

2 Spektroskopie

2.1 Einleitung

Mikrowellen-Spektroskopie ist ein Teil der Molekular-Spektroskopie, welche die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie untersucht. Ein Ziel der Spektroskopie ist es zum Beispiel, die Struktur von Molekülen zu bestimmen, wie deren Bindungslängen, Bindungswinkel, Trägheitsmomente und Massen. Diese Informationen sind wesentlich für die physikalische Chemie. Zudem gibt es eine Reihe von indirekten Anwendungen, wie etwa die Bestimmung der Zusammensetzung der Atmosphäre oder deren Transmissionsvermögen oder der Nachweis von Molekülverbindungen in interstellarem Gas.

Molekülspektren kommen durch eine Reihe von Übergängen zwischen den möglichen Energieniveaus zustande. Es gibt elektronische Übergänge, Vibrations- und Rotationsübergänge. Diese sind nicht voneinander unabhängig und die Komplexität der Spektren stammt von deren Wechselwirkung her. Wechselt ein Molekül von einem Energieniveau auf ein anderes, so ist mit diesem Energieunterschied ΔE ein Photon der Frequenz $\nu = \Delta E/h$ verknüpft, wobei h hier die Planck Konstante ist. Den diversen Energieniveau-Unterschieden entsprechen somit Photonen unterschiedlicher Energie resp. Frequenzen oder Wellenlängen. Eine schematische Darstellung der verschiedenen möglichen Arten von Energieniveaus zeigt Figur (2.1).¹ Es wird sich zeigen, dass im Mikrowellenbereich vor allem Übergänge zwischen Rotationsniveaus eine Rolle spielen.

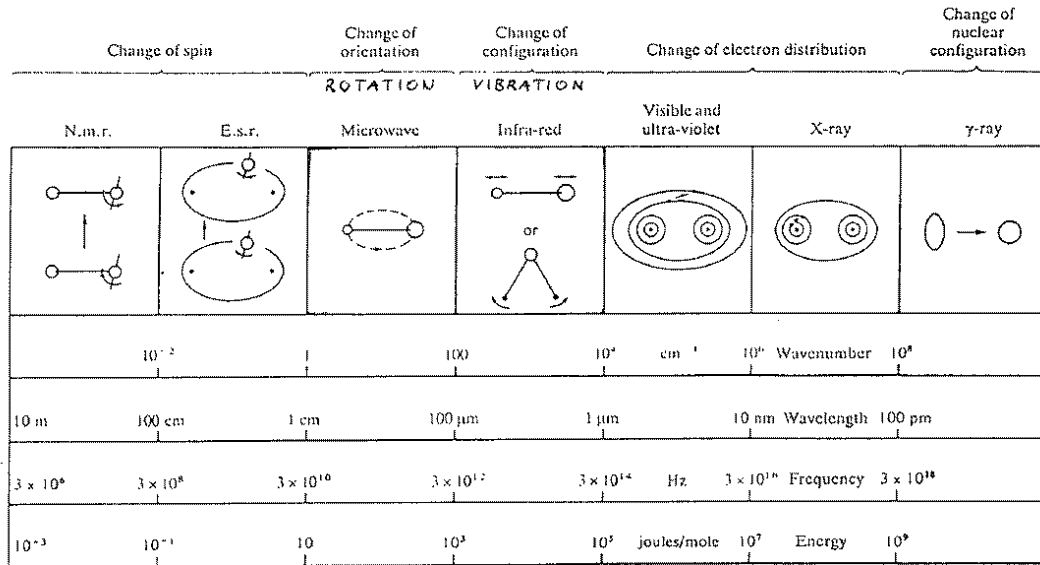
In der Spektroskopie wird eine Reihe von verschiedenen Einheiten verwendet. Die Idee dahinter ist, dass Wellenlängen, Frequenzen und Energien in kleinen Zahlen ausgedrückt werden können und sich nicht über viele Zehnerpotenzen erstrecken. Insbesondere werden in der Mikrowellen-Spektroskopie andere Einheiten verwendet als etwa in der Infrarot-Spektroskopie. Im Mikrowellen-Bereich dominiert die Frequenz, ausgedrückt in GHz . Da Rotationsübergänge auch in der Infrarot-Region eine Rolle spielen, wo andere Einheiten verwendet werden, und Datenbasen über Moleküle von verschiedenen Anwendern gebraucht werden und entsprechend auch unterschiedliche Einheiten verwenden, soll hier eine kleine Zusammenstellung gängiger Einheiten gegeben werden.

Wellenlängen: λ in $\mu m = 10^{-6}$ m
nm = 10^{-9} m

Wellenzahl: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}

¹Figur aus Banwell und McCash, Fundamentals of molecular spectroscopy, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 1994

2 Spektroskopie



The regions of the electromagnetic spectrum.

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Arten von Energieniveaus bei einem Molekül

Achtung: Nicht verwechseln mit der Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$!

Frequenz: $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu}$ c in cm/s!

$$\omega = 2\pi\nu, \quad \bar{\omega} = 2\pi\bar{\nu}, \quad \omega = \bar{\omega}c$$

Energie: $\Delta E = h\nu$ $\nu = \frac{\Delta E}{h}$, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Js

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$

$$\varepsilon = \frac{E}{hc} \quad \text{Energie in cm}^{-1}$$

Man merke sich: $1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 29.978 \text{ GHz}$

Es stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen eigentlich ein Molekül von einem Energieniveau auf ein anderes wechselt. Eine detaillierte Auskunft darüber gibt uns die Quantenphysik mit den entsprechenden Auswahlregeln. Damit ein Molekül überhaupt mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten kann, braucht es einen elektrischen oder magnetischen Effekt, hervorgerufen durch eine nukleare, molekulare oder elektronische Konfigurationsänderung, welcher mit dem \vec{E} - resp. \vec{B} -Feld interagiert. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten. Das Molekül muss permanent oder wenigstens vorübergehend einen Dipol darstellen. Im Mikrowellenbereich treten vorwiegend Rotationsspektren auf. Damit ein Molekül „mikrowellenaktiv“ ist, muss es ein permanentes Dipolmoment aufweisen, wie z.B. im Falle von CO, H₂O, HCl, O₃ etc. Falls kein

2 Spektroskopie

permanentes Moment vorliegt, wie z.B. im Falle von H_2 oder CO_2 , so sind die Moleküle „mikrowellen-inaktiv“². Das bewirkt natürlich eine Einschränkung der Anwendungen der Mikrowellen Spektroskopie. Es sei darauf hingewiesen, dass das Dipolmoment häufig in den Einheiten „Debye“ angegeben wird, d.h. [D], wobei $1 \text{ D} \hat{=} 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

Bsp.: $\mu_{H_2O} = 1.85 \text{ D}$

$\mu_{HCl} = 1.08 \text{ D}$

Moleküle, die vibrieren, können vorübergehend ein Dipolmoment aufweisen und dadurch mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten. Dabei gilt, dass ein symmetrisches Dehnen nicht „infrarotaktiv“ ist, wogegen ein asymmetrisches Dehnen sehr wohl aktiv ist. Vibrationsübergänge liegen häufig im infraroten Bereich des Spektrums.

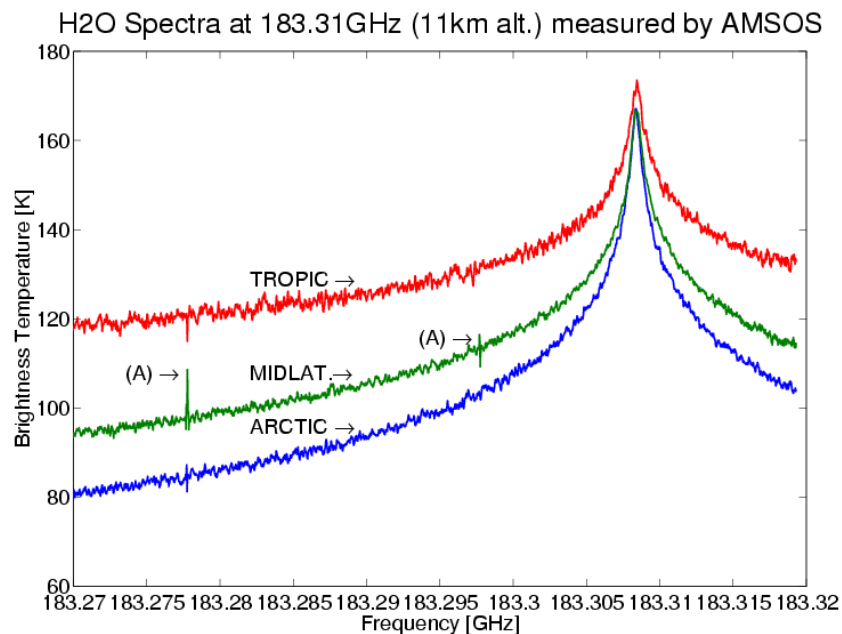


Abbildung 2.2: Gemessene Spektren von Wasserdampf bei einer Frequenz von 183.31 GHz für verschiedene geographische Breiten. Die Linienintensität ist als sog. Helligkeitstemperatur in Kelvin angegeben. Bei (A) markiert sind künstlich erzeugte Signale zu Eichzwecken.

Ein gemessenes Mikrowellenspektrum zeigt Figur (2.2). Wie man sieht, hat die Linie eine bestimmte Linienform und ist nicht „unendlich scharf“, wie man das, entsprechend einem wohl definierten Übergang von einem Niveau auf ein anderes, erwarten könnte. Man sieht auch, dass das Spektrum nicht eine ideale glatte Kurve ist, sondern dass es verrauscht ist, was einer Eigenschaft eines realen Messsystems entspricht. Wir wollen uns in den kommenden Abschnitten mit folgenden Fragen beschäftigen:

- Bei welchen Frequenzen finden Übergänge statt?

²Obschon O_2 kein permanentes Dipolmoment aufweist, ist es mikrowellenaktiv, da ein ungepaarter Spin vorliegt

- Wie gross ist die Linienintensität und wodurch wird sie bestimmt?
- Wodurch ist die Linienform gegeben?
- Welche Verbreiterungsmechanismen spielen eine Rolle?
- Wie viel Strahlung wird bei der Wechselwirkung in einem bestimmten Volumen absorbiert oder emittiert?

Die Beantwortung dieser Fragen wird uns auf die zentrale Grösse des Absorptionskoeffizienten führen. Damit werden wir eine Reihe von Anwendungen der Mikrowellen-Spektroskopie verstehen lernen.

2.2 Rotationspektren

2.2.1 Klassierung der Moleküle

Es ist üblich die Rotation eines Moleküls in Komponenten bezüglich drei senkrecht aufeinander stehender Achsen durch den Schwerpunkt zu zerlegen. Wir bezeichnen die Achsen mit A , B und C . Das Molekül weist dann bezüglich jeder Achse ein Trägheitsmoment auf, nämlich I_A , I_B , und I_C , wobei $I = mr^2$. Dabei ist m die Masse und r der Abstand wie üblich. Die Moleküle können dann entsprechend der relativen Grösse der Trägheitsmomente klassiert werden.

- Lineare Moleküle:
Alle Atome liegen auf einer Linie. Bsp.: H-Cl, Cl-O, O-C-S
Die Rotation um die Bindungsachse weist natürlich nur ein vernachlässigbar kleines Trägheitsmoment auf, da der Abstand der Masse von der Achse nahezu Null ist.
Ene End-über-End Rotation und eine Rotation senkrecht dazu sind aus Symmetriegründen gleich, so dass $I_B = I_C$.
- Symmetrischer Kreisel (sym. top):
Bsp.: CH_3Cl ³, NH_3 , C_6H_6 Wie auch bei einem linearen Molekül ist aus Symme-

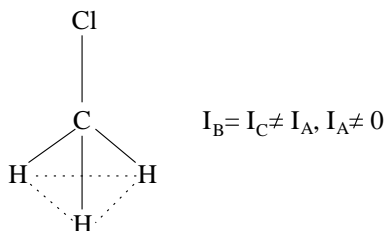


Abbildung 2.3: Schema eines symmetrischen Kreisels

³Methylchlorid ist die einzige natürliche Quelle von Chlor in der Atmosphäre

2 Spektroskopie

triegründen das Trägheitsmoment senkrecht zur Bindungsachse gleich, $I_B = I_C$, allerdings ist nun I_A nicht mehr vernachlässigbar. Zusätzlich unterscheidet man:

- $I_B = I_C > I_A$ → prolate, Zigarre
- $I_B = I_C < I_A$ → oblate, Scheiben

Bsp.:

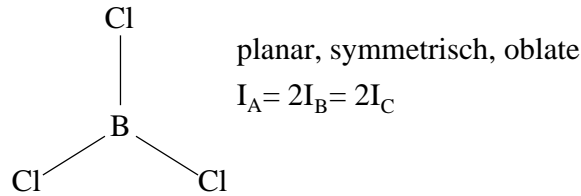


Abbildung 2.4: Schema eines Scheiben-förmigen Moleküls

- Sphärische Kreisel:

Ein Molekül bei dem alle drei Trägheitsmomente gleich gross sind, d.h. $I_A = I_B = I_C$, nennt man sphärischen Kreisel. Ein Beispiel dieser Gattung ist Methan, CH_4 . Diese Moleküle weisen kein permanentes Dipolmoment auf und haben infolge dessen auch keine Rotationsspektren.

- Asymmetrische Kreisel:

Die meisten Moleküle gehören zu dieser Gattung und sind dadurch ausgezeichnet, dass $I_A \neq I_B \neq I_C$.

Bsp.: H_2O , O_3



Abbildung 2.5: Schema eines asymmetrischen Kreisels

Eine schematische Übersicht über die verschiedenen Molekültypen und die zugehörigen Trägheitsmomente zeigt Figur (2.6).⁴

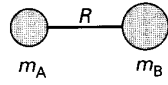
Für die exakte Beschreibung, der Molekülbewegungen müsste die Schrödingergleichung gelöst und die zugehörigen Energieeigenwerte bestimmt werden. Dabei geben Auswahlregeln an, ob ein Übergang erlaubt oder verboten ist. Die Auswahlregeln geben an, unter welchen Bedingungen das Übergangsdipolmoment $\mu_{1,2}$ zwischen zwei Zuständen, die durch die Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 beschrieben werden, von Null verschieden ist. Dabei ist

$$\mu_{1,2} = -e \int \Psi_1^* \mathbf{r} \Psi_2 dV. \quad (2.1)$$

⁴Figur aus Atkins und Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 3rd edition, Oxford University Press, 1997

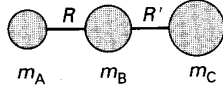
2 Spektroskopie

1. Diatomics

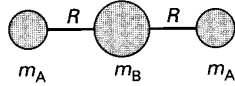


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Linear rotors

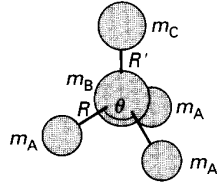


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



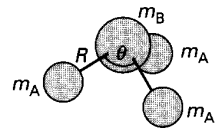
$$I = 2m_A R^2$$

3. Symmetric rotors



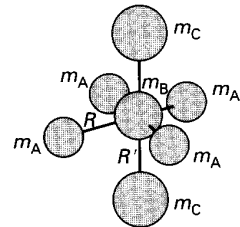
$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2 \cos \theta) + \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R [\frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta)]^{1/2} \}$$



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

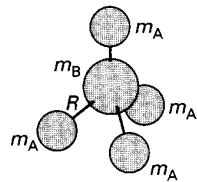
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2 \cos \theta)$$



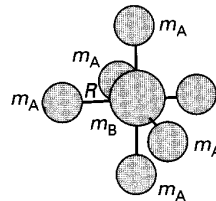
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

Abbildung 2.6: Trägheitsmomente verschiedener Moleküle.

