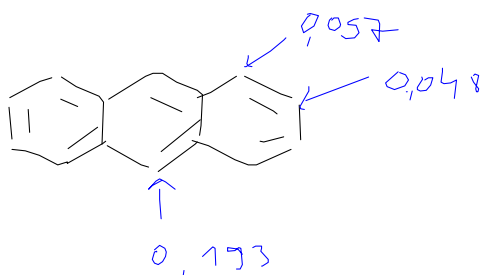


gibt es drei Sorten von Kernen.

Für die α -Protonen ist die Aufspaltung $a = 0,49 \text{ mT}$ und für die β -Aufspaltung $a = 0,18 \text{ mT}$. Damit lässt sich bereits etwas über die Elektronendichteverteilung des LUMO aussagen: sie ist in α -Position höher als in β .

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-05-27
Prof. Dr. Jörg Matsyik

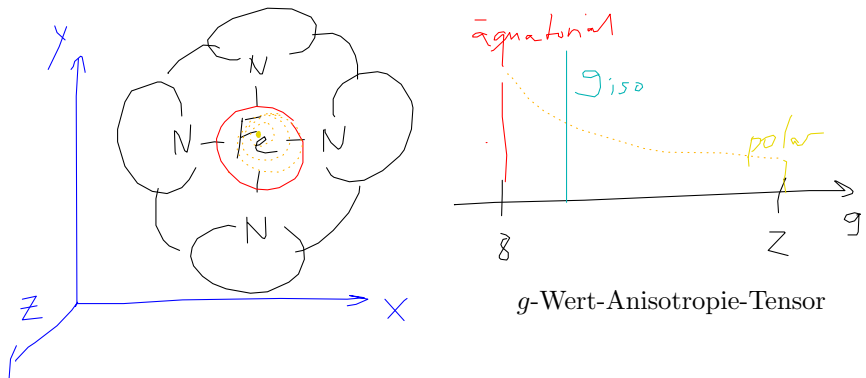
Im Naphthalin



ist die Aufspaltung so komplex, dass ich keine Lust mehr hatte, sie abzuzeichnen.

IMG7478??!!

Noch einmal zur g -Wert-Anisotropie wie beim Hämoglobin:



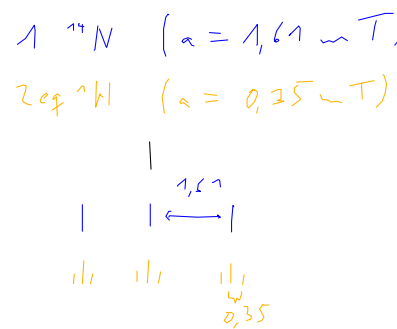
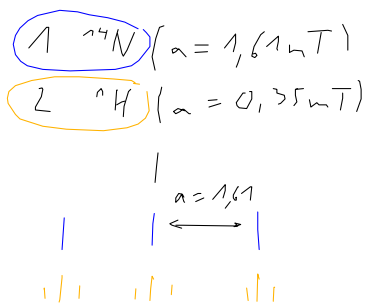
Hier wird sich die Anisotropie bei experimenteller Untersuchung einer Lösung vermutlich nicht beobachten lassen, sofern die Lösung nicht eingefroren wird. Es wird dann stattdessen nur der isotrope g -Wert zu beobachten sein.

^1H -Kerne (Protonen) haben einen Spin von $\frac{1}{2}$ und damit zwei mögliche Spinzustände. ^{14}N -Kerne haben dagegen einen Spin von 1 (^{15}N : $\frac{1}{2}$). Eine Spin- I -Spezies führt zu einer $2I + 1$ -Aufspaltung in Hyperfeinlinien. So spaltet ein einzelnes ^1H in zwei Linien auf, ein ^{14}N dagegen in drei Linien.

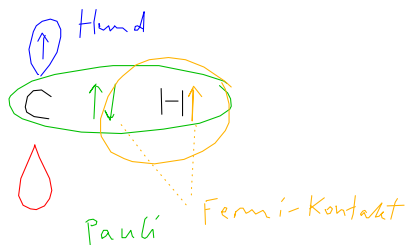
Ein Radikal mit drei äquivalenten ^{14}N -Atomen würde wie folgt aufspalten:



Ein Radikal mit einem ^{14}N und zwei äquivalenten ^1H dagegen nach



Wie genau die Kopplung der ^1H -Kerne mit den Spins in den p_z -Orbitalen der benachbarten C-Atome funktioniert, wird im ATKINS erklärt. Kurz:



5 NMR

5.1 Intro

5.1.1 Zwei Welten

Die NMR entstand im Schnittpunkt theoretischer und praktischer Wissenschaft.

Das STERN-GERLACH-Experiment von 1922 wies prinzipiell den Spin des Elektrons nach (auch wenn es damals anders erklärt wurde). Von RABI wurde das Experiment 1930 perfektioniert und erste Resonanzexperimente mit Mikrowellen durchgeführt

(führte zum Verschwinden der Aufspaltung des Ag-Stroms). Ihm war bereits bekannt, dass es den Elektronenspin gibt.

Auf der empirischen Seite war die magnetische Waage lange bekannt. Auch die Begriffe ?diamagnetisch? und ?paramagnetisch? gab es schon.

Auf der theoretischen Seite stellten sich Fragen wie die nach dem Aufbau des Periodensystems und dem Spin des Elektrons. BETHE und WEIZSÄCKER erweiterten das Aufbauprinzip auf die Atomkerne und postulierten damit den Spin von Atomkernen, der 1930 von STERN an $^1\text{H}^+$ -Kernen gezeigt wurde.

GORTER führte 1936 das erste NMR-Experiment durch, sah aber aufgrund der langen Relaxationszeiten nichts.

