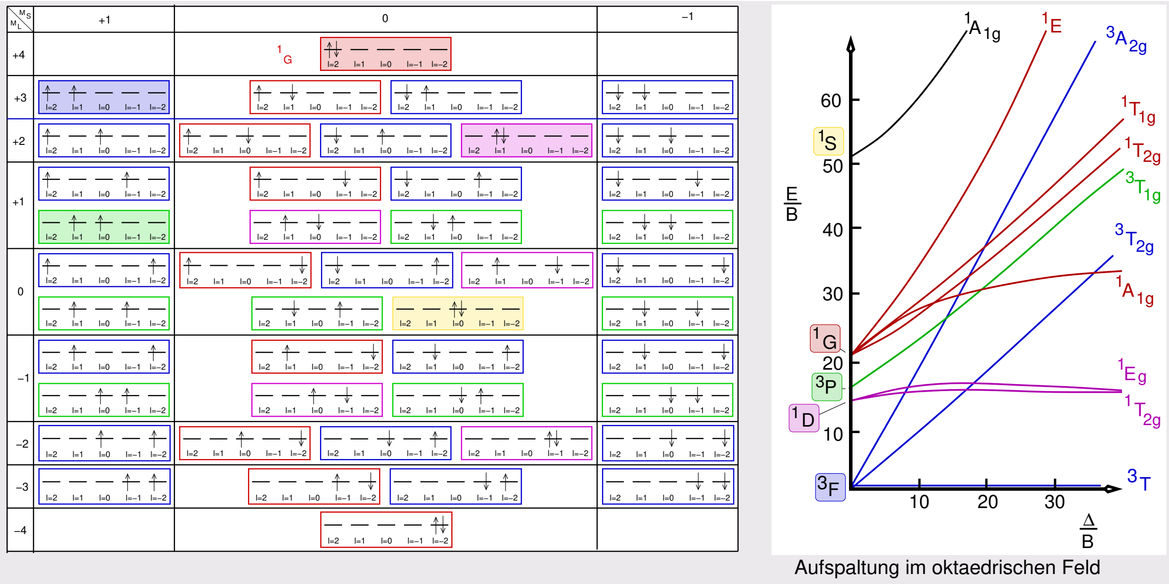
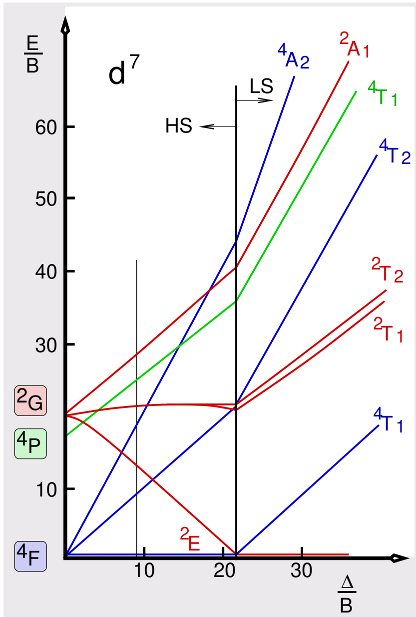
## 2.3. UV/VIS-Spektren von Übergangsmetallkomplexen (Forts.)




Mikrozustände, Ableitung der entarteten Terme und Tanabe-Sugano-Diagramm für $d^2$-Ionen

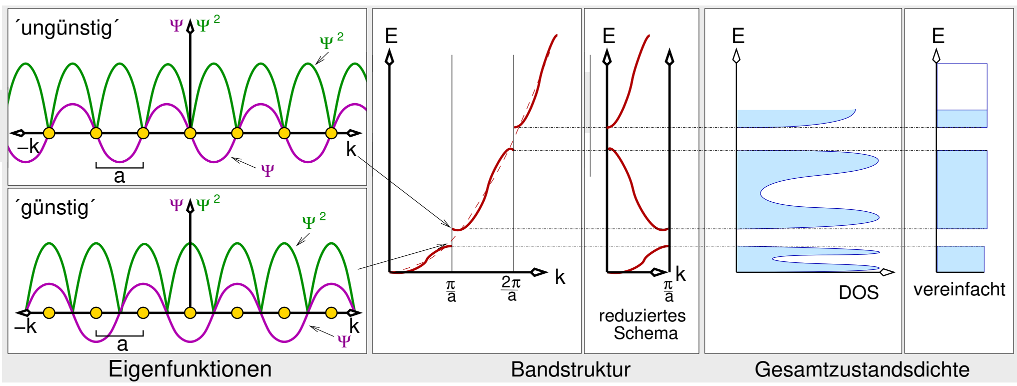
| RS-Terme | Kristallfeldkomponenten |
|---|---|
| S | $A_{1g}$ |
| P | $T_{1g}$ |
| D | $E_g$, $T_{2g}$ |
| F | $A_{2g}$, $T_{1g}$, $T_{2g}$ |
| G | $A_{1g}$, $E_g$, $T_{1g}$, $T_{2g}$ |
| H | $E_g$, 2 $T_{1g}$, $T_{2g}$ |
| I | $A_{1g}$, $A_{2g}$, $E_g$, $T_{1g}$, 2 $T_{2g}$ |