Die Hauptauswahlregel für Rotationsübergänge sagt, dass das Dipolmoment permanent sein muss, d.h. das Molekül muss polar sein, damit μ nicht verschwindet. Eine genauere Untersuchung über die Bedingungen, wann $\mu_{1,2}$ nicht verschwindet, führt auf die spezifischen Auswahlregeln. Diese bezeichnen die erlaubten Übergänge in Form der möglichen Quantenzahlen.

Wir wollen uns aber im Rahmen dieser Vorlesung nicht mit der Quantentheorie der Moleküle beschäftigen, sondern auf semiklassische Art bestimmen, welche Übergänge möglich sind. Dies mit dem Ziel zu verstehen, bei welchen Frequenzen Rotationslinien auftreten. Für Details zur Quantenmechanik der Moleküle sei auf die Literatur verwiesen, insbesondere auf das Buch von Atkins.

Wir betrachten zunächst simple zweiatomige Moleküle.

2.2.2 Der starre Rotor

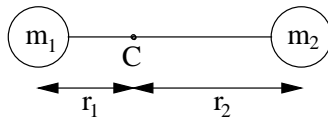


Abbildung 2.7: Modell des starren zweiatomaren Rotors

Der starre Rotor (Figur(2.7)) besteht aus zwei Atomen der Massen m_1 und m_2 im Abstand r_0 , die um den Schwerpunkt C rotieren können. Es gilt

$$r_0 = r_1 + r_2 \quad , \quad m_1 r_1 = m_2 r_2. \quad (2.2)$$

Für das Trägheitsmoment folgt

$$\begin{aligned} I &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \\ &= m_2 r_2 r_1 + m_1 r_1 r_2 \\ &= r_1 r_2 (m_1 + m_2). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Für r_1 resp. r_2 gilt

$$r_1 = \frac{m_2 r_0}{m_1 + m_2} \quad \text{resp.} \quad r_2 = \frac{m_1 r_0}{m_1 + m_2}. \quad (2.4)$$

Damit erhält man für das Trägheitsmoment:

$$\begin{aligned} I &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2 \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei wurde noch die reduzierte Masse⁵ μ eingeführt.

⁵ μ nicht verwechseln mit dem Dipolmoment μ

2 Spektroskopie

Analog zum H-Atom kann man nun die Schrödingergleichung aufstellen und erhält für die Energieeigenwerte:

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

J ist die Rotationsquantenzahl und die Energie des entsprechenden Niveaus ist $E_{rot} = E_J$ in Joule. Es ist auch üblich den Energiewert in der Dimension $[cm^{-1}]$ anzugeben, wie weiter oben bereits erwähnt, gemäss

$$\begin{aligned} \varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} &= \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) \quad \text{in } cm^{-1} \quad (I = I_B = I_C) \\ &= B J(J+1). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die für das Molekül charakteristische Konstante B heisst Rotationskonstante:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad [J] \quad (2.8)$$

$$\hat{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad [cm^{-1}]. \quad (2.9)$$

B liefert Information über Aufbau und Struktur des Moleküls. Im Prinzip kann J beliebig gross sein. Grosse J heisst aber grosse Energien und somit grosse Zentrifugalkräfte, die das Molekül auseinander reissen könnten. Das Modell des starren Rotors sieht aber dies nicht vor.

Die Auswahlregeln sagen nun, dass lediglich ein Unterschied von $\Delta J = \pm 1$ möglich ist. Das bedeutet, dass Rotationsübergänge mit den Frequenzen ν , resp. Wellenzahlen $\bar{\nu}$ möglich sind:

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) \quad [\text{Hz}] \text{ mit } B \text{ aus (2.8)} \quad (2.10)$$

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2\hat{B}(J+1) \quad [cm^{-1}] \text{ mit } \hat{B} \text{ aus (2.9)} \quad (2.11)$$

Das Spektrum besteht somit aus aequidistanten Linien mit den Abständen $2B$. Da das Trägheitsmoment I im Nenner von B steht, werden schwerere Moleküle ein langwelligeres Spektrum mit kleineren Abständen der Linien haben als es leichtere Moleküle aufweisen. Da für eine Rotation um die Längsachse $I_A \approx 0$, bedeutet das, dass das zugehörige B sehr gross würde, was wiederum bedeutet, dass es sehr viel Energie brauchen würde, um das Molekül in den Zustand $J = 1$ zu bringen. Einige charakteristische Werte für die Rotationskonstante, resp. Werte der Linienabstände sind:

Einige Werte:	Molekül	$2\hat{B}$ $[cm^{-1}]$	ν ($J = 0$) $[GHz]$
	H ³⁵ Cl	20.79	≈ 624
	CO	3.84	115
	HBr	14.9	447

Wir sind nun in der Lage vorausszusagen, bei welchen Frequenzen eine Rotationslinie auftritt, vorausgesetzt die Rotationskonstante B , resp. das Trägheitsmoment des Moleküls ist bekannt. Andererseits kann umgekehrt von der Frequenz sehr einfach auf den Abstand der beiden Atome eines linearen Moleküls geschlossen werden. Als simple Übung bestimme man den Abstand⁶ zwischen C und O im CO-Molekül?

2.2.3 Linienintensität des starren Rotors

Als nächstes wollen wir betrachten, wie wahrscheinlich die verschiedenen Übergänge sind, da dies ein Mass für die Linienstärke sein wird. Es zeigt sich, dass die Übergänge $J \rightarrow J+1$ alle gleich wahrscheinlich sind, jedoch die Besetzung der jeweiligen J -Zustände verschieden ist. Dies ist eine Folge der Boltzmann-Verteilung. Die Linienstärke wird direkt proportional der Anzahl Moleküle im jeweiligen Zustand sein. Es gilt

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-E_J/kT} = e^{-\hat{B}hcJ(J+1)/kT}. \quad (\text{Achtung: } c \text{ in } \text{cms}^{-1}!) \quad (2.12)$$

Bsp.: $\hat{B} = 2 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 300 \text{ K} \rightarrow \frac{N_1}{N_0} \approx 0.98$

Das zeigt, dass ungefähr gleich viele Moleküle im ersten angeregten Zustand, d.h. $J = 1$ zu finden sind wie im Grundzustand. Die thermische Energie, d.h. kT , für Raumtemperatur ist ca. $1/40 \text{ eV} \hat{=} 200 \text{ cm}^{-1}$, d.h. gross gegenüber B . Somit sind bei „normalen“ Temperaturen viele Rotationsniveaus besetzt!

Es ist aber nicht nur die Anzahl der Moleküle in einem Zustand, was die Linienintensität bestimmt, sondern gilt es zu beachten, dass zusätzlich die Energiezustände entartet sein können. Das bedeutet, dass es Energiezustände gibt, die dieselbe Energie haben. Klassisch betrachtet sind Energie E und Drehimpuls \vec{P} eines Rotors gegeben durch

$$E = \frac{I\omega^2}{2} \quad \vec{P} = I\vec{\omega} \quad \rightarrow P = \sqrt{2EI}. \quad (2.13)$$

Die Energiezustände sind aber gequantelt und demzufolge auch der Drehimpuls:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2I} J(J+1) \quad \rightarrow 2EI = J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2} = J(J+1)\hbar^2 \quad (2.14)$$

$$|\vec{P}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar. \quad (2.15)$$

Da der Drehimpuls eine vektorielle Grösse ist, hat er auch eine Richtung. Für die Komponente in einer Referenzrichtung, z.B. z-Achse, gilt aber, dass sie auch gequantelt ist und zwar

$$P_z = M\hbar \quad M = J, J-1, \dots, -J. \quad (2.16)$$

Dies ist in Figur (2.8) graphisch dargestellt. Jeder Energiewert ist demnach $(2J+1)$ -fach entartet.⁷

⁶Der Abstand beträgt 0.113 nm

⁷Dies gilt für lineare Moleküle. Der sphärische Rotor ist noch viel stärker entartet, nämlich $(2J+1)^2$

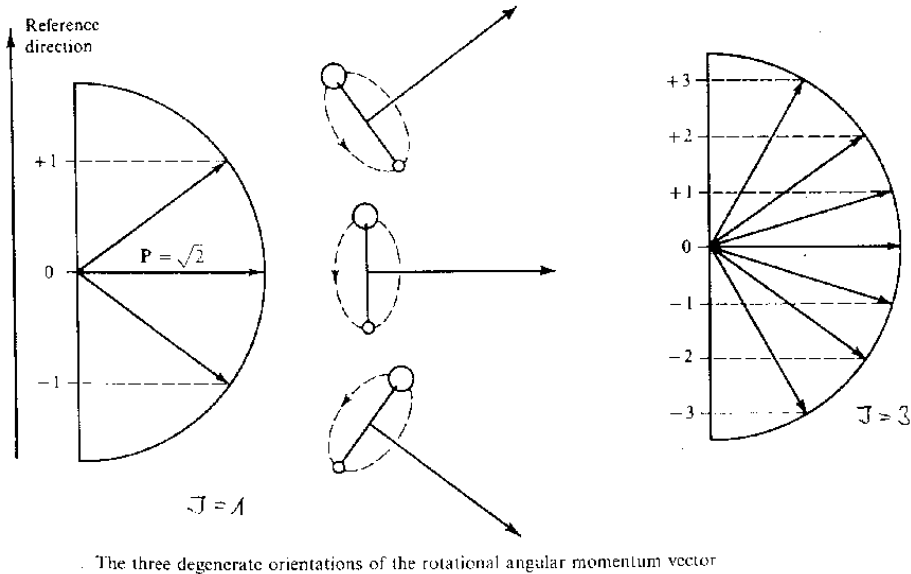


Abbildung 2.8: Mögliche Richtungen der Raumquantelung für den linearen Rotor

Es zeigt sich also, dass die Population eines Zustandes mit J exponentiell ab nimmt. Allerdings nimmt der Entartungsgrad mit J zu, d.h.

$$\text{Population, resp. Linienstärke} \propto (2J + 1)e^{-E_J/kT}. \quad (2.17)$$

Dieser Sachverhalt ist in Figur (2.9) und in Figur (2.10) dargestellt. Ableiten der Kurve der Besetzungswerte und Null setzen ergibt das Maximum der Population. Dieser Wert ist

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2hc\hat{B}}} - \frac{1}{2}. \quad (2.18)$$

Es zeigt sich, dass diese Betrachtungsweise nur in erster Ordnung richtig ist und das Maximum, d.h. die intensivste Linie nicht genau bei der so vorausgesagten Frequenz liegt. Es gibt verschiedene Datenbasen, welche die verschiedenen Übergänge auflisten. Wir kommen weiter unten noch darauf zu sprechen. Hier seien lediglich zwei Beispiele dargestellt. Figur (2.11) zeigt die Linienstärken als Funktion der Frequenz von CO und Figur (2.12) diejenige von ClO. Es zeigt sich, wenigstens im Falle von CO, dass dies recht gut mit der simplen Theorie übereinstimmt. Die maximale Linienstärke ist im submillimeter-Bereich zu finden. ClO sieht qualitativ ähnlich aus. Zusätzlich gibt es aber noch mehr Linien, die zwar wesentlich schwächer sind. Das hat mit der Feinstruktur des Moleküls zu tun, die wir aber hier nicht besprechen wollen. Wir sehen aber bereits bei diesen zwei Beispielen, dass stärkere Linien im submillimeter-Bereich zu erwarten sind.

2.2.4 Isotop-Substitution

Wird bei einem Molekül ein Atom durch ein Isotop ersetzt, so bleibt das Molekül chemisch identisch. Allerdings sind natürlich die Massenverhältnisse anders, damit die Träg-

2 Spektroskopie

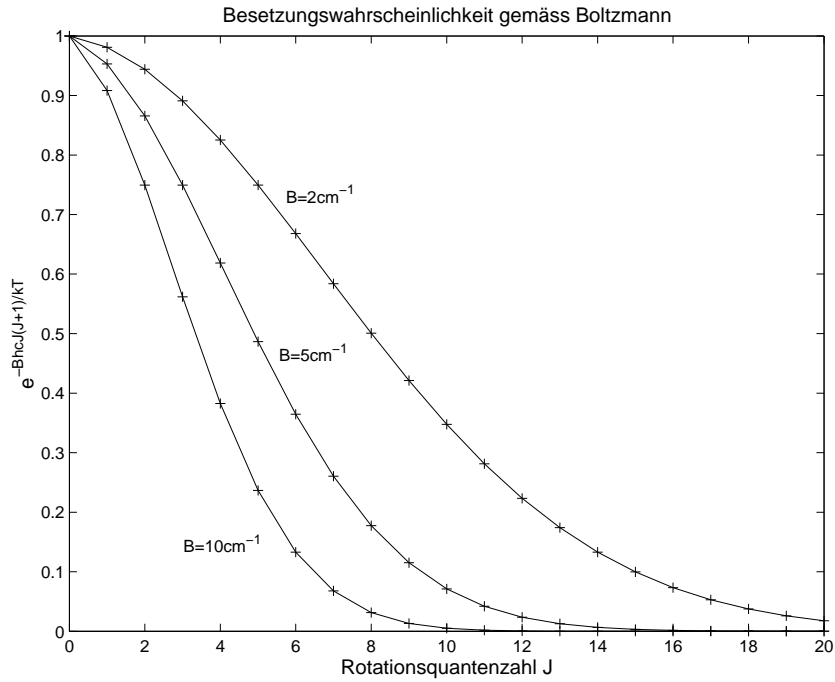


Abbildung 2.9: Boltzmann Verteilung als Funktion verschiedener Rotationsquantenzahlen. Als Parameter wurden verschiedene B-Werte gewählt.

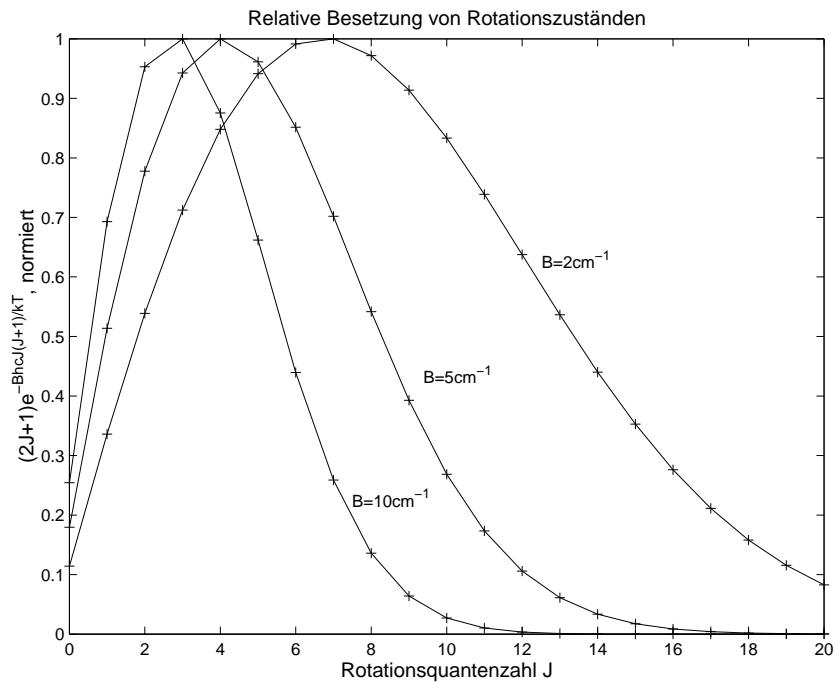


Abbildung 2.10: Relative Besetzung von Rotationsniveaus unter Berücksichtigung der Entartung.