1944 wurde das erste EPR-Experiment (ZAVOISKY) durchgeführt. PURCELL und BLOCH führten 1945 ??!?. LÖSCHE und PFEIFFER waren 1950 als erste auf dem Gebiet der experimentellen NMR erfolgreich.

5.1.2 Größen

	Kern-Spins	magnetisches Moment	g -Wert	γ
^1H	$+\frac{1}{2}$	$+2,792 \text{ J T}^{-1}$	$+5,59$	$+26,75 \cdot 10^7 \text{ Hz T}^{-1}$
^{13}C	$+\frac{1}{2}$	$+0,702 \text{ J T}^{-1}$	$+1,40$	$+6,72 \cdot 10^7 \text{ Hz T}^{-1}$
^{15}N	$-\frac{1}{2}$			

Die Grundeinheit des magnetischen Moments ist

$$\mu_N = \frac{e \cdot h}{2m_e} = 5,05 \text{ J T}^{-1}$$

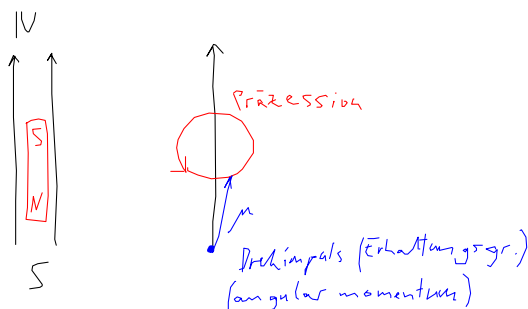
Aus der EPR kennen wir für die ZEEMAN-Aufspaltung von Elektronen

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0$$

Analog gilt in der NMR

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g \cdot \mu_N \cdot B_0 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \omega_L = \gamma \cdot B_0$$

mit der LARMOR-Frequenz ω_L , die nur aus historischen Gründen nicht als ZEEMAN-Frequenz bezeichnet wird.

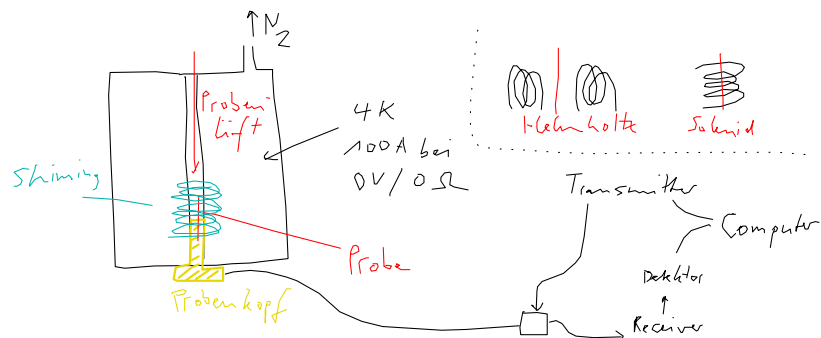


5.1.3 Magnetisches Moment und Magnetisierung

In einem äußeren Magnetfeld nehmen die Kerne bevorzugt einen α -Spin an. Die Spins müssten sich insgesamt zu einem makroskopischen Magnetfeld (makroskopische Magnetisierung M) addieren – warum klebt dann die Wasserflasche nicht am Kühlschrank? Grund ist, dass die ZEEMAN-Aufspaltung nur sehr klein ist, sodass (entsprechend BOLTZMANN-Verteilung) im Gleichgewicht die beiden Zustände nahezu gleich stark populiert sind (nur etwa ein α -Spin-Überschuss auf etwa $2 \cdot 10^5$ Kerne, in der EPR ist ein β -Überschuss von etwa einem auf $2 \cdot 10^4$ Spins zu beobachten).

Aus der nahezu statistischen BOLTZMANN-Verteilung resultiert entsprechend auch eine sehr geringe Empfindlichkeit von EPR- und insbesondere NMR-Methoden (im Vergleich zur UV/vis). Dieses Problem kann umgangen werden, indem Proben gemessen werden, die sich nicht im BOLTZMANN-Gleichgewicht befinden (Hyperpolarisierung nach Ablauf chemischer Reaktionen).

5.1.4 Aufbau eines NMR-Gerätes

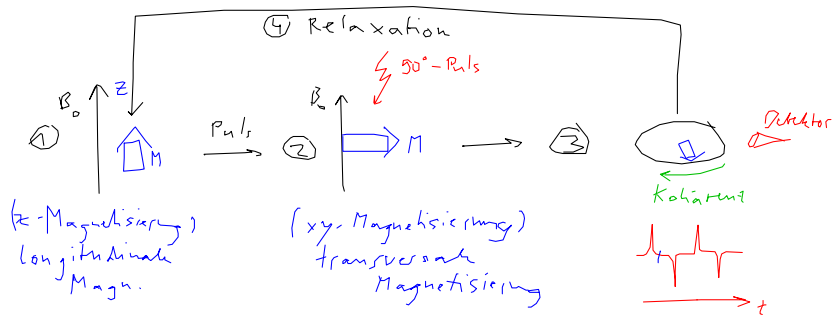


Typische Feldstärken sind

4,7 T	200 MHz ^1H
9,4 T	400 MHz ^1H
18,8 T	800 MHz ^1H
23,5 T	1 GHz ^1H

Besonders verbreitet sind 400 MHz-Systeme – 200 MHz ist schon etwas veraltet; 800 MHz ist noch sehr teuer.

5.2 Puls-Experiment



Wird ein Puls in das System eingestrahlt, so wechseln die Spins in einen Zustand transversaler Magnetisierung. In der Ebene transversaler Magnetisierung gibt es keinen Eigenzustand. Die Spins mit transversaler Magnetisierung drehen sich kohärent in Phase mit der LAMOR-Frequenz.