Aufspaltung der Russel-Saunders-Terme im oktaedrischen elektrostatischen Feld



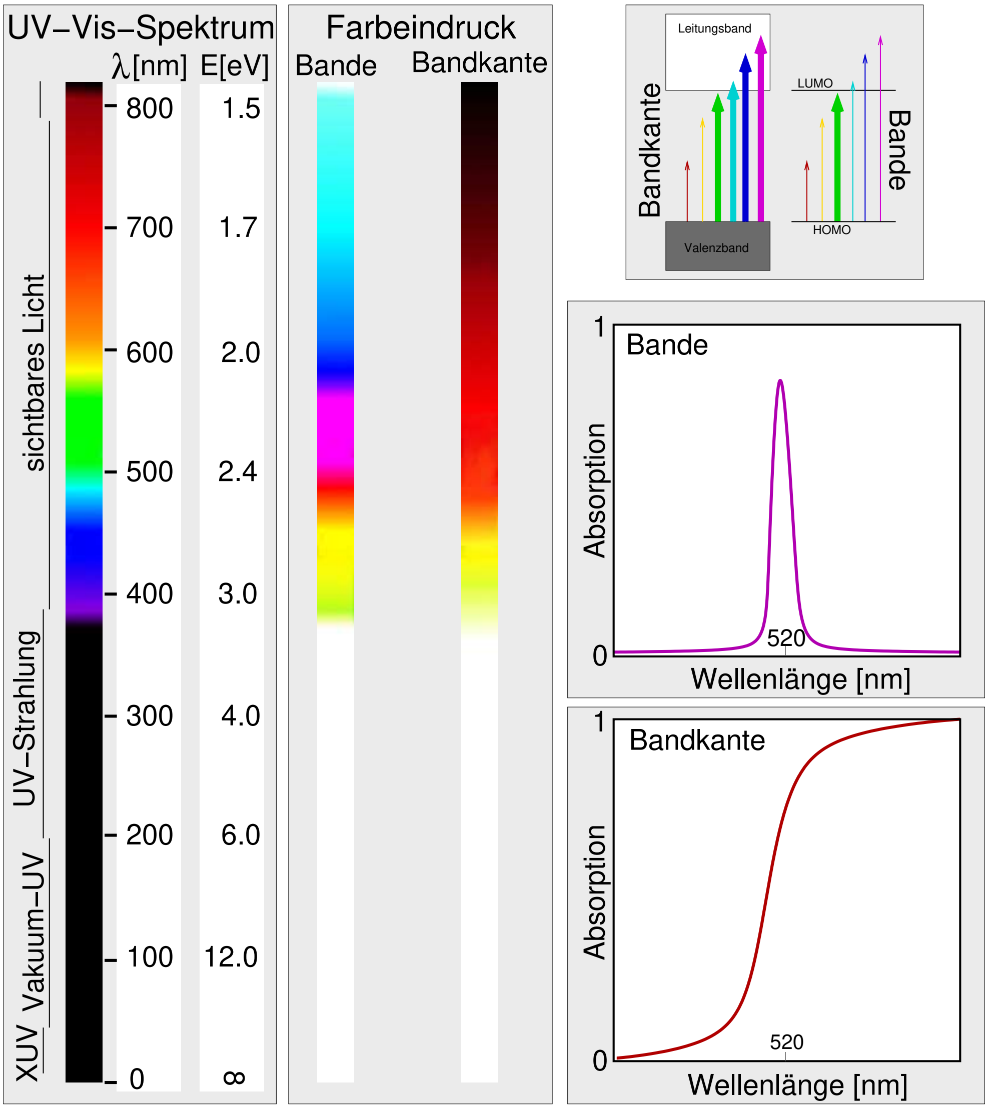

Tanabe-Sugano-Diagramm für $d^7$ (dünne Linie: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex)