2 Spektroskopie

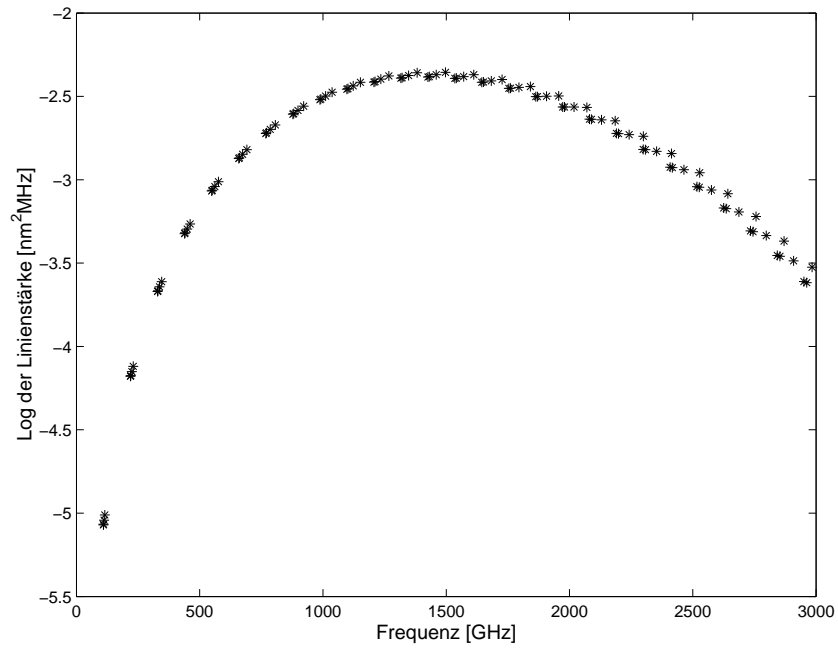


Abbildung 2.11: Linienstärke von Übergängen des CO-Moleküls.

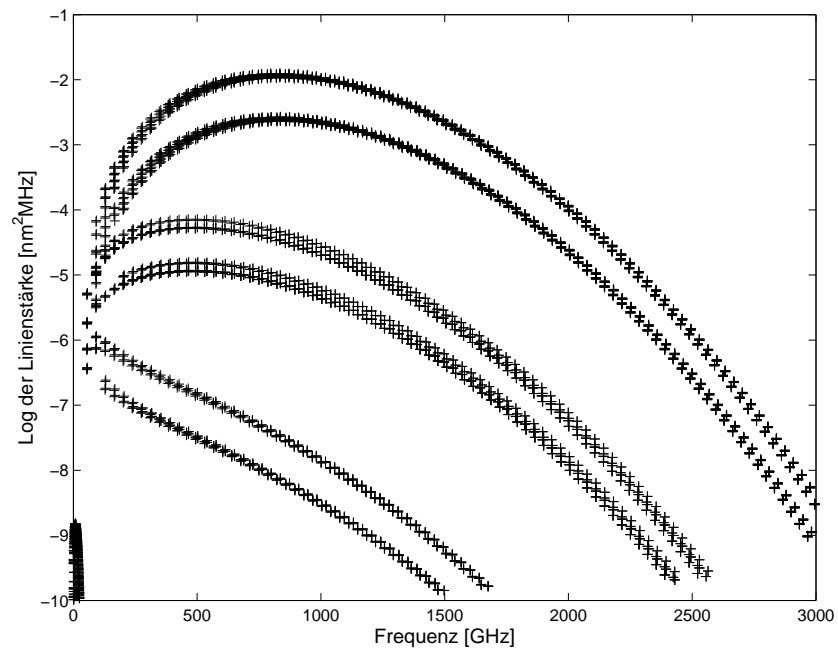
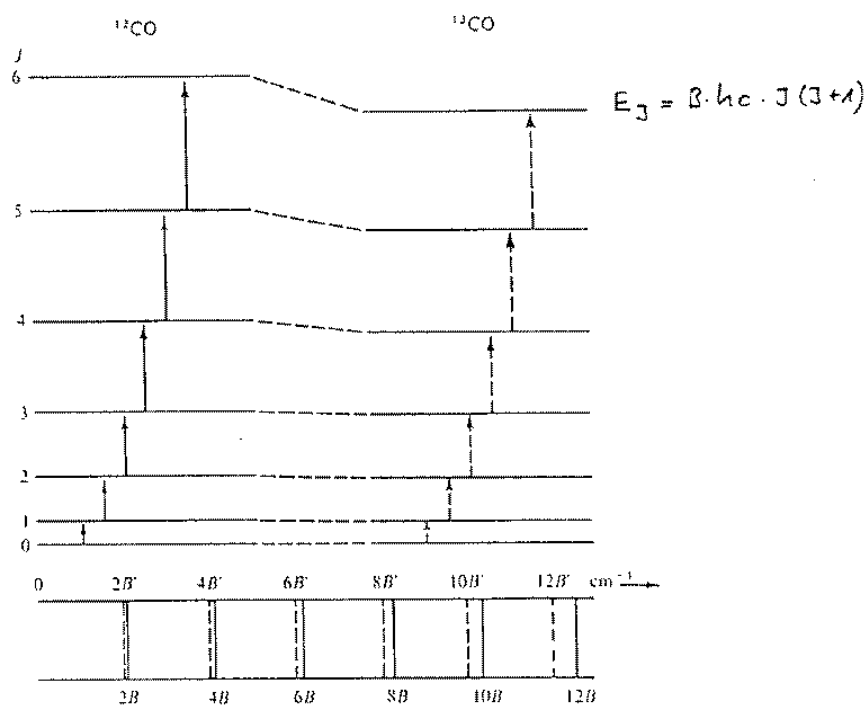


Abbildung 2.12: Linienstärke von Übergängen des ClO-Moleküls.

2 Spektroskopie

heitsmomente, resp. die Rotationskonstante B und damit die Frequenzen der Übergänge. Liegt also z.B. ein schwereres Isotop vor, wie etwa im Falle von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, so werden die Übergänge näher zueinander zu liegen kommen (vgl. Figur(2.13)).



The effect of isotopic substitution on the energy levels and rotational spectrum of a diatomic molecule such as carbon monoxide.

Abbildung 2.13: Termschema für zwei Isotope von CO

$$\hat{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c} = 1.92118 \text{ cm}^{-1} \text{ für } ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$$

$$= 1.83669 \text{ cm}^{-1} \text{ für } ^{13}\text{C}^{16}\text{O} (= \hat{B}')$$

Man erhält dann sehr einfach für das Verhältnis der Isotopenmassen den Wert von

$$\frac{B}{B'} = 1.046 = \frac{\mu'}{\mu}. \quad (2.19)$$

Mikrowellen Spektroskopie erlaubt also nicht nur die Masse von Isotopen zu bestimmen, sondern auch das Isotopenverhältnis aus dem Verhältnis von Linienstärken.

2.2.5 Der nicht starre Rotor

Eine genaue Analyse zeigt, dass die Rotationslinien nicht exakt aequidistant sind, wie das die Theorie gemäss Gleichung (2.8) voraus sagt. Die Abstände werden nämlich mit zunehmendem J kleiner (Figur (2.14)). Wir haben als einfachstes Modell einen starren

2 Spektroskopie

Rotor angenommen, was wohl kaum der Realität entspricht. Bei einer Zunahme von J , d.h. bei höheren Energien wird die Zentrifugalkraft zu einer Dehnung des Moleküls führen. Dies wiederum bedeutet, dass das Trägheitsmoment I zunimmt und damit aber die Rotationskonstante B abnimmt. Dies aber heisst, dass der Abstand der Linien auch abnimmt, genau das was beobachtet wird. Wir wollen diesen qualitativen Zusammenhang nun etwas quantifizieren. Als Modell nehmen wir an, dass das Molekül eben nicht starr ist, sondern dass zwischen den Atomen eine Federkraft wirkt. Die Federkonstante sei k und der zugehörige Gleichgewichtsabstand sei r_0 . Es gilt

$$\begin{aligned} \text{Bei Rotation:} & \quad \mu r \omega^2 = k(r - r_0) \\ \text{Trägheitsmoment:} & \quad I = \mu r^2 \\ \text{Drehimpuls:} & \quad P = I\omega. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Für die totale Energie gilt (klassisch betrachtet)

$$\begin{aligned} E_{tot} = E_{kin} + E_{elast} &= \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \\ &= \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}\frac{\mu^2\omega^4 r^2}{k} \\ &= \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{(I\omega)^2}{kr^2} = \frac{P^2}{2I} + \frac{P^4}{2I^2 r^2 k}. \end{aligned} \tag{2.21}$$

Aus der Quantentheorie folgt aber, dass der Drehimpuls gequantelt ist :

$$P^2 = J(J + 1)\hbar^2, \tag{2.22}$$

so dass

$$E_J = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J + 1)^2\hbar^4}{2I^2 r^2 k}. \tag{2.23}$$

Das bedeutet, dass $I = I(J)$ und $r = r(J)$. Wir wollen nun die Rotationsenergie E_J durch μ und r_0 ausdrücken. Dies führt auf folgenden Ausdruck

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J + 1) - \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 r_0^6} J^2(J + 1)^2 \quad [\text{Joule}] \tag{2.24}$$

resp.

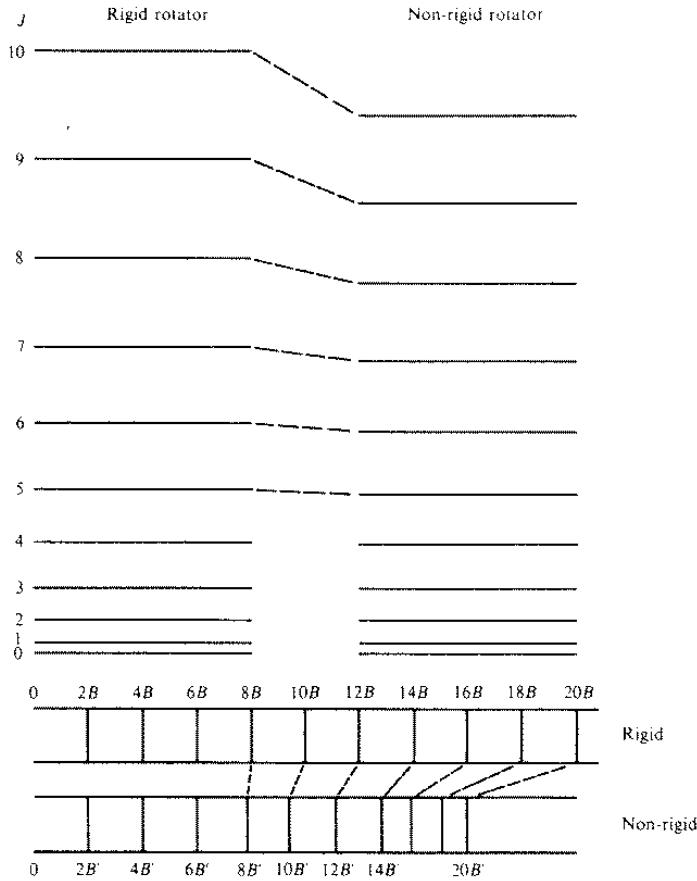
$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \hat{B}J(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2. \quad [\text{cm}^{-1}] \tag{2.25}$$

Dabei haben wir die Dehnungskonstante D eingeführt, gemäss

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi k I^2 r_0^2 c}. \quad [\text{cm}^{-1}] \tag{2.26}$$

Vergleicht man die Grössen der beiden Konstanten \hat{B} und D so zeigt sich, dass $DB \approx 10^{-3}$ bis 10^{-4} . Für kleine J kann der Elastizitätsfaktor D demnach vernachlässigt werden.

2 Spektroskopie



The change in rotational energy levels and spectrum when passing from a rigid to a non-rigid diatomic molecule. Energy levels on the right are calculated using $D = 10^{-3}B$.

Abbildung 2.14: Termschema für den starren und nicht starren Rotor

Figur (2.14) zeigt schematisch den Einfluss des nicht starren Rotors gegenüber dem starren Molekül. Für die zugehörigen Frequenzen gilt dann

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2\hat{B}(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (2.27)$$

Das Spektrum des nicht starren Rotors ist also ähnlich wie das eines starren Rotors, allerdings ist jede Linie etwas zu tieferen Frequenzen verschoben, wobei diese Verschiebung mit $(J+1)^3$ zunimmt.

Es ist klar, dass zwei Massen im Abstand r_0 , die durch eine Feder gekoppelt sind, schwingen können. Dabei gilt für die Schwingungsfrequenz ν_0

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{Hz}]. \quad (2.28)$$

Es ist somit auch Vibrationsenergie vorhanden, was sich dann in Vibrationspektren äußert. Dies wird in Abschnitt (2.4) genauer betrachtet.

2.2.6 Polyatomare lineare Moleküle

Der etwas allgemeinere Fall, als bloss ein zweiatomiges Molekül, stellt ein lineares Molekül dar, wie beispielsweise OCS. Für lineare Moleküle gilt:

$$I_B = I_C, \quad I_A = 0$$

Die Energieniveaus sind wie für diatomare Moleküle gegeben:

$$\varepsilon_J = \hat{B}J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.29)$$

Dabei gilt insbesondere:

- $I_{\text{polyatomar}} > I_{\text{diatomar}}$
Die Rotationskonstante \hat{B} ist für diatomare Moleküle grösser als für polyatomare Moleküle. Das bedeutet, dass der Linienabstand geringer ist.
- Das Molekül muss wie bisher ein Dipolmoment besitzen. OCS ist mikrowellenaktiv, wogegen CO_2 (= OCO) mikrowellenpassiv ist, d.h. keine Rotationslinien aufweist.
- Ein nicht zyklisches, polyatomares Molekül aus N Atomen besitzt $N-1$ individuelle Bindungslängen, OCS z.B. r_{CO} und r_{CS} . Es kann jedoch nur ein Trägheitsmoment $I_B = \frac{h}{8\pi^2 B_C}$ bestimmt werden. Somit ist keine Aussage über die beiden Bindungslängen möglich.

Unter der Annahme, dass sich bei einem "Isotop" desselben Moleküls, z.B. ^{18}OCS , die Bindungslängen nicht ändern, lassen sich die gesuchten Abstände bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{OCS} &\rightarrow I = m_O r_{\text{CO}}^2 + m_S r_{\text{CS}}^2 - \frac{(m_O r_{\text{CO}} - m_S r_{\text{CS}})^2}{m_O + m_C + m_S} \\ ^{18}\text{OCS} &\rightarrow I' = m'_O r_{\text{CO}}^2 + m_S r_{\text{CS}}^2 - \frac{(m'_O r_{\text{CO}} - m_S r_{\text{CS}})^2}{m'_O + m_C + m_S} \\ &\rightarrow r_{\text{CO}} \text{ und } r_{\text{CS}} \text{ können bestimmt werden} \end{aligned} \quad (2.30)$$

2.2.7 Symmetrische Kreisel

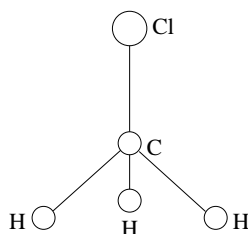


Abbildung 2.15:

2 Spektroskopie

Wie bereits weiter oben erwähnt, gilt für einen symmetrischen Kreisel, dass $I_B = I_C \neq I_A$ und $I_A \neq 0$. Ein Beispiel eines symmetrischen Kreisels wurde auch schon erwähnt, nämlich Methylchlorid (vgl. Figur(2.15)).