Molekülspektroskopie

Vorlesung

2014-06-03

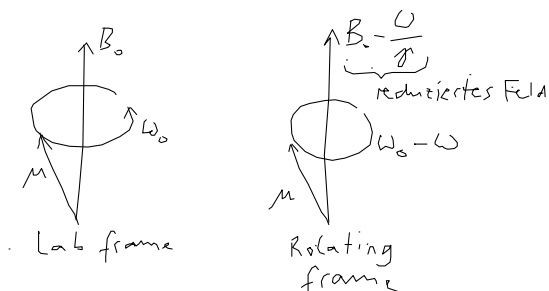
Prof. Dr. Jörg Matysik

Aufgrund der Tatsache, dass es in der transversalen Magnetisierungsebene keinen Eigenzustand gibt, reicht die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung nicht mehr aus, um das Problem zu beschreiben. Es muss die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung verwendet werden. Als Näherung können die Zustände durch die Mischung der Eigenzustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ beschrieben werden:

$$\Psi(t) = c_\alpha(t) \cdot |\alpha\rangle + c_\beta(t) \cdot |\beta\rangle$$

5.2.1 Bezugssystem

Als Bezugssystem für die Rotation kann entweder das Laborkoordinatensystem (*lab frame*) oder das rotierende Bezugssystem (*rotating frame*).



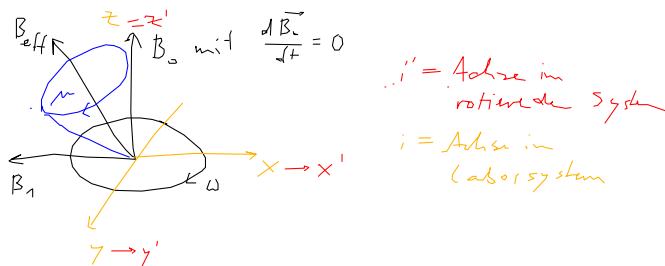
Dass der Magnetismus verschwindet, wenn man sich mit den Kernen mitdreht, ergibt

sich daraus, dass Magnetismus keine absolute Größe ist. Magnetismus tritt nur auf, wenn sich Ladungen bewegen.

Wirft man einen Ball in eine Richtung, in die man sich gleichzeitig bewegt, fliegt der Ball relativ zu dem System, in dem man sich bewegt, schneller als man ihn geworfen hat. Dies hat damit zu tun, dass es kein absolutes Bezugssystem für die Translation gibt. Für die Rotation ist das anders. Dreht man sich und wirft einen Ball, so erhält der Ball nicht den Drehimpuls, den der sich Drehende innehat (stattdessen erhöht sich die Drehgeschwindigkeit des sich Drehenden).

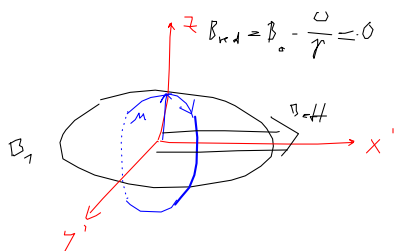
Legt man zusätzlich zum konstanten Feld \vec{B}_0 ein Feld \vec{B}_1 an, so ergibt sich insgesamt ein effektives Feld \vec{B}_{eff} , wobei

$$B_{eff} = \sqrt{B_1^2 + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2}$$



Im Resonanzfall $\omega = \omega_0$ verschwindet das reduzierte Feld und es gilt

$$B_{eff} = B_1$$



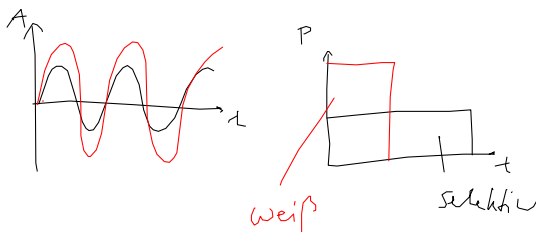
Dass sich das \vec{B}_0 -Feld durch das viel schwächere \vec{B}_1 -Feld außer Kraft setzen lässt, ist nur aufgrund der Resonanz möglich, wenn als ω die ZEEMAN-/LARMOR-Frequenz gewählt wird.

Mit einem 90° - x -Impuls wird eine y -Kohärenz ausgelöst – die Kernmomente werden in die xy -Ebene gebracht, deren Drehbewegung direkt in x -Richtung beginnt. Analog gilt

Pulswinkel (<i>flip angle</i>)	erzeugte Kohärenz
90_x°	y -Kohärenz
90_{-x}°	$-y$ -Kohärenz
90_y°	$-x$ -Kohärenz
90_{-y}°	x -Kohärenz

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-06-10
Prof. Dr. Jörg Matysik

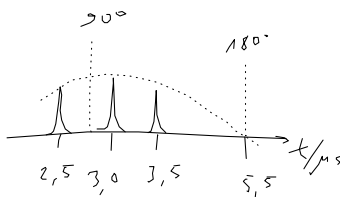
Bei 90° -Pulsen ($\frac{\pi}{2}$ -Pulsen) spielt es eine Rolle, in welcher Richtung eingestrahlt wird, da bei unterschiedlichen Einstrahlungsrichtungen unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden können. Bei 180° -Pulsen (π -Pulsen) spielt die Richtung dagegen in der Regel keine Rolle, da immer der gleiche Endzustand erreicht wird.