## 2.4. Band-Band-Übergänge bei Festkörpern

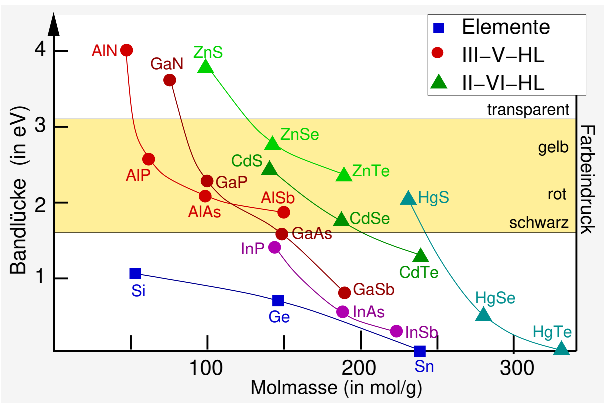



Elektron im Kasten: Lösungen bei periodischem Potential der Kerne

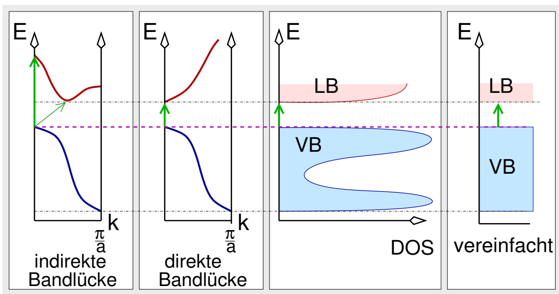
## 2.4. Band-Band-Übergänge bei Festkörpern




Spektrum, Farbeindruck bei Absorptionskanten (Festkörper) und -banden




Bandlücken/Farbeindruck von Festkörpern AB



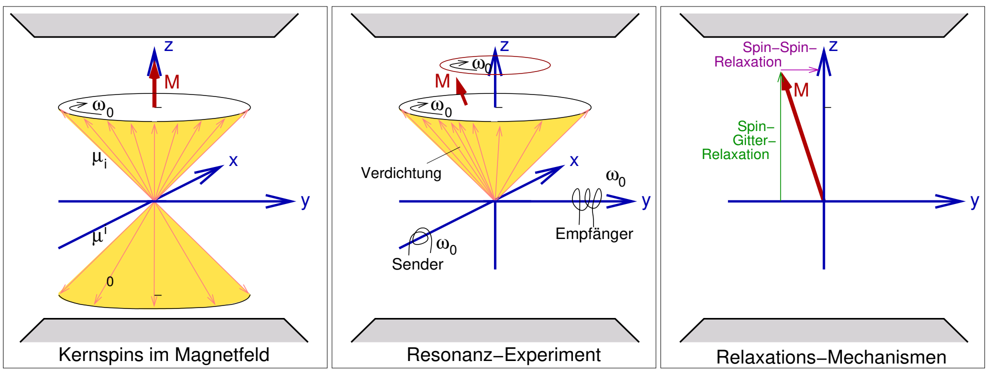

Direkte und indirekte Bandlücken

# 3. NMR-Spektroskopie

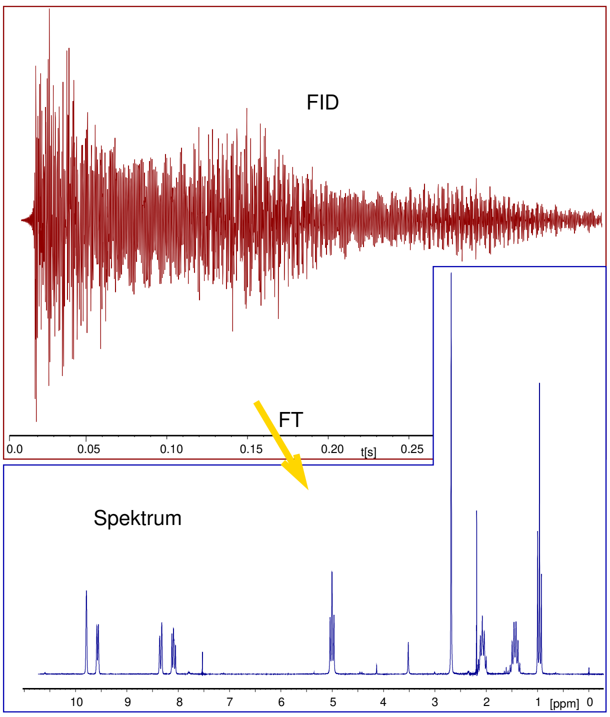
## 3.1. Prinzipien der Methode, Kerne, Meßverfahren