Das Molekül hat zwei Hauptachsen, für die es Strahlung emittieren oder absorbieren kann. Es braucht demgemäss zwei Quantenzahlen, um die Rotation zu beschreiben, eine für I_A und eine für I_B oder I_C . Die Quantenzahl J wird als die totale Quantenzahl bezeichnet und die Quantenzahl K gehört zur Verbindungsachse von C-Cl in diesem Fall. Dabei kann J irgend einen Wert $0, 1, 2, \dots$ annehmen und für K gilt $K = J, J-1, J-2, \dots, 0, -(J-1), -J$, das bedeutet total $2J+1$ Werte.

Für einen starren Rotor gilt dann, ähnlich wie für den diatomaren Fall :

$$\varepsilon_{J,K} = E_{J,K} = \hat{B}(J+1)J + (A-B)K^2 \quad (2.31)$$

wobei

$$\hat{B} = \frac{h}{8\pi^2 I_{BC}}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_{AC}}. \quad (2.32)$$

Dass $E \sim K^2$ ist bedeutet, dass die Rotationsrichtung keinen Einfluss auf die Energie eines Zustandes hat, und somit ist die Energie doppelt entartet. Ferner gelten die folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta K = 0. \quad (2.33)$$

Die zugehörigen Übergangsfrequenzen sind gegeben durch

$$\bar{\nu}_{J,K} = \varepsilon_{J+1,K} - \varepsilon_{J,K} = 2\hat{B}(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (2.34)$$

Es zeigt sich, dass $\bar{\nu}_{J,K}$ unabhängig von K ist, weil eine Rotation um die Symmetrieachse das Dipolmoment senkrecht zur Achse nicht ändert.

Man könnte nun alle anderen Sorten von Molekülen behandeln, um die zugehörigen Übergangsfrequenzen zu erhalten. Dies würde aber den Rahmen hier ganz klar sprengen. Es ging hier primär darum, mit einfachen Ansätzen aus der klassischen Quantentheorie, aufzuzeigen, dass für einfache lineare Moleküle Rotationslinien im Mikrowellengebiet zu liegen kommen.

2.3 Datenbasen von spektroskopischen Parametern

In vielen Anwendungen ist es nützlich, wenn von den verschiedensten Molekülen spektroskopische Parameter bekannt sind. Im Prinzip können die meisten Parameter direkt quantenmechanisch hergeleitet werden. Wir haben diese Ansatzweise für die Energien der verschiedenen Niveaus oder für die zugehörigen Frequenzen durchgeführt. Es ist natürlich sehr aufwendig, dies immer ganz von Grund auf neu zu tun. Es hat sich deshalb als praktisch erwiesen, für die gängigsten Moleküle diese Werte zu tabellieren. So finden sich in solchen Molekül-Katalogen für die entsprechenden Quantenzahlen, die zugehörigen Energien, Frequenzen und die Linienstärken für eine bestimmte Temperatur. Die zwei wichtigsten Kataloge sind einerseits der sog. HITRAN-Katalog, der vorallem bei Spektroskopikern im Infraroten verwendet wird, und andererseits der sog. JPL-Katalog,

2 Spektroskopie

der eher von Anwendern im Mikrowellenbereich genutzt wird. Die Daten der beiden Kataloge sind frei über das Internet zugänglich. Der HITRAN-Katalog findet sich unter

<http://www.hitran.com/>

und der JPL-Katalog unter

<http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>

Ein weiterer Katalog wird von der Uni Köln unterhalten, nämlich „The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS“. Dieser Katalog wird vor allem in der Radioastronomie des interstellaren Mediums verwendet. Das zugehörige Internetportal lautet

<http://www.cdms.de>

Damit diese Kataloge richtig genutzt werden können, empfiehlt es sich unbedingt die zugehörige Literatur, die auf den jeweiligen homepages angegeben ist, zu lesen.

Es hat sich gezeigt, dass es gerade für Anwendungen in der Mikrowellenphysik, insbesondere der Spektroskopie atmosphärischer Spurengase nützlich ist, Information aus den beiden Katalogen zu kombinieren. Dabei ist man mit einigen Schwierigkeiten konfrontiert. So werden in beiden Katalogen nicht dieselben Einheiten verwendet, oder es ist bereits nicht trivial zwei identische Übergänge in beiden Katalogen zu identifizieren. Manchmal möchte man bloss die Information über ein einziges Molekül, manchmal die Übergänge in einem speziellen Frequenzbereich, oder man möchte Information von einem Katalog mit Information aus einem anderen Katalog ergänzen. Um solche Bedürfnisse zu befriedigen, wurde am IAP der Uni Bern das Projekt BEAMCAT (BERnese Atmospheric Multiple Catalog Access Tool) gestartet⁸. Mit BEAMCAT kann sehr modular über ein simples Benutzer-Interface Information massgeschneidert zusammengestellt werden. BEAMCAT ist frei zugänglich unter der Adresse

<http://www.beamcat.org>

Da die Nutzung von BEAMCAT auf der entsprechenden homepage gut beschrieben ist, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Es empfiehlt sich BEAMCAT mit einigen Beispielen selbst kennen zu lernen.

2.4 Vibrationsspektren

2.4.1 Der harmonische Oszillator

Ein Molekül ist nicht starr, sondern es kann um die Gleichgewichtslage schwingen. Der Gleichgewichtsabstand wird dabei als Bindungslänge r_{eq} bezeichnet.

⁸vgl. D.G.Feist, The Bernese atmospheric multiple catalog access tool (BEAMCAT): a tool for users of popular spectral line catalogs, JQRST, Vol. 85, p. 57-97, 2004

2 Spektroskopie

Wir haben es, klassisch betrachtet, mit einem Oszillator zu tun, der infolge einer Federkraft schwingt. Es gilt also für die rücktreibende Kraft und die zugehörige Energie, resp. die Schwingungsfrequenz:

$$\begin{aligned}
 \text{Hook: } F &= -k(r - r_{eq}) \\
 \text{Energie: } E &= \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2 \quad \rightarrow \text{parabolisch} \\
 \nu_{osc} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{Hz}].
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Es gilt zu beachten, dass die Schwingungsfrequenz ν_{osc} von der reduzierten Masse μ abhängt.

Quantenmechanisch betrachtet, gilt, dass die Energie gequantelt ist. Dies gilt auch für die Vibrationsenergie E_v , welche durch Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten werden kann :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{osc} \quad [\text{J}]. \tag{2.36}$$

Diese Gleichung stellt die Energie-Eigenwerte eines harmonischen Oszillators dar wobei $v = 0, 1, 2, \dots$ die Vibrationsquantenzahl ist. In der Spektroskopie, insbesondere in der Infrarot-Spektroskopie ist es wiederum üblich die Energiewerte in der Dimension $[\text{cm}^{-1}]$ anzugeben, so dass für die Energiewerte gilt

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_{osc} \quad [\text{cm}^{-1}]. \tag{2.37}$$

Wie man sieht, gilt im Grundzustand, wo $v = 0$ ist

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \frac{1}{2}h\nu_{osc} \quad [\text{J}] \\
 \varepsilon_0 &= \frac{1}{2}\bar{\nu}_{osc} \quad [\text{cm}^{-1}].
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Die Nullpunktsenergie E_0 ist also grösser als Null! Das Molekül wird also immer ein wenig vibrieren. Das ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik. Die Quantenmechanik besagt zudem, dass als Auswahlregel gilt: $\Delta v = \pm 1$. Wie bei den Rotationsspektren gilt auch bei den Schwingungsspektren, die allgemeine Auswahlregel, dass mit der Schwingung des Moleküls ein elektrisches Dipolmoment verbunden sein muss, das beim Übergang ändert. Dies ist nur für heteroatomare Moleküle möglich. Wenn zwei gleichartige Moleküle gegeneinander schwingen, wie bei H_2 , N_2 oder O_2 ist kein Dipolmoment vorhanden, und es ändert sich auch keines. Rotations- und Schwingungsübergänge sind also verboten. Da die Energieniveaus aequidistant sind, sagt eine Anwendung der Auswahlregel voraus, dass nur eine Frequenz möglich sei:

$$\bar{\nu}_{spectr} = \bar{\nu}_{osc} \quad [\text{cm}^{-1}]. \tag{2.39}$$

Dies würde der klassischen Vorstellung entsprechen, dass Moleküle nur mit einer externen Frequenz etwas anfangen können, welche der eigenen Schwingungsfrequenz entspricht. Es

zeigt sich allerdings, dass sich reale Moleküle aber nicht wie der harmonische Oszillator verhalten.

2.4.2 Der anharmonische Oszillator

Es zeigt sich, dass in Wirklichkeit die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls nicht parabelförmig ist. Das wirkliche Potential ist asymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstandes. Einerseits wird bei zu starker Annäherung der Atome durch ein abstossendes Potential verhindert, dass sich die Atome durchdringen. Andererseits wird bei zu grossem Abstand das Molekül auseinander fallen, d.h. es wird dissoziieren. Eine bessere Beschreibung des Energieverlaufs wird durch den empirischen Ansatz von Morse gegeben (vgl. Figur (2.16)):

$$E = D_e \left(1 - e^{a(r_{eq}-r)}\right)^2. \quad (2.40)$$

Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie und a eine molekilspezifische Konstante, welche eine Funktion der reduzierten Masse des Moleküls und des Gleichgewichtsabstandes ist. Setzt man das Morse-Potential in die Schrödingergleichung ein, so erhält man für die Energiewerte:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \chi_e \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.41)$$

Dabei ist χ_e der sog. Anharmonizitätsfaktor ($\approx +0.01$) und ν_e eine noch zu definierende Frequenz. Mit zunehmender Quantenzahl v rücken die Vibrationsübergänge näher zusammen, wie das in Figur (2.17) ersichtlich ist. Wir können den Ausdruck für die Energieniveaus, gemäss (2.41), etwas umschreiben, so dass

$$\varepsilon_v = \bar{\nu}_e \left(1 - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right) \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (2.42)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem harmonischen Oszillator, wo gilt

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_{osc}, \quad (2.43)$$

so sehen wir, dass

$$\bar{\nu}_{osc} = \bar{\nu}_e \left(1 - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right). \quad (2.44)$$

Der anharmonische Oszillator verhält sich wie ein harmonischer Oszillator, aber mit einer Oszillationsfrequenz, die mit zunehmender Vibrationsquantenzahl v abnimmt. Die Grösse $\bar{\nu}_e$ entspricht dabei einer hypothetischen Oszillationsfrequenz im Gleichgewichtszustand. Die Auswahlregeln für den anharmonischen Oszillator sind:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.45)$$

2 Spektroskopie

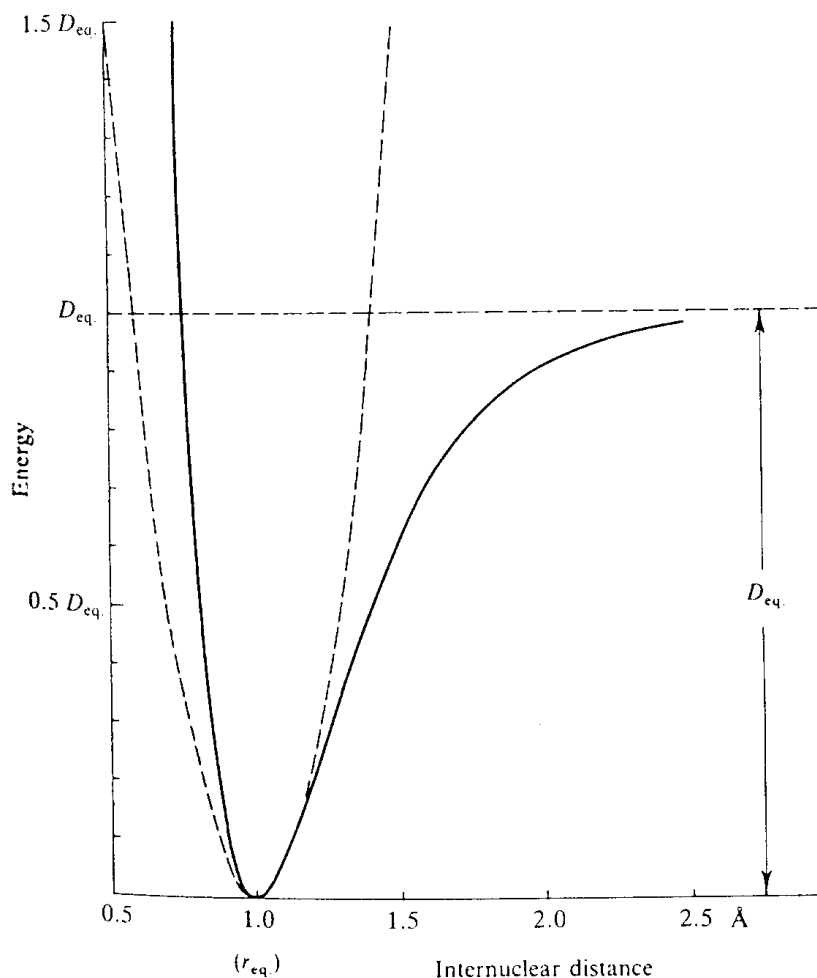


Abbildung 2.16: Das Morse-Potential im Vergleich zum Parabol-Potential. Für grosse Abstände nähert sich der Wert der Dissoziationsenergie.

Das ist gleich wie beim klassischen Oszillator, zusätzlich sind aber auch grössere Sprünge möglich. Allerdings werden höhere Übergänge immer unwahrscheinlicher, d.h. weniger intensiv. Eine kleine Abschätzung mit der Boltzmann-Verteilung zeigt, dass

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-E_v/kT} \approx 0.001.$$

Das bedeutet, dass Übergänge von $v = 1$ zu höheren Quantenzahlen praktisch vernachlässigt werden können. Wir beschränken uns somit auf drei Fälle:

$$\begin{aligned} \Delta v = +1: & \quad v = 0 \rightarrow v = 1 \quad \curvearrowright \quad \Delta\varepsilon = \bar{\nu}_e(1 - 2\chi_e), \text{ Fundamentalschwingung} \\ \Delta v = +2: & \quad v = 0 \rightarrow v = 2 \quad \curvearrowright \quad \Delta\varepsilon = 2\bar{\nu}_e(1 - 3\chi_e), \text{ 1. Oberschwingung} \\ \Delta v = +3: & \quad v = 0 \rightarrow v = 3 \quad \curvearrowright \quad \Delta\varepsilon = 3\bar{\nu}_e(1 - 4\chi_e), \text{ 2. Oberschwingung} \end{aligned}$$

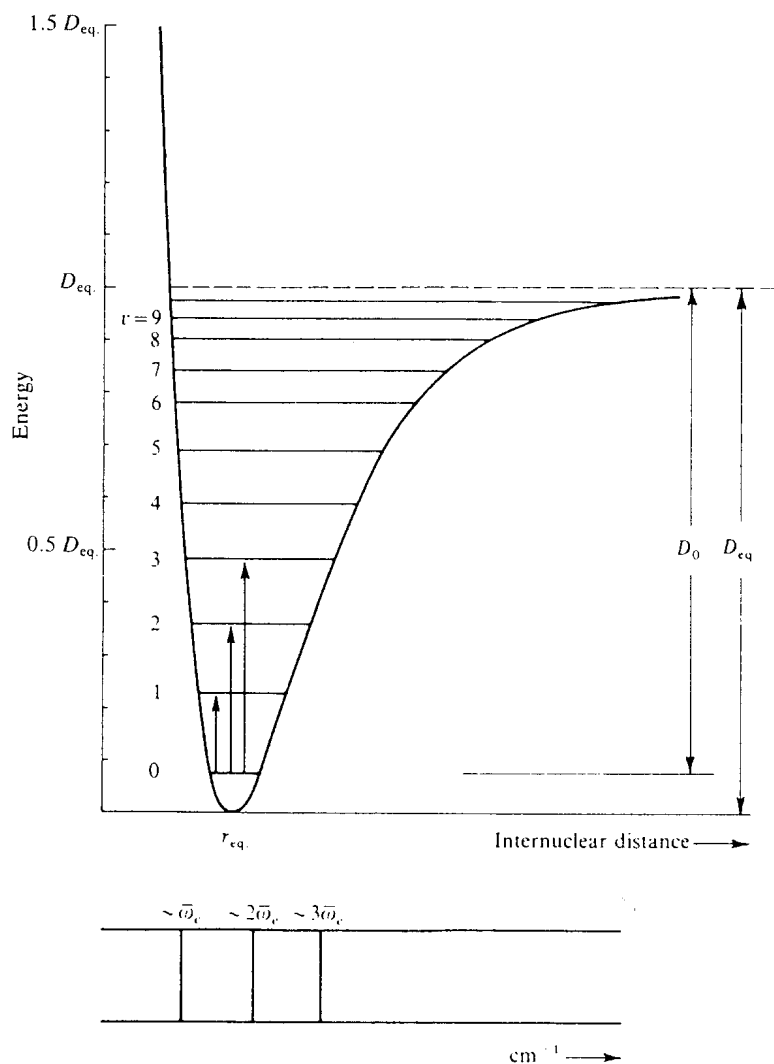


Abbildung 2.17: Vibrationsniveaus für einen anharmonischen Oszillator

Zum Beispiel liegen diese drei Übergänge für HCl bei 2886 cm^{-1} , 5668 cm^{-1} und 8347 cm^{-1} , also im Infrarot-Bereich und fern vom Mikrowellenbereich. Es stellt sich somit die Frage, was das noch mit Mikrowellenphysik zu tun habe. Wir werden sehen, dass Information über die Rotation in den sog. Rotations-Schwingungsspektren liegt.