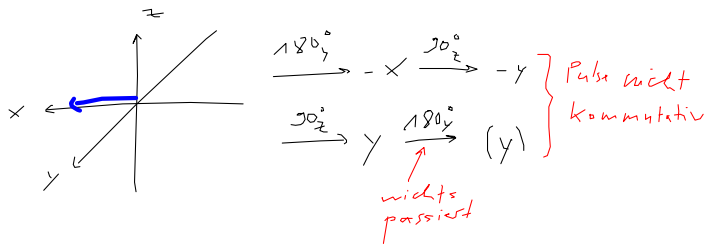
5.2.2 Dispersion und Pulslänge

Die Frequenz des Anregungspulses (LARMOR-Frequenz) ist vorgegeben. Frei ist dagegen die Amplitude der Welle. Je nach Leistung (Amplitude) muss die Zeit entsprechend gewählt werden. Dabei kommt es zu einem Dispersionsphänomen: Je höher die Leistung, desto kürzer muss entsprechend die Puls-Zeit sein. Durch die kurze Pulszeit wird entsprechend der HEISENBERG'schen Unschärferelation die Energieunschärfe größer.

Der am NMR-Gerät wird in der Regel nicht die Leistung eingegeben, sondern die Abschwächung (*attenuation*) in dB. Die maximale Leistung ist dabei nicht beliebig, bei mehr als einigen 100 W besteht die Gefahr der Zerstörung. Mit diesen Leistungen können die Pulse bis zu $3 \mu\text{s}$ kurz sein.



5.2.3 Pulse sind nicht kommutativ



Es gilt das allgemeine Schema

$$\begin{array}{l}
 x \xrightarrow{y} z \\
 x \xrightarrow{z} y \\
 z \xrightarrow{x} y \\
 z \xrightarrow{y} x
 \end{array}$$

5.2.4 Optik

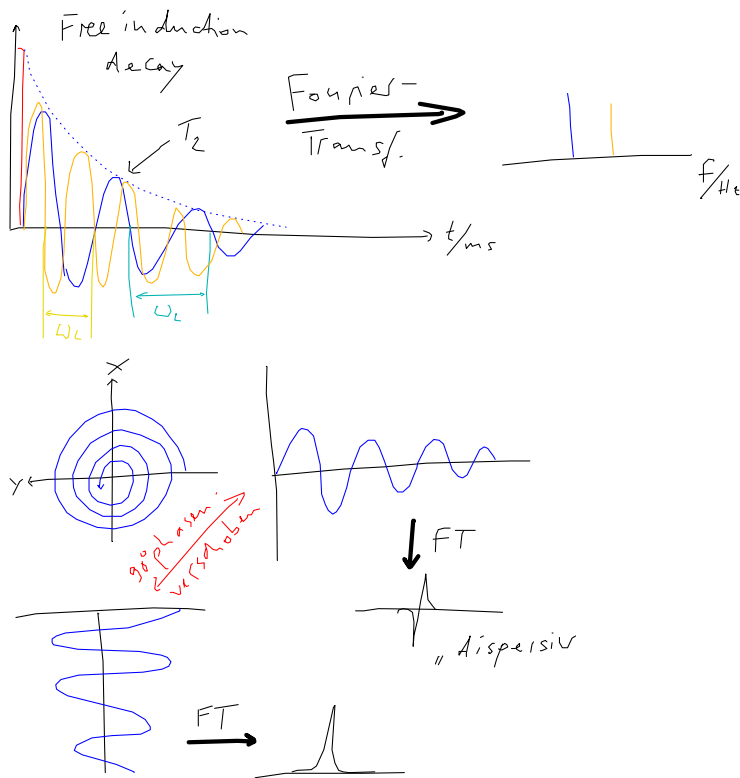
In der Optik werden dieselben Phänomene beobachtet, die auch in der NMR gelten, wenn die Pulse kurz im Verhältnis zur Dauer der Übergänge sind. Da optische Übergänge jedoch wesentlich schneller sind, werden hier Anregungszeiten im Bereich von Femtosekunden benötigt.

5.2.5 Relaxation

In der NMR sind zwei Relaxations-Prozesse bedeutend.

Der T_2 -Prozess ist ein transversaler Prozess. Er ist schneller (Kohärenzzeit kurz) und nur findet nur in der Ebene statt. Hier geht die Kohärenz der Magnetisierung verloren. Da die nicht-kohärente Magnetisierung nicht mehr gemessen werden kann, begrenzt der T_2 -Prozess die Messzeit und die Länge des FID (*free induction decay*).

Der T_1 -Prozess ist ein longitudinaler Prozess. Er ist langsamer (Lebenszeit der Anregung) und stellt die ursprüngliche Magnetisierung in die z -Richtung wieder her. Praktisch ist der T_1 -Prozess bedeutend, da innerhalb der Lebenszeit der Anregung ein neuer Puls keine kohärente Anregung mehr verursachen kann. Er bestimmt somit die Wiederholfrequenz (*cycle delay*).



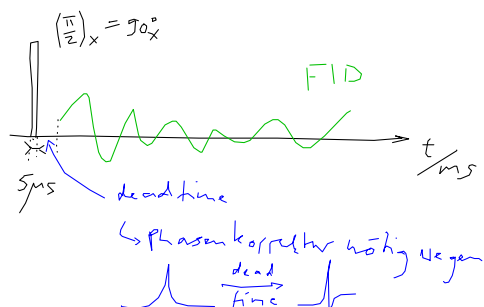
IMG 7648 ??

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-06-16
Prof. Dr. Jörg Matysik

IMG 7742??

Die BLOCH-Gleichung beschreibt (nicht quantentheoretisch) die T_1 - und T_2 -Prozesse.