| Isotop | I | Häufigkeit/% | g / $10^7$ rad $T^{-1}s^{-1}$ | relative Frequenz/MHz | rel. Empfindlichkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| $^1H$ | $\frac{1}{2}$ | 99.985 | 26.7519 | 100 | 1.0 |
| $^2H$ | 1 | 0.015 | 4.1066 | 14.7 | $1.5 \cdot 10^{-6}$ |
| $^{10}B$ | 3 | 19.6 | 2.8746 | 10.7 | $3.9 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{11}B$ | $\frac{3}{2}$ | 80.4 | 8.5843 | 32.1 | $1.3 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{13}C$ | $\frac{1}{2}$ | 1.11 | 6.7283 | 76.2 | $5.8 \cdot 10^{-7}$ |
| $^{14}N$ | 1 | 99.6 | 1.9338 | 7.2 | $1.0 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{15}N$ | $\frac{1}{2}$ | 0.37 | -2.712 | 10.1 | $3.9 \cdot 10^{-6}$ |
| $^{19}F$ | $\frac{1}{2}$ | 100.0 | 25.181 | 94.1 | $8.3 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{27}Al$ | $\frac{5}{2}$ | 100.0 | 6.9760 | 26.1 | $2.1 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{31}P$ | $\frac{1}{2}$ | 100.0 | 10.841 | 40.5 | $6.6 \cdot 10^{-2}$ |
| $^{73}Ge$ | $\frac{9}{2}$ | 7.8 | -0.9357 | 3.5 | $1.1 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{197}Au$ | $\frac{3}{2}$ | 100 | 4.2342 | 16.2 | $51.4 \cdot 10^{-1}$ |

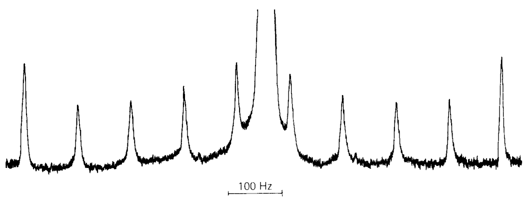
wichtige NMR-Kerne



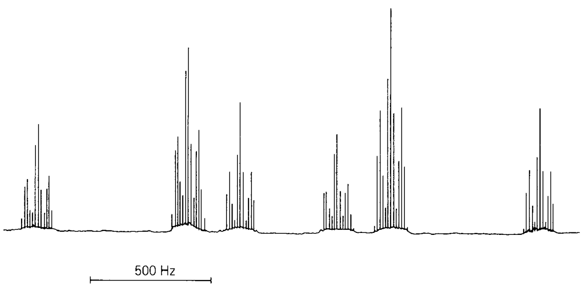

Prinzipien der Kernresonanzspektroskopie




FID und NMR-Spektrum (nach FT)



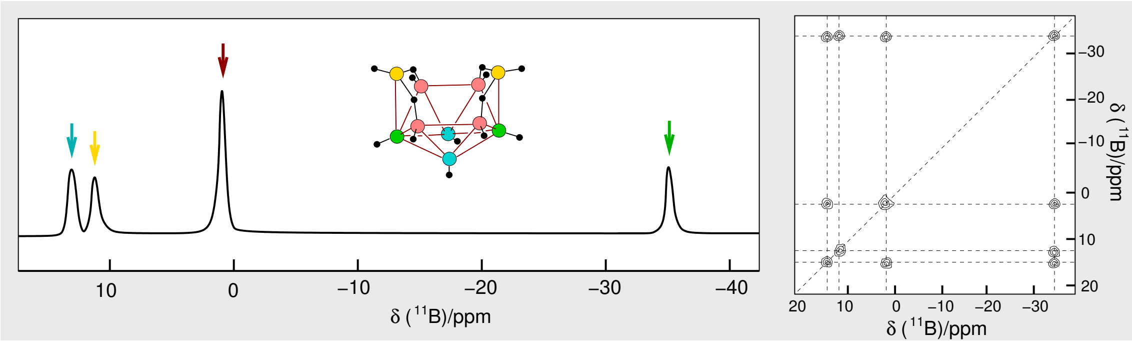

$^1H$-NMR-Spektrum von $GeH_4$
(8% $^{73}Ge$ mit I = $\frac{9}{2}$)