2.4.3 Der zweiatomige vibrierende Rotator

Ein Molekül kann gleichzeitig rotieren und vibrieren. Da die Energiewerte für die beiden Bewegungen so unterschiedlich sind, nehmen wir an, dass die beiden Bewegungen voneinander unabhängig sind. Man nennt dies die Born-Oppenheimer Näherung. Das

2 Spektroskopie

bedeutet

$$\begin{aligned} E_{total} &= E_{rot} + E_{vib} & [\text{J}] \\ \varepsilon_{total} &= \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} & [\text{cm}^{-1}]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

resp.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J,v} &= \varepsilon_J + \varepsilon_v \\ &= \hat{B}J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots + \\ &\quad + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e. \end{aligned} \quad (2.47)$$

In erster Näherung vernachlässigen wir die Zentrifugalkräfte, d.h. D :

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{J,v} = \hat{B}J(J+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e. \quad (2.48)$$

Es gilt, dass die Auswahlregeln für die kombinierte Bewegung gleich sind wie für die einzelnen, nämlich:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Delta J = \pm 1. \quad (2.49)$$

Eine Änderung eines Vibrationszustandes ist gleichzeitig mit der Änderung eines Rotationszustandes verbunden. Die Anwendung der Auswahlregeln und die Beachtung nur von Übergängen von $v = 0$ auf $v = 1$ ergibt

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{J,v} &= \varepsilon_{J',v=1} - \varepsilon_{J'',v=0} \\ &= \bar{\nu}_0 + \hat{B}(J' - J'')(J' + J'' + 1) \\ \text{wobei } \bar{\nu}_0 &= \bar{\nu}_e(1 - 2\chi_e). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Dabei gilt für den oberen Zustand J' und den unteren Zustand J'' . Wir haben nun die beiden Fälle:

$$\begin{aligned} \Delta J = +1 &\rightarrow J' = J'' + 1 \rightarrow \Delta\varepsilon_{J,v} = \bar{\nu}_0 + 2\hat{B}(J'' + 1) : \text{ R-Zweig} \\ \Delta J = -1 &\rightarrow J'' = J' + 1 \rightarrow \Delta\varepsilon_{J,v} = \bar{\nu}_0 - 2\hat{B}(J' + 1) : \text{ P-Zweig} \end{aligned}$$

Dies kann noch etwas zusammengefasst werden zu:

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \bar{\nu}_0 + 2\hat{B}m, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.51)$$

Dabei heisst $\bar{\nu}_0$ das Bandenzentrum. Bei $\bar{\nu}_0$ erscheint keine Linie. Die Linienintensität hängt ab von der Population von J'' . Rotations-Schwingungsspektren nennt man Bandenspektren. Die verschiedenen Übergänge werden schematisch in Figur (2.18) dargestellt.

2 Spektroskopie

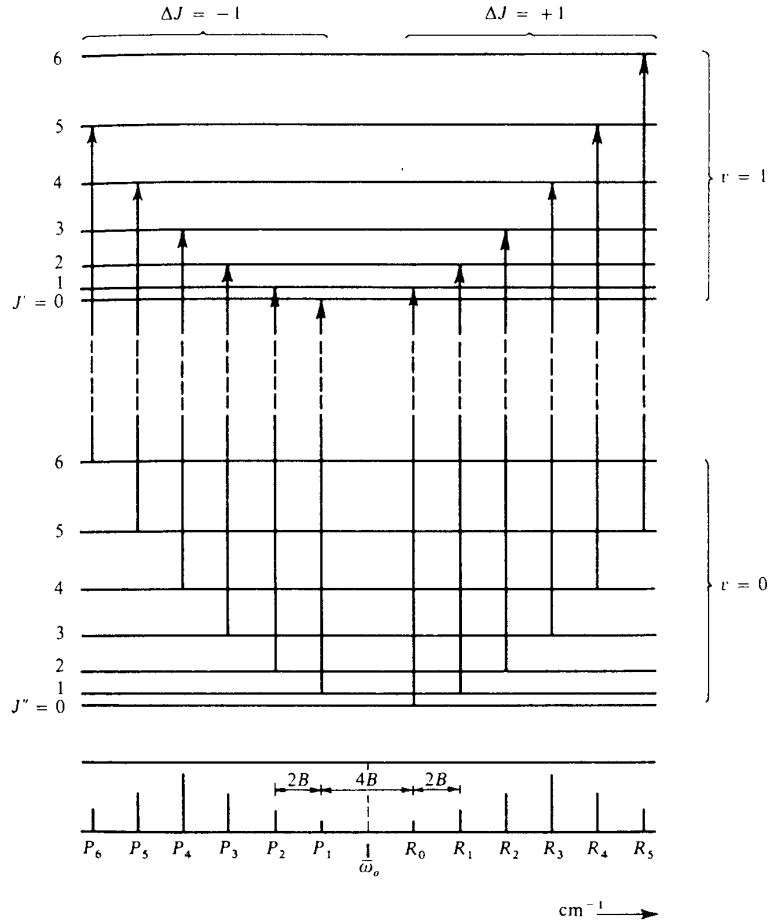


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung von Rotations-Vibrationsübergängen bei einem diatomaren Molekül.

2.4.4 Beispiel: Vibrations-Rotations-Spektrum von CO

Ein Beispiel eines Rotations-Vibrationspektrums zeigt Figur (2.19). Das Bandenzentrum liegt bei $2143 \text{ cm}^{-1} = \bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e(1 - 2\chi_e)$. Der Linienabstand in der Nähe des Zentrums beträgt $\approx 3.8 \text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, dass $2\hat{B} = 3.8 \text{ cm}^{-1}$ und somit $\hat{B} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, was recht gut mit dem viel genaueren Wert von $\hat{B} = 1.92118 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt, wie er aus den Rotationslinien gewonnen werden kann. Die Linienintensität ist maximal für

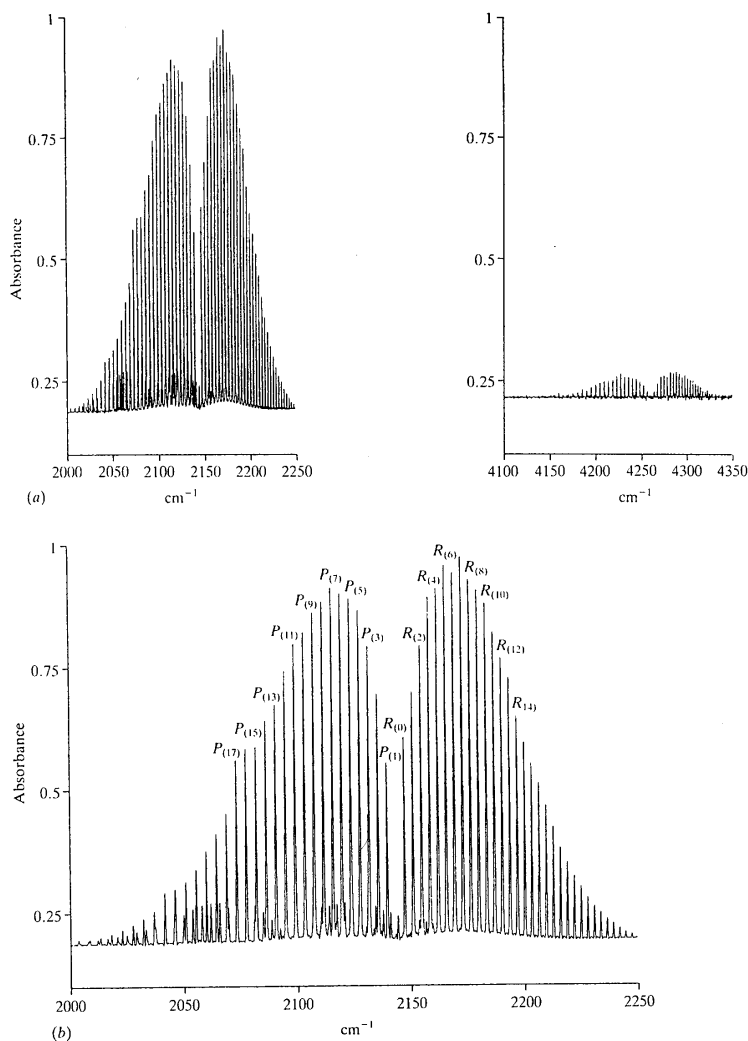
$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2\hat{B}hc}} - \frac{1}{2}. \quad (2.52)$$

Da aber $m = J + 1$, folgt

$$\bar{\nu}_{max. \text{ Int.}} = \bar{\nu}_0 \pm 2\hat{B} \left(\sqrt{\frac{kT}{2\hat{B}hc}} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.53)$$

wobei das + für den R-Zweig und das - für den P-Zweig gilt.

2 Spektroskopie



(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm⁻¹) and the first overtone (centred at about 4260 cm⁻¹) of carbon monoxide. (b) The fundamental band under higher resolution. The lines are labelled according to their J'' values. The P branch is complicated by the presence of a band centred at about 2100 cm⁻¹ due to the 1 per cent of ¹³CO in the sample; some rotational lines from this band appear between P branch lines, others are overlapped by a P branch line and give it an enhanced intensity (e.g. lines $P_{(16)}$, $P_{(23)}$, and $P_{(24)}$). (Thanks are due to Miss J. Cook of the University of York for providing this spectrum.)

Part of the infra-red spectrum of carbon monoxide

Line	$\bar{\nu}$	Separation $\Delta\bar{\nu}$	Line	$\bar{\nu}$	Separation $\Delta\bar{\nu}$
$P_{(1)}$	2139.43	3.88	$R_{(0)}$	2147.08	3.78
$P_{(2)}$	2135.55	3.92	$R_{(1)}$	2150.86	3.73
$P_{(3)}$	2131.63	3.95	$R_{(2)}$	2154.59	3.72
$P_{(4)}$	2127.68	3.98	$R_{(3)}$	2158.31	3.66
$P_{(5)}$	2123.70		$R_{(4)}$	2161.97	

Abbildung 2.19: Bandenspektrum von CO

Für den Abstand zwischen den Maxima erhält man:

$$\Delta\bar{\nu} = 4\hat{B} \left(\sqrt{\frac{kT}{2\hat{B}hc}} + \frac{1}{2} \right) = \sqrt{\frac{8kT\hat{B}}{hc}} + 2\hat{B}. \quad (2.54)$$

Falls \hat{B} klein ist gegenüber $\Delta\bar{\nu}$, dann gilt

$$\Delta\bar{\nu} \approx \sqrt{\frac{8kT\hat{B}}{hc}} \quad (2.55)$$

und somit

$$\hat{B} \approx \frac{hc\Delta\bar{\nu}^2}{8kT}. \quad (2.56)$$

Da $\Delta\bar{\nu}_{CO} \approx 55 \text{ cm}^{-1}$ folgt $\hat{B} \approx 1.8 \text{ cm}^{-1}$. Es ist also möglich auch aus Vibrations-Rotationsspektren die Rotationskonstante zu bestimmen. Historisch betrachtet, wurden zuerst Infrarot-Spektren vermessen, allerdings ohne hohe spektrale Auflösung. Dies ermöglichte, wenn auch recht ungenau auf die Information zu schliessen, die dann später die hoch auflösende Mikrowellen-Spektroskopie ermöglichte.

Die Linien im Bandenspektrum sind nicht genau aequidistant. Das kommt daher dass in Realität \hat{B} abhängig von $\frac{1}{r^2}$ ist, d.h. von der Quantenzahl v (\hat{B} ist kleiner für grosse v). In diesem Falle versagt die Born-Oppenheimer Näherung.

2.5 Absorptionskoeffizient

Nachdem wir die Grundlagen der Molekül-Spektroskopie kennen gelernt haben und verstehen, bei welchen Frequenzen Rotationslinien auftreten können, wollen wir genauer betrachten, welche Parameter die Stärke einer Spektrallinie bestimmen und welche Mechanismen die Form der Linie bestimmen. Wir wollen uns z.B. fragen, wie viel Strahlung, die durch ein Gas der Molekülsorte X geht, nach dem durchlaufen eines Weges der Länge $1m$ absorbiert wurde, weil die Moleküle in einen höher energetischen Zustand übergingen. Dies wird uns auf die charakteristische Grösse des Absorptionskoeffizienten bringen.

2.5.1 Einstein-Koeffizienten

Einstein untersuchte die Frage der Rate von Übergängen zwischen zwei Niveaus in Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Diese Übergangsrates w für ein Molekül lässt sich für den Übergang eines Niveaus l auf das höher gelegene Niveau u ⁹ schreiben als

$$w = B_{lu}\rho. \quad (2.57)$$

Dabei ist B_{lu} der Einstein-Koeffizient für stimulierte Absorption und ρ ist die Energiedichte der Strahlung bei der entsprechenden Frequenz. Die spektrale Energiedichte eines

⁹Die Indizes l und u stehen für lower und upper

2 Spektroskopie

Schwarzkörpers ist

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad [\rho(\nu)] = \frac{\text{Js}}{\text{m}^3} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{Hz}}$$

und die gesamte Energiedichte somit

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\nu) d\nu. \quad (2.58)$$

Ebenso gut kann aber die einfallende Strahlung bewirken, dass das Molekül vom oberen

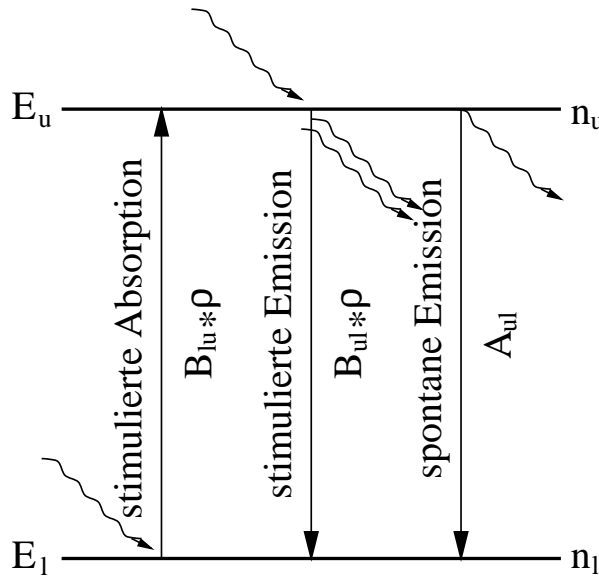


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Prozesse für Absorption und Emission

Zustand in den unteren Zustand übergeht. Wir nehmen noch an, dass die Energiewerte E_u resp. E_l nicht entartet seien. Es gilt dann:

Absorptionsrate für die stimulierte Absorption: $n_l B_{lu} \rho(\nu)$

Absorptionsrate für die stimulierte Emission: $n_u B_{ul} \rho(\nu)$.