Um zu verhindern, dass der eingestrahlte Impuls nicht auf den Detektor trifft, wird nach dem Impuls eine gewisse Zeit lang (*dead time*) nicht gemessen. Dies führt oft zu nicht richtig phasierten Signalen und macht eine Phasenkorrektur notwendig:



Zwei Formen von Magnetisierung \vec{M} (makroskopische Größe!) sind prinzipiell messbar:

- transversale Magnetisierung x, y -Magnetisierung (NMR)
- longitudinale Magnetisierung z -Magnetisierung (SQUID) – Der Wiederaufbau der z -Magnetisierung findet durch den T_1 -Prozess statt.

Kohärenz ist die Erscheinung, dass aus der Überlagerung der mikroskopischen Phasen eine messbare makroskopische Magnetisierung entsteht. Ist die Magnetisierung nicht mehr direkt messbar, kann sie dennoch weiterbestehen. Die Lebenszeit der Kohärenz ist durch den T_2 -Prozess gegeben.

Polarisierung beschreibt in der NMR die Kernspin-Polarisierung. Sie ist der Unterschied der α - und β -Spinpopulation. In einem Magnetfeld stellt sich ohne äußeren Puls die BOLTZMANN-Polarisierung der Spinzustände ein. Ein Puls hebt die Polarisation auf und erzeugt Kohärenz.

LARMOR-Frequenz (magnetomechanisches Modell), ZEEMAN-Frequenz (Modell der Optik) und Resonanz (Modell der theoretischen Physik) beschreiben alle dasselbe Phänomen. Dass alle Begriffe parallel verwendet werden, hat historische Gründe.

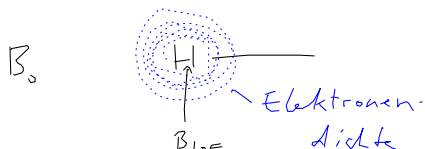
5.3 NMR-Spektrum

Informationen, die aus einem NMR-Spektrum entnommen werden können, sind

- Linienbreite (in Hz)
- chemische Verschiebung (*chemical shift*, in Hz MHz^{-1} oder ppm)
- J-Kopplung (in Hz)

5.3.1 Chemische Verschiebung

Chemische Verschiebung entsteht dadurch, dass die sich um einen Kern bewegenden Elektronen durch ihr Magnetfeld das äußere Magnetfeld B_0 teilweise abschirmen und damit zu einem verringerten Magnetfeld B_{loc} führen.



Die Differenz wird als chemische Verschiebung $\delta \cdot B_0$ bezeichnet. Es gilt

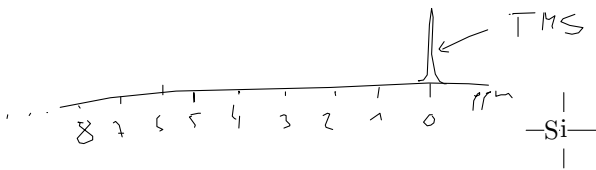
$$B_{loc} = B_0 + \delta \cdot B_0$$

$$= (1 - \sigma) \cdot B_0$$

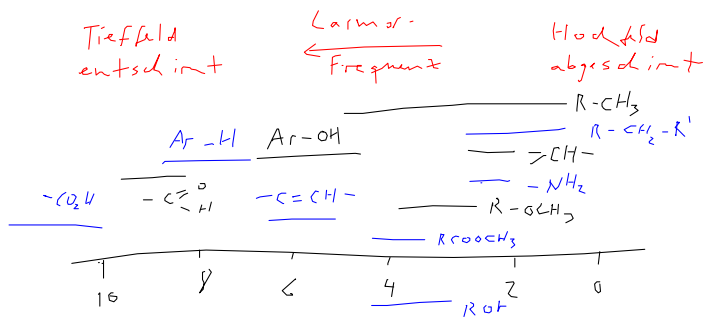
σ wird als Abschirmung (*shielding*) bezeichnet. Die chemische Verschiebung wird auf die Frequenz ν^0 bezogen, bei der ein Standard reagiert:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0}$$

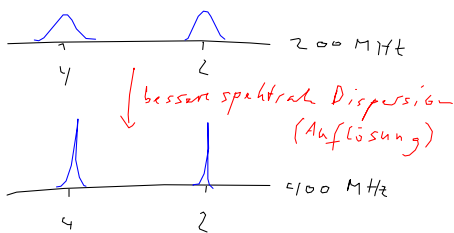
Für ^1H - und ^{13}C -NMR hat sich Tetramethylsilan durchgesetzt:



Der Bereich hoher chemischer Verschiebung wird als Tieffeld-Bereich (entschirmte Kerne), der niedriger chemische Verschiebung als Hochfeld-Bereich (abgeschirmte Kerne) bezeichnet. Typische Verschiebung sind:



Mit steigendem Magnetfeld verbessert sich die Auflösung:



Werden paramagnetische Verbindungen untersucht, können die chemischen Verschiebungen bis in den Bereich von 120 ppm bewegen. Erschwerend können die Relaxationszeiten sich stark verkürzen.

Ein weiterer Effekt ist der Ringstromeffekt, der ebenfalls Einfluss auf die chemische Verschiebung nimmt. Der Ringstromeffekt liegt im Bereich von bis zu 6 ppm (gleich für ^1H - und ^{13}C -Kerne).

Vorteilig am ^1H -Kern ist die hohe Empfindlichkeit. Nachteilig ist der geringe Bereich der chemischen Verschiebungen.

Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-06-17
Prof. Dr. Jörg Matysik

IMG7755??