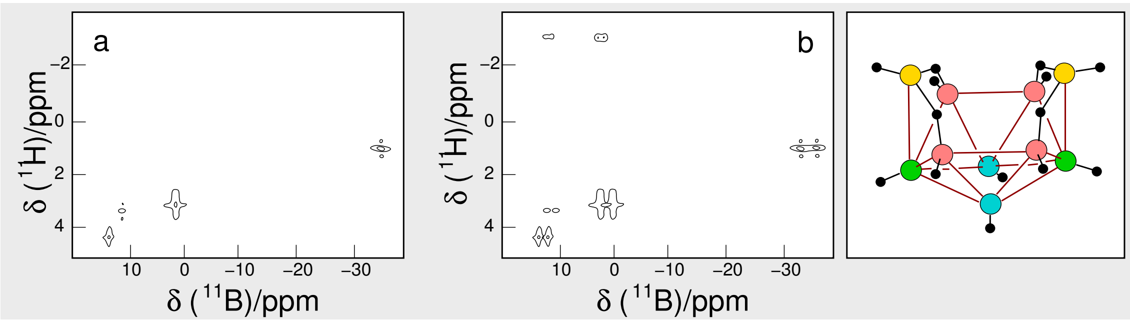

$^{31}P$-NMR-Spektrum von $PF_2H(^{15}NH_2)_2$

# 3. NMR-Spektroskopie (Forts.)

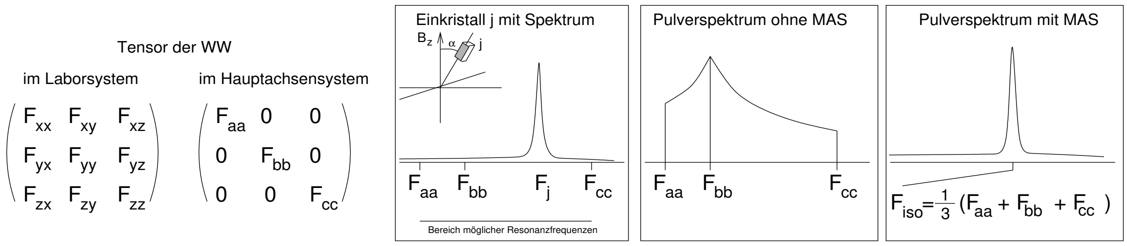
## 3.2. Beispiele für unterschiediche Spektren



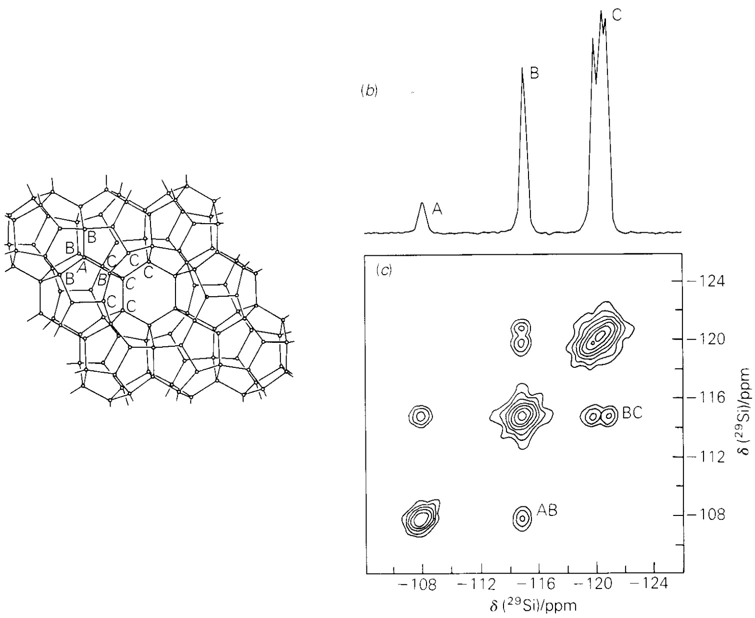

$^{11}$B-NMR-Spektrum mit Entkopplung der Protonen




Hetero-$^{11}$B/$^{1}$H-COSY-Spektren




Prinzip der MAS-NMR-Technik




$^{29}$Si-COSY-MAS-NMR Spektrum von ZSM-39 (Dodecasil-1H)

⑥ magnetische Struktur

☐ für kollektiven Magnetismus (ferri, ferro, antiferro)

⇑ nur bis her allgemein wichtig
⇓ darüberhinaus für Anwendung diverse Methoden (nicht hier!)

⑥ div. physikalische Untersuchungsmethoden

- ◇ Magnetismus (Spinstruktur)
- ◇ (elektrische) Leitfähigkeit (Impedanzspektroskopie)
- ◇ mechanische Eigenschaften
- ◇ optische Eigenschaften
- ◇ biologische/medizinische Wirkung
- ◇ katalytische Eigenschaften
- ◇ usw....usw....

