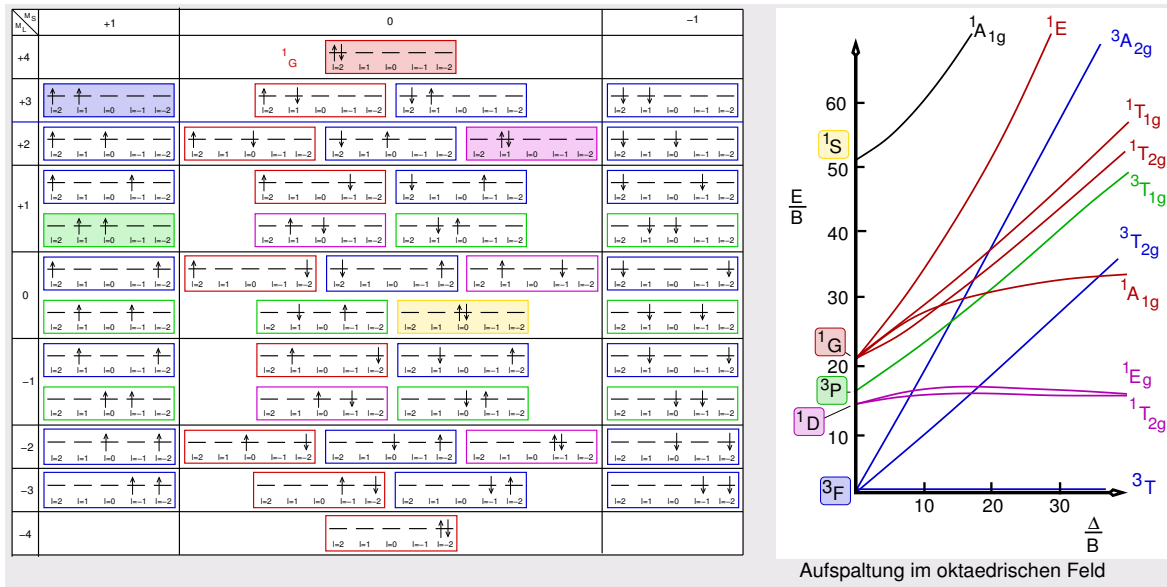


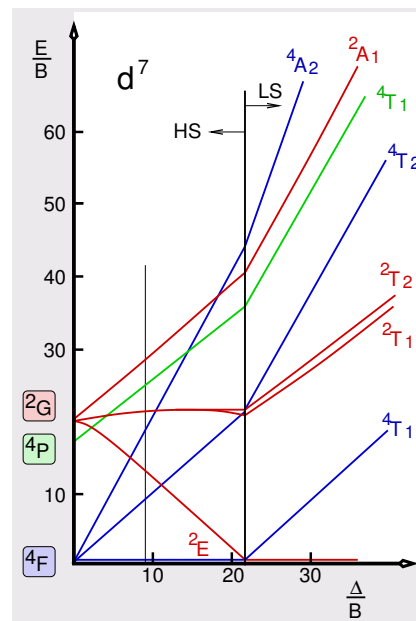
2.3. UV/VIS-Spektren von Übergangsmetallkomplexen (Forts.)



Mikrozustände, Ableitung der entarteten Terme und Tanabe-Sugano-Diagramm für d²-Ionen

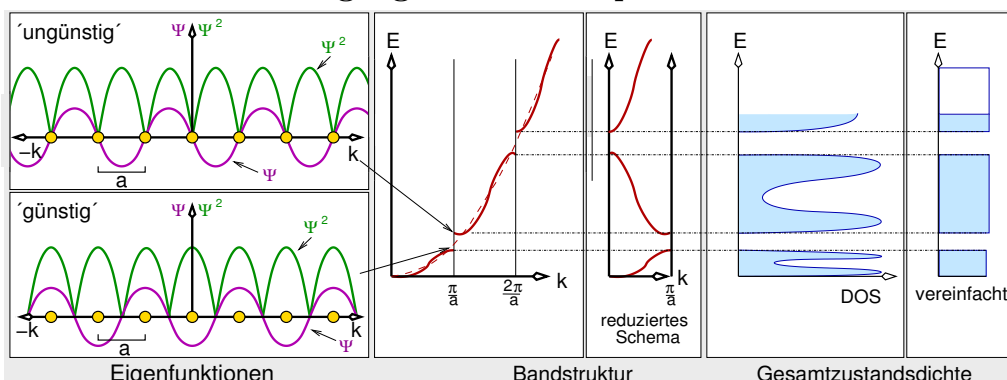
RS-Terme	Kristallfeldkomponenten
S	A _{1g}
P	T _{1g}
D	E _g , T _{2g}
F	A _{2g} , T _{1g} , T _{2g}
G	A _{1g} , E _g , T _{1g} , T _{2g}
H	E _g , 2 T _{1g} , T _{2g}
I	A _{1g} , A _{2g} , E _g , T _{1g} , 2 T _{2g}