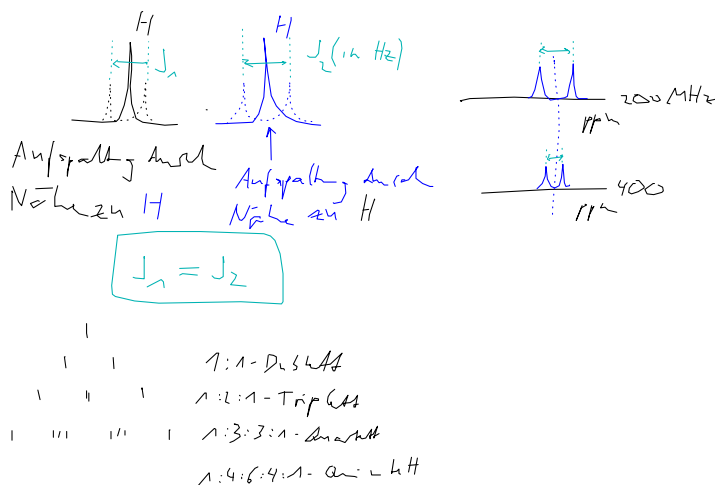
Weitere Entschirmung ist möglich durch Wasserstoffbrücken bei ^1H , Bildung von ^{13}C -Kationen oder Bildung von Radikalen.

NMR-Pulse werden in der Regel in der Mitte des zu beobachtenden NMR-Spektrums gegeben. Der Abstand eines Signals zum gegebenen Puls wird dann als Offset bezeichnet.

5.3.2 J-Kopplung

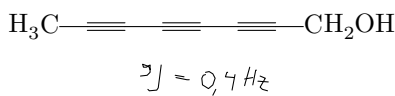
Die J-Kopplung ist eine Wechselwirkung zwischen Kernspins, sie entspricht damit der Hyperfeinwechselwirkung in der EPR. Auch die Theorie der beiden Erscheinungen ist identisch.

Die J-Kopplung wird auch als HEISENBERG-Kopplung (vor allem in der metallorganischen Chemie; HEISENBERG selbst sprach von Austauschwechselwirkungen), Spin-Spin-Kopplung (oder kurz Spin-Kopplung) oder skalare Kopplung bezeichnet. Es handelt sich um eine *through bond*-Wechselwirkung (nicht *through space*).

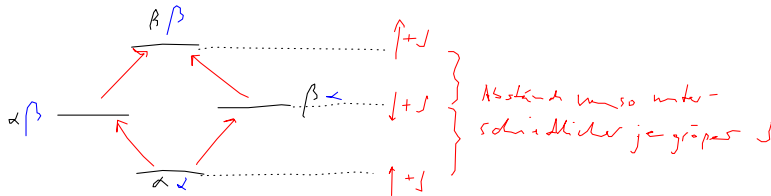


Kopplung	$\frac{J}{\text{Hz}}$
$^1\text{H}-^1\text{H}$	0...20
$^1\text{H}-^{13}\text{C}$	0...250
$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$	0...180
$^1\text{H}-^{31}\text{P}$	0...1000

Kopplung von zwei direkt benachbarten Kernen wird als 1J -Kopplung bezeichnet. Kopplung wird umso schwächer, je weiter die Kerne voneinander entfernt sind (Anzahl der Bindungen). Kopplung wird durch konjugierte Systeme wesentlich besser ermöglicht als durch Systeme von Einfachbindungen. Ein Extrembeispiel für Fernkopplung ist



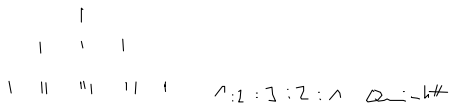
Eine Erklärung dafür, dass miteinander koppelnde Kerne dieselbe Kopplungskonstante aufweisen, lässt sich finden, indem das Gesamtsystem der Spins betrachtet wird.



Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-06-23
Prof. Dr. Jörg Matysik

Quadrupolkerne

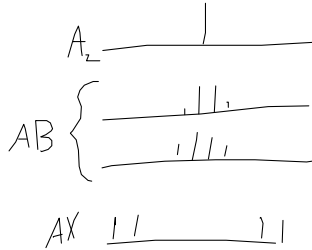
Bei sogenannten Quadrupolkernen (Kerne, die einen Spin größer als $\pm\frac{1}{2}$ aufweisen, etwa ^{14}N) gilt die Aufspaltungsregel mit dem PASCALSchen Dreieck nicht mehr. Beispielsweise ist bei Spin $I = 1$ folgendes Aufspaltungsmuster zu beobachten:



Wechselwirkung von J-Kopplung und chemischer Verschiebung

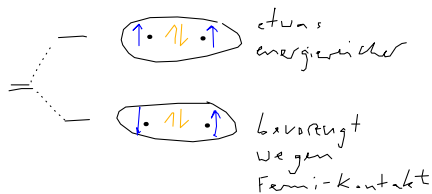
Die chemische Verschiebung kann nicht immer getrennt von der J -Kopplung betrachtet werden. Es gibt drei Arten von Wechselwirkungen zwischen Kernen: A_2 -Kerne (zwei sehr ähnliche Kerne spalten nicht auf), AX-Kerne (relativ große Abstände, die

gegenseitig mit derselben Kopplungskonstante J_{AX} aufspalten) und AB-Kerne. Letztere sind Zwischenfälle, die ungewöhnliche Kopplungsmuster aufweisen können.



Pfad der J-Kopplung

Aufgrund der Spin-Ausrichtung der Elektronen in der Bindung weisen auch die Kernspins eine Vorzugsrichtung auf. Diese Wechselwirkung der Vorzugsrichtungen wird als FERMI-Kontakt bezeichnet.