**Einteilung physikalisch-chemischer Charakterisierungsmethoden**

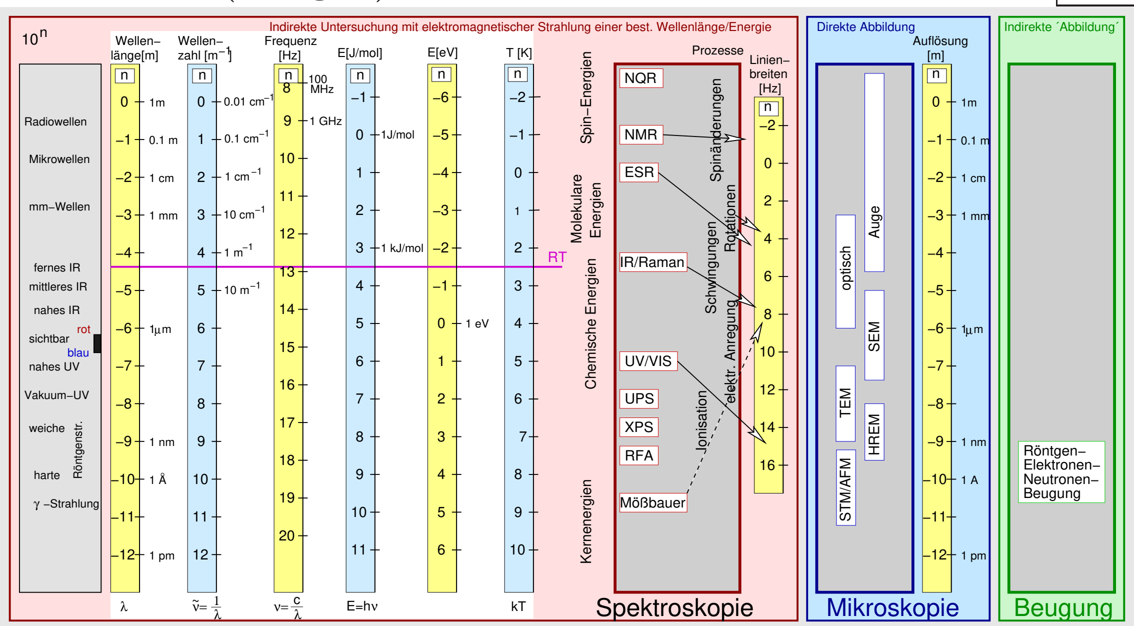
- I. Spektroskopie (I bestimmter $E=\lambda=...$ ändert sich; $I=f(E)$) inelastisch
- II. Beugung (Interferenz von Elementarwellen gleichen $\lambda$s; $I=f(\text{Ort})$) elastisch
- III. Mikroskopie, Bildgebende Methoden (Reflexion, Transmission), AFM/STM
- div. andere, z.B. ◇ MS
  ◇ div. anwendungsrelevanter Eigenschaften

im folgenden vor allem wichtig:

**Methode ↦ Info?**

- **Warum? = f(Energien)**

VL 0.2, SVG




☐ Erklärung des Schemas
☐ E-Bereiche und Prozesse dabei
☐ E-Skalen: div. Einheiten: $\lambda$, $\nu$, $\tilde{\nu}$, E, T

**Methoden nach Prinzipien + Energien:**

jeweils:
- ◇ Prinzip
- ◇ Voraussetzung
- ◇ Strahlung
- ◇ Infos

$\boxed{\text{I}}$ **Spektroskopie**

- ☐ Prinzip:
  - ⋄ elektromag. Strahlung oder Teilchen
  - ⋄ I bestimmter Energie E ändert sich, also I=f($\lambda$, $\nu$, $\tilde{\nu}$, E ...)
  - ⋄ E entspricht $\Delta$E des relevanten quantenm. Systems
- ☐ Infos:
  - ⋄ Elementaranalyse über Bindungstypen bis
  - ⋄ lokale Symmetrie ( = maximale Struktur-Info ⊖ )
- ☐ Methoden (nach steigenden E, mit gebräuchlichen Einheiten) (nur sagen)
  - ⋄ NQR: Kernquadrupol-NMR ($\nu$ in MHz)
  - ⋄ NMR: Änderung Kern-Spin ($\nu$ in MHz)
  - ⋄ ESR: Änderung $e^-$-Spin ($\nu$ in MHz)
  - ⋄ Rotationen: Mikrowellen-Sp. (nur Gase) ($\tilde{\nu}$ in $cm^{-1}$)
  - ⋄ Molekülschwingungen (IR,Raman) ($\tilde{\nu}$ in $cm^{-1}$)
  - ⋄ UV/VIS: $e^-$-Anregung ($\lambda$ in nm)
  - ⋄ UPS/XPS: Ultraviolett bzw. Röntgen-Photo-$e^-$-Sp.
    Anregung von $e^-$ durch Röntgen/UV (E in eV)
  - ⋄ RFA: Emission von Röntgen-Str., Anregung: Röntgen
  - ⋄ Mößbauer: Anregung mit Kernenergien ($\gamma$-Strahlung)
    (E-Skala in mm/s (Absorber-Geschw. wg. Dopplereffekt))
- ☐ Betriebsarten:
  - ⋄ Absorption, selten Emission oder Streuung