Aufspaltung der Russel-Saunders-Terme im oktaedrischen elektrostatischen Feld



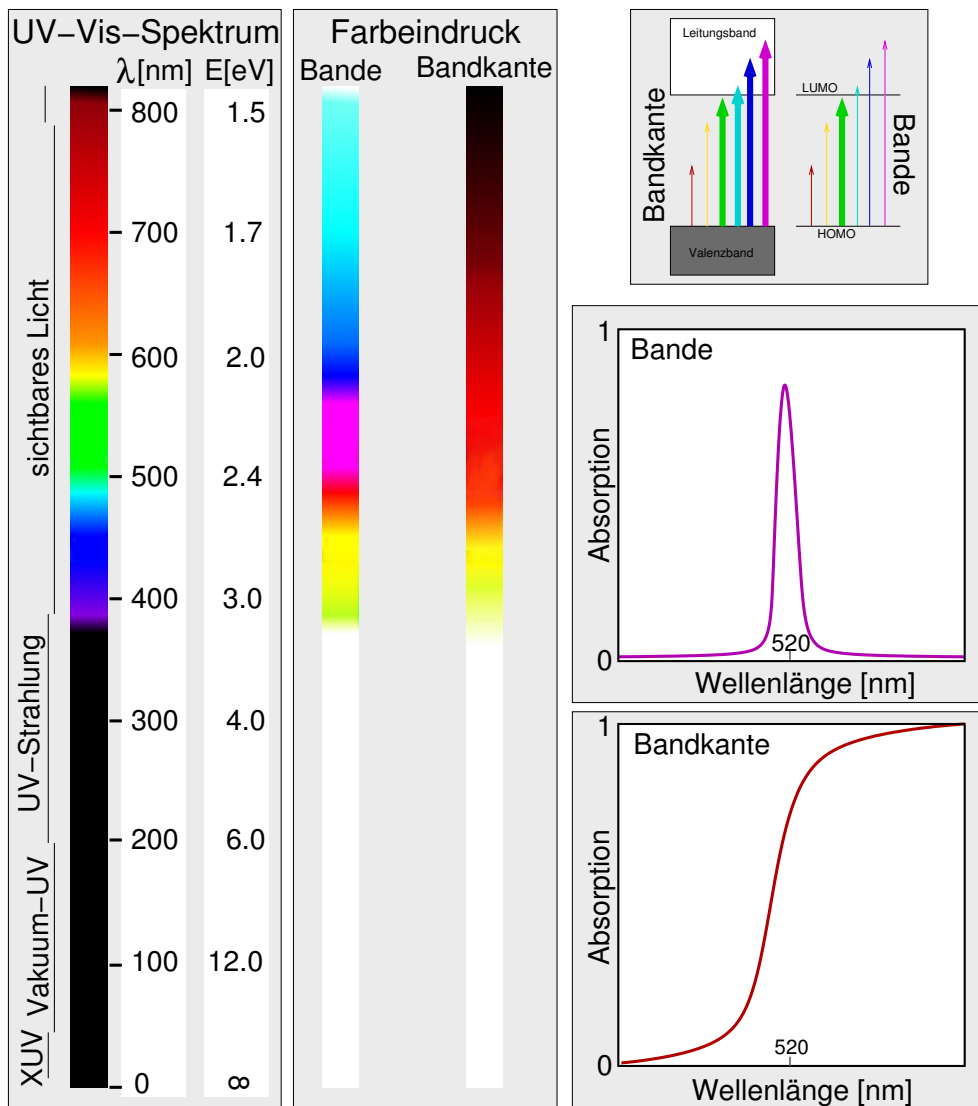
Tanabe-Sugano-Diagramm für d⁷ (dünne Linie: [Co(H₂O)₆]²⁺-Komplex)