5.4 Relaxation

Bez.	Art	praktische Bedeutung
T_1	longitudinal	bestimmt Cycle delay
T_2	transversal	bestimmt Länge des FID

5.4.1 Prozesse, die T_2 beeinflussen

Die Länge des FID bestimmt wiederum die Breite des Peaks (angegeben als Breite auf halber Peakhöhe, *full width at half height* FWHH). Für die FWHH $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ gilt:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{T_2}{\pi}$$

- Flip-Flop-Prozess: Ein Spin kehrt sich um, die Überschussenergie kehrt zum Teil einen anderen Spin um, geht zum Teil an die Matrix verloren.
- Flip-Prozess: Ein einzelner Spin kehrt sich um, die Überschussenergie geht an die Matrix verloren.
- Die Larmor-Frequenz hängt auch von der Stärke des Magnetfeldes ab. Ist das Magnetfeld an verschiedenen Stellen der Probe unterschiedlich stark (durch klei-

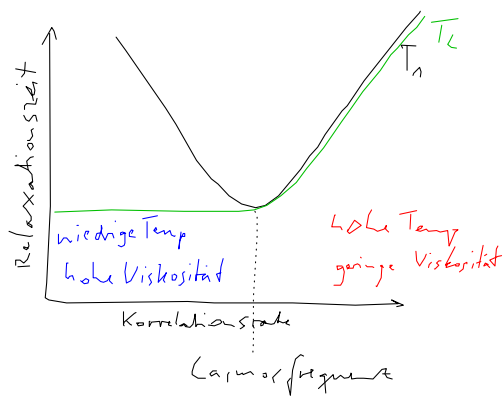
ne Inhomogenitäten) bewegen sich die Wellen an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich schnell. Dies führt ebenfalls zum Verlust an Kohärenz.

- Auch die unterschiedlichen Larmor-Frequenzen der Kerne in verschiedenen chemischen Umgebungen führen zum Verlust der makroskopischen Magnetisierung. Hierbei handelt es sich aber um einen kohärenten Prozess, dessen Einfluss durch Umkehrung des Magnetfeldes oder Nutzung einer besonderen Pulssequenz wieder rückgängig gemacht werden kann.

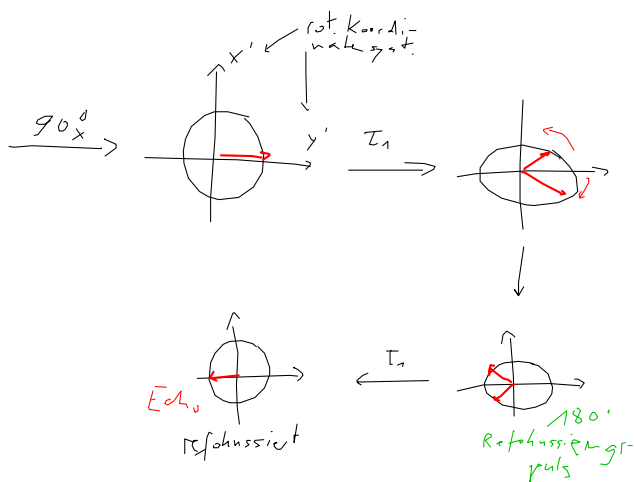
Flip-Flop- und Flip-Prozesse machen die reine Relaxation aus und werden mit T_2 bezeichnet (echtes T_2). Die experimentelle Relaxationszeit (experimentelle Relaxationszeit) wird mit T_2^* bezeichnet.

Die Relaxationszeit ist abhängig von

- Temperatur
- Magnetfeldstärke



5.4.2 Spin-Echos



5.4.3 Bestimmung von T_1

Es wird eine Serie von Experimenten der Schrittfolge

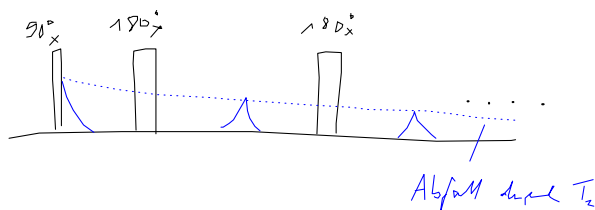
1. 180° -Puls
2. Warten
3. 90° -Puls
4. Messen

durchgeführt. Die Wartezeit im zweiten Schritt wird variiert. T_1 kann dann über den Nulldurchgang bestimmt werden.

5.4.4 Bestimmung von T_2

Hierzu dient das CPMG-Experiment (erfunden von CARR, PURCELL; verbessert von MAIBOOM, GILL):

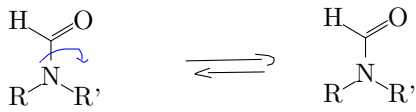
- 90° -Puls
- Wartezeit
- 180° -Puls
- Wartezeit
- Wiederholung von Schritt 3 und 4



Molekülspektroskopie
Vorlesung
2014-07-07
Prof. Dr. Jörg Matysik

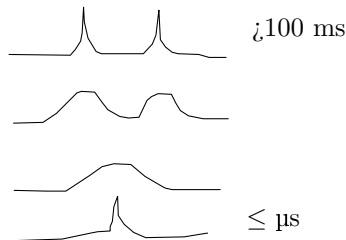
5.5 Dynamik

Das Amid



unterliegt einer schnellen Drehung um die C–N-Bindung. Während in der schnellen IR beide Zustände (sowie alle Zwischenzustände) beobachtet werden können, woraus durch Aufsummation eine sehr breite IR-C=O-Valenzbande resultiert, wird in der NMR nur ein gemittelter Zustand beobachtet, der sehr scharf sein kann.

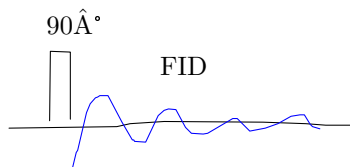
Allgemein gilt, dass unterschiedlich schnelle Methoden unterschiedlich auf die Dynamik von Molekülen reagieren. Während mit den schnellen Methoden alle Zustände beobachtet werden können, sind mit langsameren Methode nur gemittelte Zustände zugänglich.