$\boxed{\text{II}}$ **Beugung**

- ☐ Prinzip: positive Interferenz von Elementarwellen gleichen $\lambda$s
- ☐ Voraussetzung: $\lambda$ in der Größenordnung der Atomabstände
- ☐ Strahlungen:
  - ⋄ elektromagnetische Strahlung (Röntgen, XRD)
  - ⋄ n (thermisch, ca. RT)
  - ⋄ $e^-$ (ca. 100 keV)
    $\mapsto$ wg. Eindringtiefe: $e^-$ nur für Gase/Oberflächen (LEED)
- ☐ Infos:
  - ⊕ einzige Methode für vollständige Kristallstruktur
  - ⊖ nur kristalline Substanzen (Spezialfall: Gase)

⇑ Bulk-Eigenschaften ⇑

⇓ Oberflächen ⇓

$\boxed{\text{III}}$ **Bildgebende Methoden** $\mapsto$ 2 Methodengruppen

- **Mikroskopie**
  - ☐ Prinzip: Reflexion (echte Mikroskopie), Transmission
  - ☐ Bedingung: $\lambda <$ Objekte
  - ☐ Strahlung:
    - ⋄ elektromagn. Str.: Auflösung nur bis $\lambda$ von VIS
    - ⋄ $e^-$: $\lambda$ = E durchstimmbar
      größere Masse $\mapsto$ bei kleinem $\lambda$ nur geringe E ??
      REM=SEM und TEM (heute bis atomare Auflösung)
- **SPM, Rastersondenmethoden**
  - ☐ Prinzip: mechanisches Abtasten von Oberflächen
    - ⋄ Kraftmikroskopie (AFM)
    - ⋄ Tunnelmikroskope (STM)
  - ☐ Infos:

◇ direktes sichtbar machen von FK-Oberflächen
◇ von grober Struktur bis atomare Auflösung

IV. weitere speziellere Methoden:

- **Massenspektrometrie** (MS)
  - ☐ Molmassen-Best. von Molekülen (vergl. OC)
  - ☐ als SIMS auch für FK
- **Sonstige Methoden** (Best. div. physik. Eigenschaften)
  - ☐ Magnetismus, elektr. Leitfähigkeit, Supraleitung, Thermoanalyse, .....

bei allem: **auch 'triviale' Sachen** jeweils wichtig

- ☐ Aggregatzustand der Probe
- ☐ Elemente (spezielle Methoden wie NMR oder Mößbauer)
- ☐ Meßbedingungen (Temperaturen, Drücke)
- ☐ Probenbeschaffenheit (bei FK: kristallin?, Textur, Oberfläche?)
- ☐ Verfügbarkeit der Geräte

**Methode ↦ Information** (nach den 3 Gruppen) VL 0-2

| | Methode | Bindungstyp | elektronische Struktur | Elementaranalyse | polykr. Textur | Oberflächenstruktur | Kristalldefekte | Lokale Struktur | Kristallstruktur | Elementarzelle, Raumgruppe | amorph/kristallin | Phasenbestimmung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | NMR/ESR-Spektroskopie | (☐) | (☐) | (☐) | | | (☐) | ☐ | | | | (☐) |
| | IR/Raman-Spektroskopie | (☐) | | (☐) | | ☐ | | ☐ | | | | ☐ |
| | UV/VIS-Spektroskopie | ☐ | ☐ | (☐) | | | (☐) | ☐ | | | | |
| | Elektronenspektroskopie (ESCA,XPS,UPS,AES,EELS) | ☐ | ☐ | ☐ | | ☐ | (☐) | ☐ | | | | |
| | Röntgenspektroskopie (XRF, AEFS, EXAFS) | (☐) | (☐) | ☐ | | ☐ | (☐) | ☐ | | | | |
| | Mößbauer-Spektroskopie | (☐) | | (☐) | | | | ☐ | | | | |
| III. | Optische Mikroskopie | | | | ☐ | (☐) | (☐) | | | | ☐ | ☐ |
| | Rastersondenmethoden (AFM, STM) | | ☐ | | ☐ | ☐ | ☐ | ☐ | | | | |
| | Elektronenmikroskopie (EM) | | | ☐ | ☐ | ☐ | ☐ | | | (☐) | ☐ | (☐) |
| II. | Elektronenbeugung | | | | | | (☐) | | ☐ | ☐ | ☐ | ☐ |
| | Röntgenbeugung | (☐) | | | (☐) | | (☐) | (☐) | ☐ | ☐ | ☐ | ☐ |
| | Neutronenbeugung | | | | | | ☐ | | ☐ | ☐ | (☐) | (☐) |