Dabei ist n_l die Anzahl der Moleküle im Zustand l und analog n_u die Anzahl der Moleküle im oberen Zustand. Im thermischen Gleichgewicht ist $n_l B_{lu} = n_u B_{ul}$, d.h.

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{B_{lu}}{B_{ul}}.$$

Andererseits folgt aus der Boltzmann-Verteilung

$$\frac{n_u}{n_l} = e^{-(E_u - E_l)/kT}. \quad (2.59)$$

2 Spektroskopie

Nun ist aber das Verhältnis gemäss Boltzmann eine Funktion der Temperatur, das Verhältnis der Einstein-Koeffizienten aber nicht. Um diesen Widerspruch zu lösen, postulierte Einstein, dass auch spontane Emission möglich sei, beschrieben durch A_{ul} . Figur (2.20) zeigt die drei Möglichkeiten schematisch auf, die durch die drei Parameter B_{lu} , B_{ul} und A_{ul} beschrieben werden. Im Gleichgewicht gilt dann

$$n_l B_{lu} \rho(\nu) = n_u B_{ul} \rho(\nu) + n_u A_{ul} \quad (2.60)$$

und $\rho(\nu)$ kürzt sich nicht mehr weg. Wir erhalten

$$\rho(\nu) = \frac{n_u A_{ul}}{n_l B_{lu} - n_u B_{ul}} = \frac{A_{ul}}{B_{lu}} \frac{1}{\frac{n_l}{n_u} - \frac{B_{ul}}{B_{lu}}} = \frac{A_{ul}}{B_{lu}} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - \frac{B_{ul}}{B_{lu}}}. \quad (2.61)$$

Es folgt aus Vergleich mit (2.58), dass

$$B_{ul} = B_{lu} \quad (2.62)$$

und

$$A_{ul} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ul}. \quad (2.63)$$

Die Koeffizienten für stimulierte Emission und Absorption sind also gleich. Die relative Wichtigkeit der spontanen Emission geht mit ν^3 ! Da

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul} \rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1 \quad (2.64)$$

folgt, dass falls

$h\nu/kT \gg 1$ die spontane Emission dominiert über stimulierte
 $h\nu/kT \ll 1$ (Mikrowellenbereich), spontane Emission vernachlässigbar ist.

Falls die Energieniveaus entartet sind, gilt $g_u B_{ul} = g_l B_{lu}$ wobei g_u und g_l die Entartungsgrade sind.

Für elektrische Dipol-Übergänge gilt:

$$B = \frac{|\mu_{lu}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2}. \quad (2.65)$$

Dabei ist das Übergangsdipolmoment gegeben durch die Quantentheorie:

$$\vec{\mu}_{lu} = -e \int \psi_u^* \vec{r} \psi_l d\tau \quad (2.66)$$

Es ist jedoch Vorsicht geboten, da man in der Literatur häufig findet:

$$B = \frac{8\pi^3 |\mu'|^2}{3h^2} \quad \mu \text{ in esu-Einheiten.} \quad (2.67)$$

2 Spektroskopie

Es gilt

$$|\mu'|^2 = \frac{|\mu|^2}{4\pi\epsilon_0} \quad 4\pi\epsilon_0 = 1.11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}^2}{\text{Jm}}. \quad (2.68)$$

Nachdem nun die Einstein-Koeffizienten bekannt sind, wollen wir genauer untersuchen, was beim Durchgang von Strahlung durch ein Gas einer Molekülsorte passiert.

Wir betrachten monochromatische Strahlung der Frequenz ν , die durch ein Gasvolumen dringt. Die Teilchendichte sei N , davon n_l im Zustand E_l und n_u im Zustand E_u . Eine resonante Wechselwirkung wird bei der Frequenz ν_{lu} statt finden, welche gemäss Bohr gegeben ist durch

$$h\nu_{lu} = E_u - E_l. \quad (2.69)$$

Energie wird allerdings nur dann absorbiert, wenn erlaubte Übergänge vorkommen. Die Anzahl Moleküle pro m^3 , die Energie bei der Frequenz ν , welche von ν_{lu} abweicht, absorbieren können, sei $n_l f(\nu, \nu_{lu})$. $f(\nu, \nu_{lu})$ ist also der Bruchteil der Moleküle im Zustand E_l , die bei ν absorbieren können. Man nennt $f(\nu, \nu_{lu})$ Linienfunktion (line shape function) und wir werden diese Grösse im Abschnitt (2.5.3) genauer diskutieren. Die Linienfunktion wird im allgemeinen von der Geschwindigkeit der Moleküle, d.h. der Temperatur des Gases, und dem Druck abhängen.

Die Anzahl der Absorptionen pro Volumen und pro Zeit bei der Frequenz ν ist dann

$$n_l f(\nu, \nu_{lu}) B_{lu} \rho(\nu).$$

Es werden aber auch Emissionen statt finden. Entsprechend ist die Anzahl der Emissionen pro Volumen und pro Zeit bei der Frequenz ν gegeben durch

$$n_u A_{ul} f(\nu, \nu_{lu}) + n_u B_{ul} f(\nu, \nu_{lu}) \rho(\nu).$$

Wie weiter oben erwähnt, kann im Mikrowellenbereich die spontane Emission vernachlässigt werden. Wir erhalten somit für die gesamte Anzahl an Absorptionen pro Volumen und pro Zeit den Wert

$$\begin{aligned} N_{Abs} &= n_l f(\nu, \nu_{lu}) B_{lu} \rho(\nu) - n_u f(\nu, \nu_{lu}) B_{ul} \rho(\nu) \\ &= n_l f(\nu, \nu_{lu}) B_{lu} \rho(\nu) \left(1 - \frac{n_u}{n_l}\right). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Das heisst, dass total eine Änderung der Strahlungsleistung (Energie pro Zeit) erfolgt von

$$\Delta P = V N_{Abs} h\nu. \quad (2.71)$$

Zwischen der Leistungsänderung und der Änderung der Energiedichte (Energie pro Volumen V) besteht der Zusammenhang

$$d\rho = \frac{dP\Delta t}{V} = \frac{dP\Delta t}{S\Delta x} = \frac{dP\Delta t}{Sc\Delta t} = \frac{dP}{Sc} \quad (2.72)$$

resp. mit Gleichung (2.71)

$$d\rho = \frac{V N_{Abs} h\nu}{Sc} = \frac{dN_{Abs} h\nu}{c}. \quad (2.73)$$

2 Spektroskopie

Das bedeutet, dass die Änderung der Energiedichte $d\rho(\nu)$ pro Einheitslänge dl gleich ist der Nettoanzahl an Absorptionen pro Volumen mal $h\nu/c$, d.h.

$$\frac{d\rho(\nu)}{dl} = \frac{8\pi^3|\mu'|^2\nu}{3hc}n_l f(\nu, \nu_{lu})\rho(\nu) \left(1 - \frac{n_u}{n_l}\right). \quad (2.74)$$

Die relative Änderung der Energiedichte pro Weg bezeichnet man als Absorptionskoeffizienten¹⁰:

$$\alpha(\nu, \nu_{lu}) = \frac{\frac{d\rho(\nu)}{dl}}{\rho(\nu)} = \frac{d\rho(\nu)}{\rho(\nu)dl} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (2.75)$$

resp.

$$\alpha(\nu, \nu_{lu}) = \frac{8\pi^3|\mu'|^2}{3hc}n_l f(\nu, \nu_{lu}) \left(1 - \frac{n_u}{n_l}\right). \quad (2.76)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die Boltzmann-Verteilung, so dass :

$$\frac{n_u}{n_l} = e^{-(E_u - E_l)/kT} = e^{-h\nu_{lu}/kT} \quad (2.77)$$

und wir erhalten für den Absorptionskoeffizienten für den Übergang bei ν_{lu} :

$$\alpha(\nu, \nu_{lu}) = \frac{8\pi^3|\mu'|^2}{3hc}n_l (1 - e^{-(E_u - E_l)/kT}) f(\nu, \nu_{lu}). \quad (2.78)$$

Es ist nicht sehr praktikabel die Grösse n_l zu bestimmen. Man kennt ja meist von einem Gas die Teilchendichte N und nicht die explizite Zahl der Teilchen in einem bestimmten Zustand. Es geht also darum einen Zusammenhang zu finden zwischen diesen beiden Grössen.

2.5.2 Population der Energiezustände

E_1, E_2, E_3, \dots seien nicht entartete Energieniveaus (Energien rel. E_0). n_0 sei die Population des Grundzustandes, $[\text{m}^{-3}]$

$$\begin{aligned} \text{gemäss Boltzmann: } n_1 &= n_0 e^{-E_1/kT}, \quad n_2 = n_0 e^{-E_2/kT}, \dots \\ N &= n_0 + n_1 + n_2 + \dots = n_0 \sum_i e^{-E_i/kT} \end{aligned} \quad (2.79)$$

Falls das i -te Niveau g_i -fach entartet ist, dann gilt

$$N = n_0 \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (2.80)$$

Für das Energieniveau E_l gilt somit: $n_l = n_0 g_l e^{-E_l/kT}$ resp. bzgl. N

$$\frac{n_l}{N} = \frac{g_l e^{-E_l/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \quad (2.81)$$

¹⁰Aequivalent mit dieser Aussage ist, dass $\alpha = -\frac{1}{P} \frac{\Delta P}{\Delta l}$ ist

2 Spektroskopie

$$n_l = \frac{N g_l e^{-E_l/kT}}{Q}. \quad (2.82)$$

Dabei haben wir die sog. Zustandssumme oder Partitionsfunktion Q eingeführt

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}. \quad (2.83)$$

Q ist eine Funktion aller möglichen Energieformen und bildet eine Brücke zwischen Quantentheorie, statistischer Thermodynamik und Spektroskopie. Die Partitionsfunktion ist ein Mass für die mittlere Anzahl der Zustände, die bei einer bestimmten Temperatur für ein Molekül zugänglich sind.

Einsetzen von n_l in (2.78) liefert nun für den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha(\nu, \nu_{lu}) = \frac{8\pi^3 |\mu'|^2 g_l N}{3hcQ} e^{-E_l/kT} (1 - e^{-(E_u - E_l)/kT}) f(\nu, \nu_{lu}). \quad (2.84)$$

Es scheint als hätten wir das Problem nur verschoben, denn nun stellt sich die Frage wie gross Q ist.

Die Energie eines Moleküls ist die Summe aus den Energien der verschiedenen Bewegungsmoden, d.h.

$$E_i = E_i(\text{Spin}) + E_i(\text{Rot.}) + E_i(\text{Vib.}) + E_i(\text{elektr.}). \quad (2.85)$$

Für die Zustandssummen bedeutet das, dass

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-E_i^S/kT - E_i^R/kT - E_i^V/kT - E_i^e/kT} \\ &= \sum_i e^{-E_i^S/kT} \cdot \sum_i e^{-E_i^R/kT} \cdot \sum_i e^{-E_i^V/kT} \cdot \sum_i e^{-E_i^e/kT} \\ Q &= Q_S \cdot Q_R \cdot Q_V \cdot Q_e. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Für Temperaturen, die uns interessieren, dominieren im wesentlichen Q_V und Q_R . Für die Rotation setzen wir als Beispiel die Energiewerte für ein lineares Molekül ein, die wir hergeleitet haben, d.h.

$$Q_R = \sum_i (2J + 1) e^{-E(J)/kT} \quad E(J) = hc\hat{B}J(J + 1). \quad (2.87)$$

Bei Raumtemperatur sind viele verschiedene Zustände besetzt. Deshalb kann die Sum-

2 Spektroskopie

me durch ein Integral angenähert werden, und wir erhalten für ein lineares Molekül¹¹:

$$\begin{aligned}
 Q_R &= \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-hc\hat{B}J(J+1)/kT} dJ \\
 &= \frac{-kT}{hc\hat{B}} \int_0^{\infty} \frac{d}{dJ} e^{-hc\hat{B}J(J+1)/kT} dJ \\
 &= \frac{-kT}{hc\hat{B}} e^{-hc\hat{B}J(J+1)/kT} \Big|_0^{\infty} \\
 &= \frac{kT}{hc\hat{B}}.
 \end{aligned} \tag{2.88}$$

Für nichtlineare Moleküle mit Rotationskonstanten A , \hat{B} , C ergibt eine ähnliche Rechnung:

$$Q_R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{A\hat{B}C}}. \tag{2.89}$$

Dabei ist σ eine Symmetriezahl, so ist z.B. $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 2$. Analog berechnet man auch die Partitionsfunktion für die Vibrationsniveaus. Werden Anharmonizitäten vernachlässigt, so gilt für die Partitionsfunktion mit Energiewerten bezüglich des Grundzustandes für Vibration

$$\begin{aligned}
 Q_V &= \left(\sum_{v_1} e^{-v_1 h\omega_1/kT} \right) \left(\sum_{v_2} e^{-v_2 h\omega_2/kT} \right) \left(\sum_{v_3} e^{-v_3 h\omega_3/kT} \right) \dots \\
 &= (1 - e^{-h\omega_1/kT})^{-1} (1 - e^{-h\omega_2/kT})^{-1} (1 - e^{-h\omega_3/kT})^{-1} \dots
 \end{aligned} \tag{2.90}$$

wobei v_1, v_2, v_3, \dots die Vibrationsquantenzahlen darstellen und die ω_i die Schwingungsfrequenzen der jeweiligen Moden sind. Als Beispiel sind die Werte von Wasserdampf H_2O in Figur (2.21) angegeben.

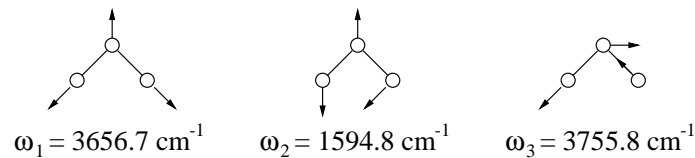


Abbildung 2.21: Schwingungsmoden und zugehörige Vibrationsfrequenzen von H_2O .

Es zeigt sich, dass Q_V durchaus eine Rolle spielt, d.h. dass $Q_V > 1$ ist und also mit berücksichtigt werden muss. Mit Kenntnis der Partitionsfunktion lässt sich nun also der gesuchte Absorptionskoeffizient α berechnen. Wie schon weiter oben erwähnt, absorbiert, resp. emittiert, ein Molekül nicht nur bei der Frequenz ν_{lu} , sondern auch bei einer davon abweichenden Frequenz ν . Dieser Eigenschaft trägt der Linienverbreiterungs- oder Formfaktor $f(\nu, \nu_{lu})$ Rechnung.