2.4. Band-Band-Übergänge bei Festkörpern

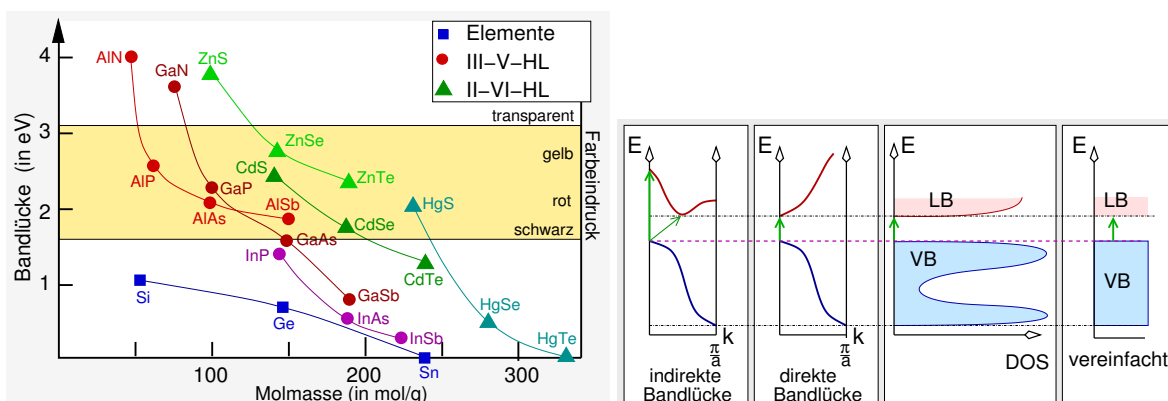


Elektron im Kasten: Lösungen bei periodischem Potential der Kerne

2.4. Band-Band-Übergänge bei Festkörpern



Spektrum, Farbeindruck bei Absorptionskanten (Festkörper) und -banden



Bandlücken/Farbeindruck von Festkörpern AB

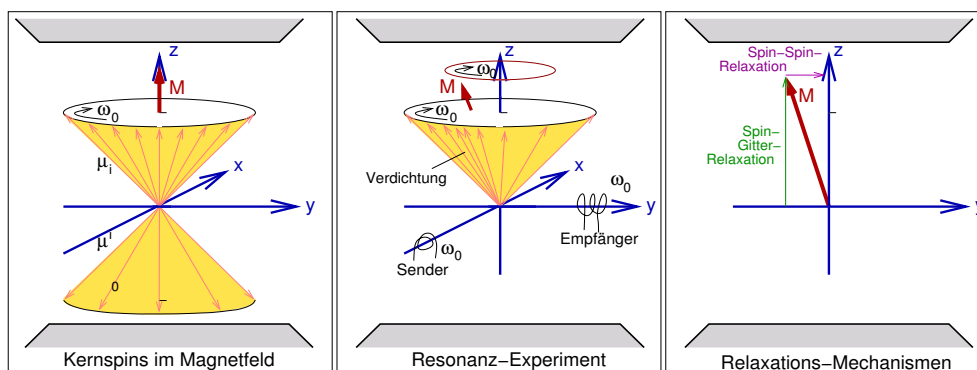
Direkte und indirekte Bandlücken

3. NMR-Spektroskopie

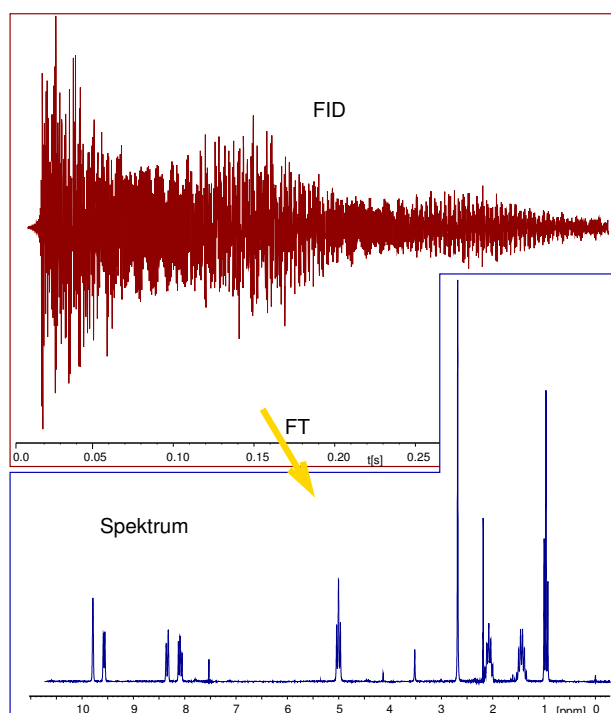
3.1. Prinzipien der Methode, Kerne, Meßverfahren