**Fragestellung ↦ Methode** VL 0-2

<table>
<tr><th></th><th>??</th><th>gas</th><th>flüssig</th><th>fest</th></tr>
<tr><td rowspan="14">Zusammensetzung</td><td rowspan="9">Identifizierung von Substanzen ('Fingerprint')</td><td colspan="3">IR, Raman ①</td></tr>
<tr><td colspan="3">UV/VIS ①</td></tr>
<tr><td>Mikrowellen②</td><td>NMR ①</td><td>MAS-NMR ②</td></tr>
<tr><td>UPS ②</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">MS ①</td><td>MS/SIMS ②</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="4"></td><td>Pulver-Diffraktometrie ①</td></tr>
<tr><td>Mikroskopie ①, Elektronenmikroskopie ②</td></tr>
<tr><td>AFM/STM ②</td></tr>
<tr><td>Thermoanalyse (TG/DTA/DSC) ①</td></tr>
<tr><td rowspan="5">funktionelle Gruppen</td><td colspan="3">IR, Raman ①</td></tr>
<tr><td colspan="3">UV/VIS ①</td></tr>
<tr><td colspan="2">NMR ①</td><td>MAS-NMR ②</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Mößbauer ②</td></tr>
<tr><td colspan="2">MS ①</td><td>MS/SIMS ②</td></tr>
<tr><td rowspan="14">Statische Molekül/FK-Struktur</td><td rowspan="6">Symmetrie</td><td colspan="3">IR, Raman ①</td></tr>
<tr><td>Mikrowellen ②</td><td>NMR ①</td><td>MAS-NMR ②</td></tr>
<tr><td colspan="3">NQR ③</td></tr>
<tr><td>Elektronenbeugung ③</td><td></td><td>Röntgenbeugung ①</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td>Neutronenbeugung ④</td></tr>
<tr><td>EXAFS ④</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Geometrie (Abstände, Winkel)</td><td>Mikrowellen ②</td><td>LC-NMR ①</td><td></td></tr>
<tr><td>Elektronenbeugung③</td><td colspan="2">EXAFS ④</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Einkr.-Beugung (Röntgen ①, Neutronen ④)</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Elektronenstruktur</td><td colspan="3">UV/VIS ①</td></tr>
<tr><td>UPS ②</td><td>XPS ②</td><td>UPS, XPS ②</td></tr>
<tr><td colspan="3">ESR</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td>Mößbauer ②</td></tr>
<tr><td>Einkr.-Beugung (Röntgen ①, Neutronen ④)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Dynam.</td><td rowspan="3">Schwingungen, Phononen</td><td colspan="3">IR, Raman ①</td></tr>
<tr><td rowspan="2"></td><td>NMR ①</td><td>MAS-NMR ②</td></tr>
<tr><td></td><td>inelast. Neutronenstreuung ④</td></tr>
<tr><td>⋮</td><td colspan="4">physikalische und chemische Eigenschaften: div. Methoden</td></tr>
</table>

①: in den meisten Labors/Instituten verfügbar; ②: in einigen Instituten verfügbar; ③: in wenigen Instituen verfügbar; ④: teure Spezialausrüstung erforderlich.

## 1.2 Inhalt, weitere Aufteilung

- Erläuterung anhand der ausgeteilten Inhaltsübersicht VL 0.1

**Einleitung und Übersicht**
**I. Spektroskopische Methoden**

1. Generelles
2. Elektronenspektren (UV/VIS) (ohne Atomspektren und d-d-Übergänge)
3. NMR-Spektroskopie (nur Sonderkerne und MAS)
4. ESR- und NQR-Spektroskopie (nicht hier PC!!)
5. Mößbauerspektroskopie
6. Grundlagen der Symmetrielehre (Punktgruppen, inkl. Gruppentheorie!! )
7. Schwingungsspektroskopie (IR, RAMAN, XANES), (Rotatationsspektroskopie nur in PC!!!)

**II. Beugungsmethoden**