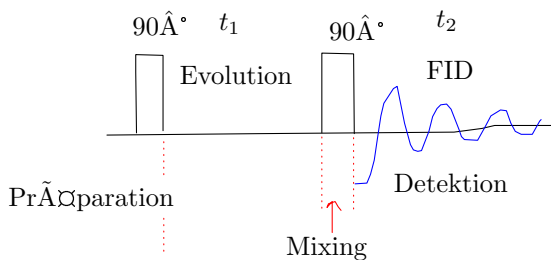
5.6 Methoden

5.6.1 2-dimensionale NMR

Für die 1-dimensionale NMR reicht ein einzelner Puls aus:



In der 2-dimensionalen NMR werden mindestens zwei Pulse verwendet. Das einfachste 2D-NMR-Experiment ist ein einfaches COSY-Experiment (*J*-Kopplung *through bond*):



Viele solcher NMR-Experimente bilden zusammen ein 2D-Experiment. Mixing ist da-

bei die Periode, in der ein gewisser Anteil der xy -Magnetisierung in z -Magnetisierung umgewandelt wird. Je nachdem, aus welcher Richtung (x oder y) der zweite Puls kommt, kann er die xy -Magnetisierung zu bestimmten Teilen aufheben.

Nach Aufnahme aller Experimente kann aus jedem Experiment ein Spektrum bestimmt werden. Die LARMOR-Frequenz wird dann zweifach beobachtet: einerseits als chemische Verschiebung im einzelnen NMR-Spektrum als auch in der Modulation der Signalstärke in Abhängigkeit von der Evolutionszeit. Wird die zeitliche Veränderung der Signalstärke noch einer FOURIER-transformiert, so werden aus den Linien Punkte in einem 2D-Diagramm.

Andere 2D-Experimente haben unterschiedliche physikalische Grundlagen. Während COSY über J -Kopplung *through bond* funktioniert, nutzt NOESY dipolare magnetische *through space*-Wechselwirkungen.

Die 2D-NMR-Experimente wurden als Vorbild für 2D-Experimente mit Wechselwirkung auch anderer elektromagnetischer Strahlungsformen genommen. Optische 2D-Experimente sind jedoch sehr viel schwieriger, da die Evolutionszeiten im Bereich von Femto- und Attosekunden liegen müssen.

Molekülspektroskopie

Vorlesung

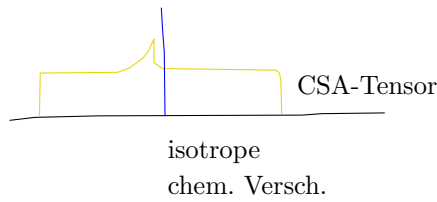
2014-07-14

Prof. Dr. Jörg Matysik

5.6.2 Festkörper-NMR

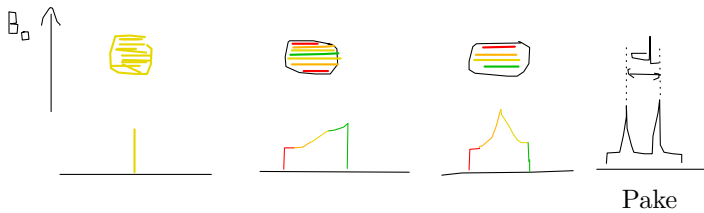
Bei der Betrachtung der Elektronendichteverteilung eines einzelnen Moleküls (etwa Benzol) fällt auf, dass für jedes Atom die chemische Verschiebung anisotrop sein müsste. Die Tatsache, dass in Lösung nur ein Signal beobachtet wird, kommt dadurch zustande, dass sich das Molekül in Lösung frei drehen kann. Diese Rotation ist viel schneller als das Dauer des NMR-Experiments, sodass als chemische Verschiebung ein Mittelwert beobachtet wird.

Wird die Lösung eingefroren, so ist jedes einzelne Molekül in seiner Orientierung eingefroren. Es wird die chemische Verschiebung so anisotrop beobachtet, wie sie im einzelnen Molekül tatsächlich auftritt. Das Phänomen wird als *chemical shift anisotropy* (CSA) bezeichnet.



Die Messung des CSA-Tensors eines Signals ermöglicht eine sehr detaillierte Untersuchung der Struktur der Elektronenhülle. Die Breite des Signals wird aber zum Nachteil, sobald mehr als nur ein Kern in dem untersuchten Bereich aktiv ist.

Die Betrachtungen sind analog zur EPR:

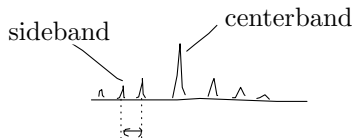


Neben Anisotropie des CSA-Tensors gibt es auch Anisotropie in der dipolaren Wechselwirkung (Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne). Dies führt zum PAKE pattern mit dem Parameter d , der direkt proportional zum Abstand der Kerne ist und eine sehr genaue Bestimmung desselben erlaubt (vergleichbar mit $\pm 0,1 \text{ \AA}$ RKSA-Auflösung).

Eine verbreitete Methode, um auch im Festkörper gemittelte Signale zu erhalten, ist das *magic angle spinning* (MAS). Die Probe wird im Magnetfeld so positioniert, dass sie mit den Feldlinien einen Winkel von $54,74^\circ$ bildet (genau die Raumdiagonale) und dann im MAS-Rotor sehr schnell gedreht. Je schmaler das Probenbehältnis, desto größer kann die Drehzahl sein.

Durchmesser	Rotation
7 mm	5 kHz
4 mm	12 kHz
1 mm	80 kHz

Im Spektrum liefert dies folgendes Bild:



Der Abstand der Seitenbanden ist gleich der MAS-Frequenz. Außerdem steigt mit der Drehfrequenz die Intensität der Hauptbande und die der Seitenbanden nimmt ab.

6 Alles