¹¹Achtung die Rotationskonstante \hat{B} ist hier wieder in inversen cm genommen

2.5.3 Linienbreiten

Mit $f(\nu, \nu_{lu})$ bezeichnen wir den Bruchteil der Moleküle, die bei der Frequenz ν absorbieren. Es gilt

$$\int_0^{\infty} f(\nu, \nu_{lu}) d\nu = 1. \quad (2.91)$$

Es gibt drei Phänomene, die dazu beitragen, dass eine Spektrallinie nicht unendlich scharf ist, d.h. die zu der Linienverbreiterung beitragen. Diese Mechanismen haben zu tun mit der endlichen Lebensdauer eines angeregten Zustandes, mit der thermischen Bewegung der Moleküle und mit den Stößen der Moleküle untereinander. Entsprechend nennt man die Effekte, die zur Linienform beitragen: *natürliche Linienbreite*, *Dopplerverbreiterung* und *Druck-oder Stossverbreiterung*.

Wir wollen die einzelnen Mechanismen kurz diskutieren.

Natürliche Linienbreite

Diese Linienbreite wird dadurch bestimmt, dass für einen angeregten Zustand eine endlich grosse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass er spontan in einen tiefer liegenden Zustand übergehen kann. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch den Einstein-Koeffizienten A_{ul} für spontane Emission gegeben. Gemäss der Unschärfe-Relation von Heisenberg gilt

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar. \quad (2.92)$$

Die Unschärfe der Lebensdauer ist

$$\Delta t = \frac{1}{A_{ul}} \quad (2.93)$$

und damit wird die natürliche Linienbreite $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \frac{32\pi^3 \nu_{lu}^3}{3hc^3} |\mu'|^2 = \frac{32\pi^3 \nu_{lu}^3}{6\varepsilon_0 c^3 h} |\mu|^2. \quad (2.94)$$

Typische Werte für das Dipolmoment sind $\mu \approx 1 \text{ D} = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$, woraus folgt, dass die Linienbreite etwa $\Delta\nu \approx 10^{-7} \text{ Hz}$ beträgt.

Die natürliche Linienbreite ist demmassen klein, dass sie für Übergänge im Mikrowellenbereich vernachlässigt werden kann. Wir werden sie deshalb im Folgenden auch nicht weiter beachten.

Anders aber verhält sich der Effekt, der durch die Bewegung von Molekülen hervorgerufen wird.

Doppler-Verbreiterung

Ein ruhender Beobachter sieht Strahlung eines Moleküls, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, bei einer Frequenz

$$\nu = \nu_{lu} \left(1 - \frac{v}{c} \cos(\vartheta) \right), \quad (2.95)$$

2 Spektroskopie

dabei ist ν_{lu} ist die Frequenz im Bezugssystem des Moleküls, ϑ ist der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Moleküls und der Blickrichtung (= x-Richtung). Es entsteht also eine Doppler-Verschiebung von

$$\Delta\nu_D = |\nu - \nu_{lu}| = \nu_{lu} \frac{v}{c} \cos(\vartheta). \quad (2.96)$$

Wenn das System im thermischen Gleichgewicht ist, so befolgen die Geschwindigkeiten der Moleküle eine Maxwell-Verteilung. Der Anteil Moleküle mit x-Komponente der Geschwindigkeit zwischen v_x und $v_x + dv_x$ ist dann

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v_x^2}{u^2}} dv_x \quad (2.97)$$

wobei u die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist, gegeben durch

$$u = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.98)$$

Mit (2.96) können wir schreiben

$$v_x = \frac{c}{\nu_{lu}} \Delta\nu_D \quad (2.99)$$

und

$$dv_x = \frac{c}{\nu_{lu}} d(\Delta\nu_D) = \frac{c}{\nu_{lu}} d\nu. \quad (2.100)$$

Damit ist der Anteil der Moleküle, die im Bereich ν bis $\nu + d\nu$ absorbieren oder emittieren:

$$f(\nu, \nu_{lu}) d\nu = \frac{dN}{N} = \frac{c}{u\sqrt{\pi}\nu_{lu}} e^{-\frac{c^2 \Delta\nu_D^2}{u^2 \nu_{lu}^2}} d\nu. \quad (2.101)$$

Die Linienform für die Doppler-Verbreiterung ist dann also

$$f_D(\nu, \nu_{lu}) = \frac{c}{u\sqrt{\pi}\nu_{lu}} e^{-\frac{c^2(\nu-\nu_{lu})^2}{u^2 \nu_{lu}^2}}. \quad (2.102)$$

Die Halbwertsbreite der Linie beträgt

$$\begin{aligned} \Delta\nu_D &= \frac{\nu_{lu} u}{c} \sqrt{\ln 2} = \frac{\nu_{lu}}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2} \\ &= \frac{\nu_{lu}}{c} \sqrt{\frac{2kT N_A \ln 2}{M}} = \sqrt{\frac{2k N_A \ln 2}{c^2}} \nu_{lu} \sqrt{\frac{T}{M}} \\ &= 3.58 \cdot 10^{-7} \nu_{lu} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{Hz}]. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Dabei ist m die Molekülmasse, M das Molekulargewicht in [kg/kmol] und N_A die Avogadrozahl.

2 Spektroskopie

Setzt man typische Werte ein, wie $T \approx 300$ K, $\nu = 142$ GHz (O_3), $M = 48$ kg/kMol, so erhält man eine Linienverbreiterung von $\Delta\nu_D \approx 127$ kHz. Das ist nun doch schon ein beachtlicher Wert, der nicht vernachlässigt werden kann. Man merke sich, dass die Doppler-Verbreiterung für ein Molekül proportional zur Frequenz des Überganges und proportional der Wurzel aus der Temperatur ist. Es zeigt sich aber, dass z.B. für Anwendungen in der Atmosphärenphysik der dritte Mechanismus noch wichtiger ist.

Druck- oder Stossverbreiterung

Wie bereits der Name sagt, hat die Druck- oder Stossverbreiterung mit Stößen der Moleküle untereinander zu tun. Bei Stößen gleicher Teilchen unter einander spricht man von Selbstverbreiterung (engl. self broadening) andernfalls von normaler Verbreiterung (engl. foreign broadening). Die Kollisionsrate γ von emittierenden oder absorbierenden Molekülen hängt ab von der Dichte, den Geschwindigkeiten und den Stossquerschnitten der Moleküle. Die Dichte hängt vom Druck ab, was zur Nomenklatur Druckverbreiterung geführt hat.

Es gibt verschiedene Theorien, die diese Stossprozesse beschreiben. Sie sind alle komplex und für Details muss hier auf die Literatur verwiesen werden. Wir wollen hier nur qualitativ das Modell von Lorentz (1906) aufgreifen.

Wir betrachten einen Oszillator, der eine Welle $e^{i\omega_0 t}$ emittiert, zur Zeit $t = 0$ startet und zur Zeit $t = \tau$ wegen eines Stosses abrupt aufhört. Eine Fourier-Analyse der beobachteten Strahlung ergibt für die Frequenzen

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\tau e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt. \quad (2.104)$$

Wenn vorausgesetzt wird, dass die Zeit zwischen den Stößen immer τ ist, so gilt für die Intensität.

$$I_0(\omega) = |F(\omega)|^2 = \frac{2 \sin^2((\omega_0 - \omega)\tau/2)}{\pi(\omega_0 - \omega)^2}. \quad (2.105)$$

Die Zeit zwischen zwei Kollisionen ist aber nicht immer gleich. Für eine Kollisionsrate γ pro sec wird die Intensität Poisson verteilt sein, gemäss

$$p(\tau) = \gamma e^{-\gamma\tau} \quad (2.106)$$

wobei

$$\gamma = n\sigma\bar{v}. \quad (2.107)$$

Hier ist n die Moleküldichte, \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit und σ der effektive Stossquerschnitt. Es gilt nun für die Intensität:

$$f_L(\omega, \omega_0) = I(\omega) = \int_0^\infty I_0(\omega) \gamma p(\tau) d\tau \quad (2.108)$$

2 Spektroskopie

resp.

$$f_L(\omega, \omega_0) = \frac{\gamma}{\pi \gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.109)$$

oder

$$f_L(\omega, \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_p}{(\nu - \nu_{lu})^2 + \Delta\nu_p^2} \quad (2.110)$$

wobei

$$\Delta\nu_p = \Delta\nu_0 \frac{p}{p_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-x} \quad (2.111)$$

der Linienverbreiterungs-Parameter ist. Der Wert $x \approx 0.5 - 1.0$, und $\Delta\nu_0 \approx 1\text{MHz}$ für $p=1\text{mb}$. Eine Druck verbreiterte Linie ist also mehrere MHz breit und kann wesentlich über die Doppler Verbreiterung dominieren.

Es zeigt sich, dass das Modell von Lorentz nur für sehr geringe Drücke richtig ist. Ein besseres Modell ist dasjenige von Van Vleck und Weisskopf, das auf das nach ihnen benannte Profil führt, gemäss

$$f_{VW}(\nu, \nu_{lu}) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_{lu}} \left(\frac{\Delta\nu_p}{(\nu - \nu_{lu})^2 + \Delta\nu_p^2} + \frac{\Delta\nu_p}{(\nu + \nu_{lu})^2 + \Delta\nu_p^2} \right) \quad (2.112)$$

Für atmosphärische Linien gibt es also zwei Regimes, dort wo die Doppler-Verbreiterung

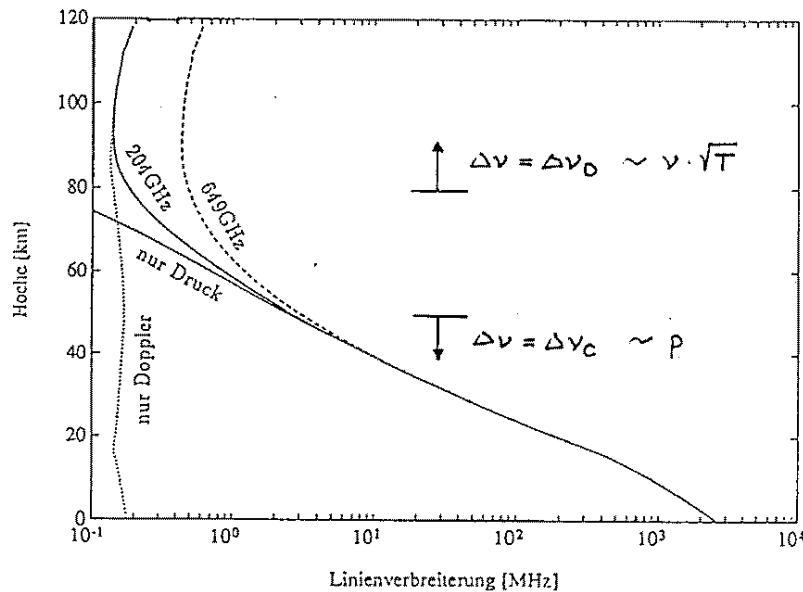


Abbildung 2.22: Linienbreite als Funktion der Höhe

dominiert und dort, wo die Druck-Verbreiterung vorherrscht. Dazwischen gibt es eine Zone, wo beide Mechanismen eine Rolle spielen. An dieser Stelle erhält man die Linienform aus einer Faltung der beiden Linienprofile, was zu einem sog. Voigt-Profil führt. Die Linienbreite als Funktion der Höhe ist schematisch in Figur (2.22) dargestellt.

Mit der Kenntnis der Linienform sind wir nun in der Lage den Absorptionskoeffizienten exakt zu berechnen. Dabei werden wir die wesentlichen Parameter aus den Spektrallinien-Katalogen beziehen, wie sie in Abschnitt (2.3) erwähnt worden sind. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten können wir also z.B. bestimmen, wie viel Strahlung einer bestimmten Frequenz beim Durchlaufen einer Wegstrecke durch ein Gas, bestehend aus verschiedenen Gassorten, absorbiert oder gedämpft wird. Man erinnere sich daran, dass die Dimension des Absorptionskoeffizienten [1/m] beträgt. Eine etwas komplexere Fragestellung untersucht, wie viel Strahlung beim Durchlaufen der Atmosphäre von oben nach unten emittiert oder absorbiert wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Temperatur, wie der Druck und die Teilchendichte einer speziellen Gassorte als Funktion des Ortes in der Atmosphäre variabel sind. Wir wollen also als nächstes untersuchen, wie sich Strahlung beim Transfer durch ein Medium, im Speziellen durch die Atmosphäre, verhält. Diese Thematik hat verschiedene Anwendungen. In der Telekommunikation möchte man etwa wissen, wie stark ein Signal entlang einer bestimmten Wegstrecke (z.B. von einem TV-Turm zu einer TV-Empfangsantenne) gedämpft wird oder welchen Einfluss Luft auf die Ausbreitung eines Antikollisions-Radar bei einem Fahrzeug hat. Eine andere Anwendung ist die Fernerkundung (engl. remote sensing) der Zusammensetzung der Atmosphäre aufgrund der Detektion von Absorptions- oder Emissionslinien von spezifischen Molekülen.

2.6 Strahlungstransfer-Gleichung

Wir untersuchen die Ausbreitung eines idealisierten Strahles beim Durchgang durch die Atmosphäre. Die klassische Theorie des Strahlungstransfers stammt von Chandrasekhar, der beschrieben hat, wie Strahlung bei der Propagation durch ein Medium absorbiert, emittiert und gestreut wird. Wir machen die Annahme, dass wir Streuung vernachlässigen können, und dass die Atmosphäre in einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht sei. Wir werden auch keine Polarisierungseffekte oder Phasenlagen untersuchen. Wir betrachten die spezifische Intensität I_ν der Strahlung beim Durchgang durch ein Wegelement der Länge ds . Unter Berücksichtigung der Senken und der Quellen für die Strahlung, erhalten wir die Strahlungstransfer-Gleichung (STG) in ihrer differentieller Form

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\alpha I_\nu + S \quad (2.113)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist und S die sog. Quellfunktion. Da wir lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen haben, kann jedem Punkt entlang dem Weg eine Temperatur zugeordnet werden. Im Gleichgewicht wird gemäss Kirchhoff soviel Strahlung emittiert wie absorbiert. Damit gilt für die Quellfunktion

$$S = \alpha B_\nu(T) \quad (2.114)$$

mit der Planck Funktion

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.115)$$

2 Spektroskopie

Wir nehmen als Beispiel den Verlauf eines Signals durch die Atmosphäre, wie in Figur (2.23) skizziert. Die Differentialgleichung kann relativ einfach gelöst werden, was uns auf

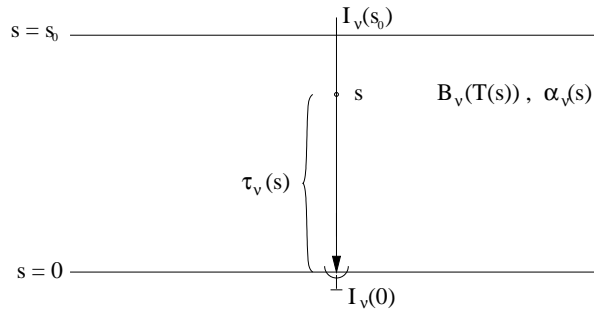


Abbildung 2.23: Strahlungstransfer durch die Atmosphäre bei einem senkrecht verlaufenden Pfad von oben nach unten

die Integralform der STG bringt:

$$I_\nu(0) = I_\nu(s_0)e^{-\tau_\nu(s_0)} + \int_0^{s_0} B_\nu(T)\alpha e^{-\tau_\nu(s)} ds \quad (2.116)$$

Dabei bezeichnet man als die Transmission¹², T , die Grösse

$$T = e^{-\tau_\nu(s_0)} \quad (2.117)$$

und als Opazität, τ , das Integral von α über den Weg

$$\tau_\nu(s) = \int_0^s \alpha(s') ds'. \quad (2.118)$$

Mit (2.116) lässt sich also bestimmen, wie viel Strahlung am Ort $s = 0$ ankommt.

Für Frequenzen im Mikrowellenbereich und atmosphärische Temperaturen gilt $h\nu \ll kT$. Man kann in diesem Falle die Planck-Funktion (2.115) durch die Näherung von Rayleigh-Jeans ersetzen:

$$B_\nu(T) \approx \frac{2\nu^2 k}{c^2} T = \frac{2k}{\lambda^2} T. \quad (2.119)$$

Man definiert sodann eine Grösse, genannt Helligkeitstemperatur, T_B (engl. brightness temperature)

$$T_B(\nu) \doteq \frac{\lambda^2}{2k} I_\nu. \quad (2.120)$$

Für die Strahlungstransfer-Gleichung in der Rayleigh-Jeans Näherung erhalten wir nun

$$T_B(\nu) = T_{B_0} e^{-\tau(s_0)} + \int_0^{s_0} T(s) e^{-\tau(s)} \alpha ds. \quad (2.121)$$

¹²Die Transmission T ist nicht mit der Temperatur zu verwechseln, was aber aus dem Zusammenhang heraus ersichtlich sein sollte

2 Spektroskopie

Für den Fall, wie in Figur (2.23) gezeichnet, entspricht der Grösse T_{B_0} der Wert der kosmischen Hintergrundstrahlung, d.h. $2.7K$. Ein Spezialfall stellt die isotherme Atmosphäre dar, d.h. die Temperatur ist unabhängig vom Ort ($T(s) = T$). In diesem Falle kann T vor das Integral genommen werden und wir erhalten

$$T_B = T \int_0^{\tau_0} e^{-\tau(s)} d\tau = T(1 - e^{-\tau_0}) \quad (2.122)$$

wobei wir den konstanten Hintergrundterm weggelassen haben. Man unterscheidet zwei Fälle:

$$\begin{aligned} \text{optisch dick} \quad \tau_0 \gg 1 \quad T_B &= T \\ \text{optisch dünn} \quad \tau_0 \ll 1 \quad T_B &= T\tau_0. \end{aligned}$$

Wenn wir den Absorptionskoeffizienten, der unter anderem eine Funktion der Frequenz und des Ortes in der Atmosphäre ist, noch etwas anders schreiben, nämlich

$$\alpha(\nu, s) = \alpha_0 n(s) \quad (2.123)$$

wobei α_0 der Absorptionskoeffizient pro Volumenmischungsverhältnis (VMR) ist und $n(s)$ das VMR entlang der Ausbreitungsrichtung, so erhalten wir für die STG

$$\begin{aligned} T_B(\nu) &= C + \int_0^{s_0} \underbrace{\alpha_0 f(\nu) T e^\tau}_{W(\nu, s)} n(s) ds \\ &= C + \int_0^{s_0} W(\nu, s) n(s) ds. \end{aligned} \quad (2.124)$$

Die Gewichtsfunktion $W(\nu, s)$ ist dabei ein Mass für den Beitrag zur Emission in der Höhe z . Es wird also möglich sein aus der Beobachtung der Helligkeitstemperatur $T_B(\nu)$, d.h. eines Spektrums, auf die Zusammensetzung der Atmosphäre, d.h. auf die Verteilung des VMRs des interessierenden Moleküls zu schliessen, vorausgesetzt es gelingt, die STG nach $n(s)$ aufzulösen. Man nennt diesen Prozess, die Inversion der STG. Leider ist aber dieser Prozess analytisch nicht lösbar. Es werden dabei aber numerische Verfahren eingesetzt, die die gewünschte Information liefern.

Zur Illustration zeigt Figur (2.24) zwei gängige Messmethoden der Mikrowellen Radiometrie¹³ mit denen Spektren atmosphärischer Spurengase gemessen werden können. Wird gegen die Sonne als Hintergrund beobachtet, so ist natürlich der Hintergrundanteil einige Tausend Grad.

Eine Berechnung der Emissionslinie von Wasserdampf bei 183.31009 GHz für eine gegebene Wasserdampf-Verteilung bei verschiedene Beobachtungshöhen zeigt Figur (2.25). Es ist zu bemerken, dass der meiste Wasserdampf in der Atmosphäre in der unteren Troposphäre angesiedelt ist. In der mittleren Atmosphäre ist Wasserdampf ein Spurengas,

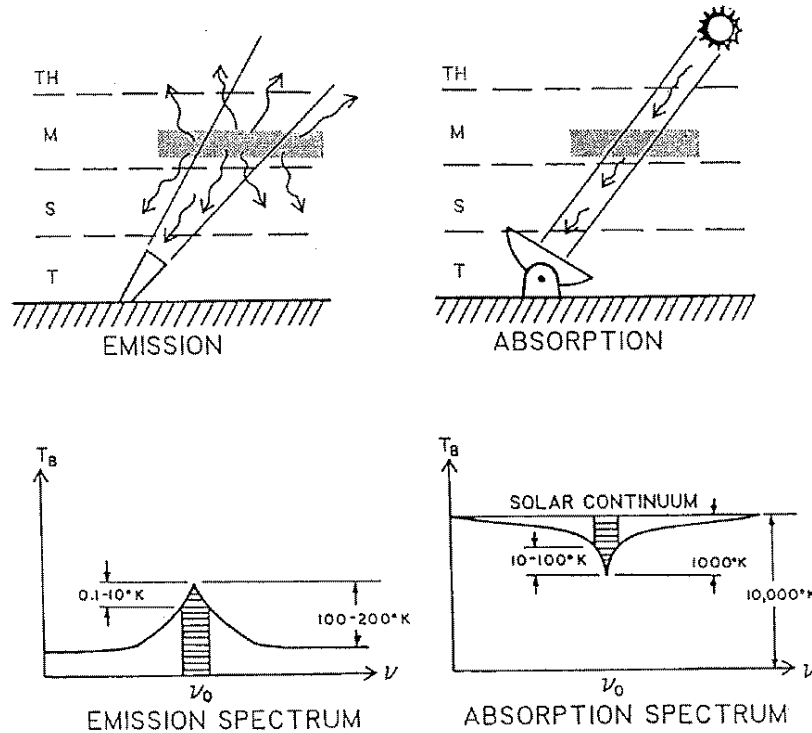


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung zweier Beobachtungsmethoden der Mikrowellen-Radiometrie: Messung in Emission und Messung in Absorption. TH, M, S und T stehen für die verschiedenen atmosphärischen Schichten

mit einem Volumen Mischungsverhältnis von maximal etwa 8ppmv. Der Übergang bei 183 GHz ist extrem stark, so dass für eine Beobachtungshöhe auf Meereshöhe, die Atmosphäre opak ist. Das bedeutet, dass man gar keine Linie sieht, sondern lediglich die Temperatur der umgebenden Atmosphäre misst, was rund 300K bedeutet. Beobachtet man auf einer Höhe von rund 100km gegen oben, so wird man auch keine Linie sehen, da gar kein Wasserdampf vorhanden ist. Man sieht also das kalte Weltall mit einer Temperatur von 2.7K. Für Beobachtungshöhen dazwischen wird man ein Linienprofil messen. Für grosse Höhen, wo der Druck tief ist, wird die Linie Doppler verbreitert sein. Weiter unten dominiert die Druck-Verbreiterung, so dass die Linie immer breiter wird, je weiter man gegen unten kommt. Die eben beschriebene Linie wurde mit dem Mikrowellen-Radiometer AMSOS des IAP von einem Flugzeug (Learjet der schweizerischen Luftwaffe) aus gemessen. Obschon das Flugzeug immer etwa auf gleicher Höhe flog, ist die gemessene Linie für verschiedene geographische Breiten unterschiedlich, wie Figur (2.2) aus Abschnitt 2.1 zeigt.

Das lässt sich dadurch erklären, dass in verschiedenen Regionen unterschiedlich viel Wasserdampf vorhanden ist. Je breiter die Linie, desto mehr Wasserdampf in tiefen Regionen (d.h. in der Nähe von 11km Flughöhe) der Atmosphäre. Aus der Analyse der

¹³Figur aus M.Janssen, Atmospheric remote sensing by microwave radiometry Wiley, 1993

2 Spektroskopie

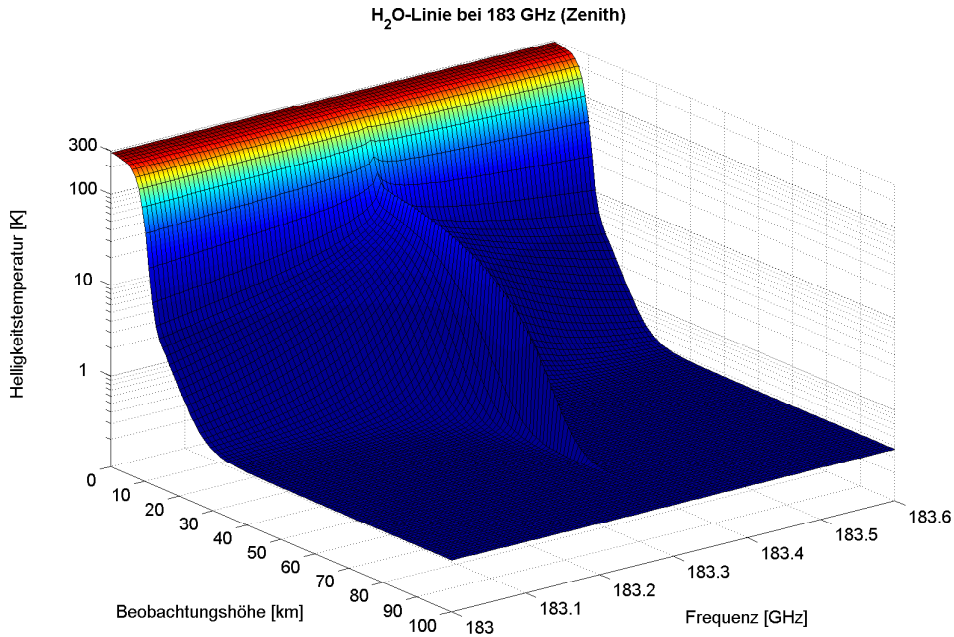


Abbildung 2.25: Helligkeitstemperatur der Wasserdampflinie bei 183 GHz für verschiedene Beobachtungshöhen

gewonnenen Spektren lässt sich durch ein entsprechendes Inversionsverfahren die Höhenverteilung von Wasserdampf für die verschiedenen geographischen Breiten bestimmen, was in Figur (2.26) illustriert ist¹⁴. Schliesslich zeigt Figur (2.27) berechnete Spektren für den Bereich von 0 bis 500 GHz für die beiden Beobachtungshöhen Bern und Jungfrauoch. Man sieht dominante Linien, die primär von H₂O und O₂ stammen, mit einer Vielzahl von kleineren und schwächeren Linien, vorwiegend von O₃. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Höhen, besteht in einem viel höheren Wasserdampf-Anteil in Bern, was zu einem Anstieg der Helligkeitstemperatur durch die Verbreiterung der Wasserdampflinien führt. Für die Berechnung des Strahlungstransfers durch die Atmosphäre wurden von verschiedenen Forschungsgruppen Software-Pakete entwickelt. Das heute von vielen Gruppen verwendete Programm ARTS (Atmospheric Radiative Transfer System) findet man unter <http://www.sat.uni-bremen.de/arts/> beschrieben.

¹⁴Mehr Information zum Projekt AMSOS (Airborne Millimeter and Submillimeterwave Observing System) findet sich unter <http://www.iapmw.unibe.ch/research/projects/AMSOS/>

2 Spektroskopie

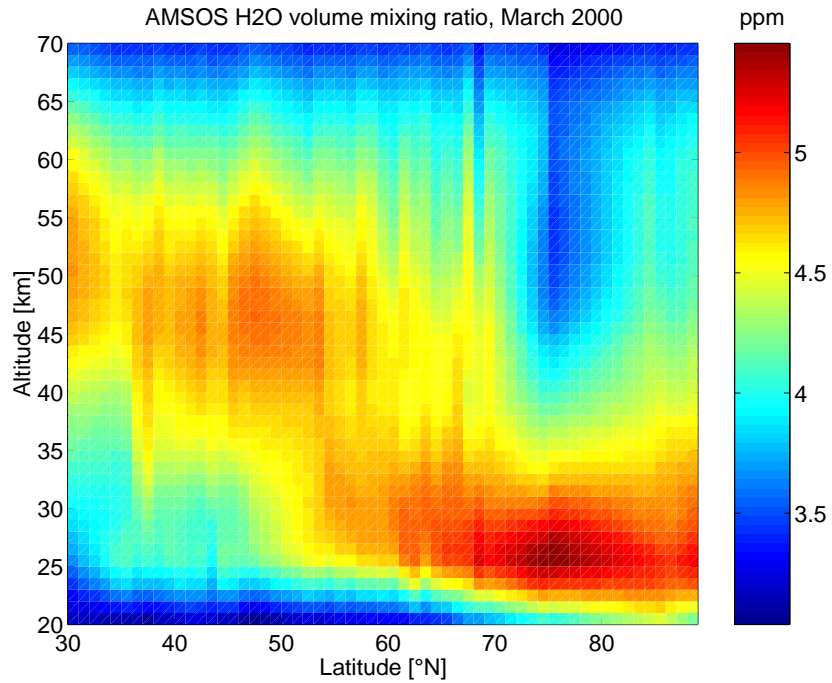


Abbildung 2.26: Höhenprofil von H₂O in verschiedenen geographischen Breiten.

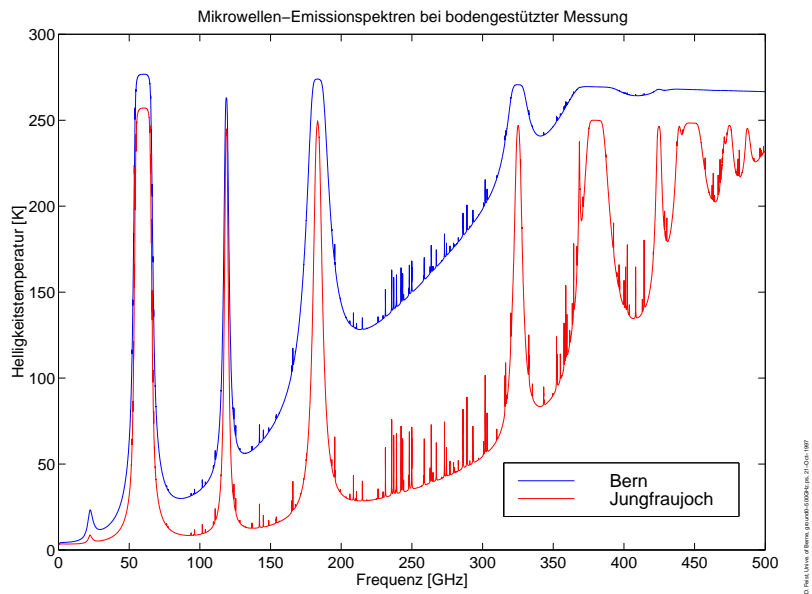


Abbildung 2.27: Berechnete Spektren bis 500 GHz für Beobachtung von Bern resp. dem Jungfrauoch aus.