Isotop	I	Häufigkeit/%	$g / 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	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	3	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	1	100.0	25.181	94.1	$8.3 \cdot 10^{-1}$
^{27}Al	3	100.0	6.9760	26.1	$2.1 \cdot 10^{-1}$
^{31}P	1	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	$51.4 \cdot 10^{-1}$

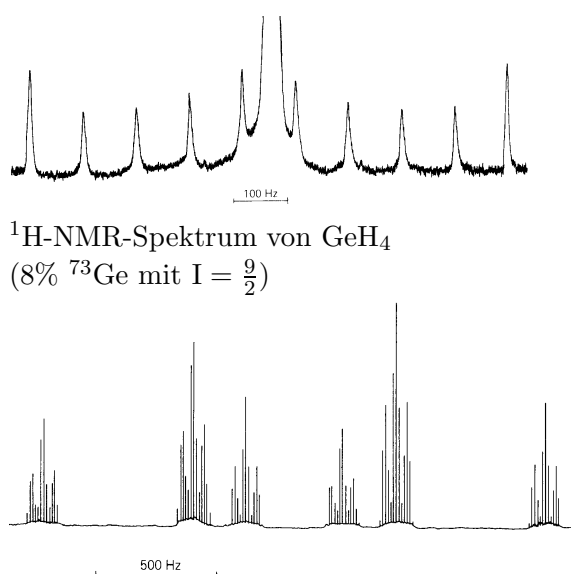
wichtige NMR-Kerne



Prinzipien der Kernresonanzspektroskopie



FID und NMR-Spektrum (nach FT)

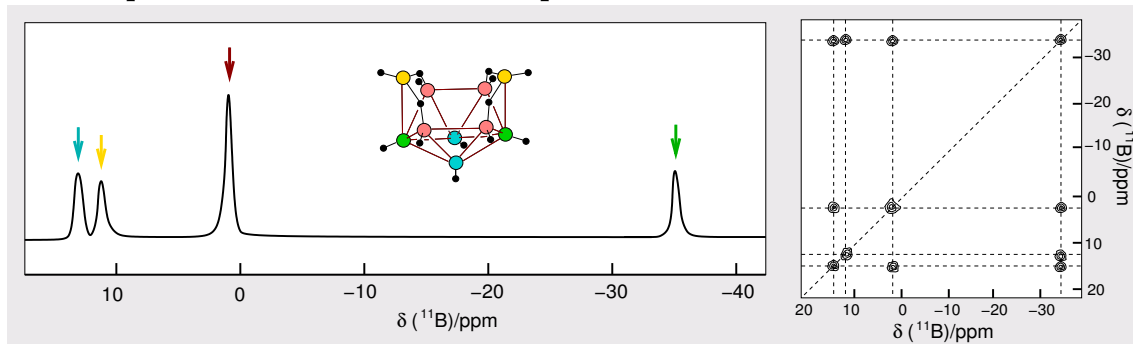


^1H -NMR-Spektrum von GeH_4
(8% ^{73}Ge mit $I = \frac{9}{2}$)

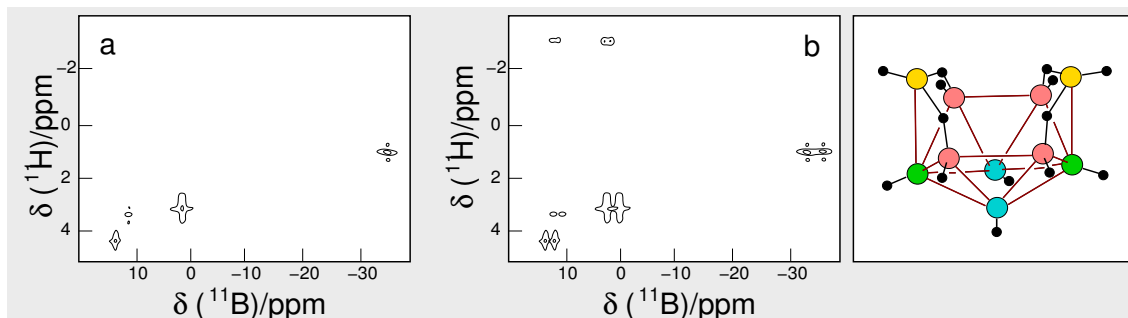
^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{PF}_2\text{H}(\text{^{15}NH}_2)_2$

3. NMR-Spektroskopie (Forts.)

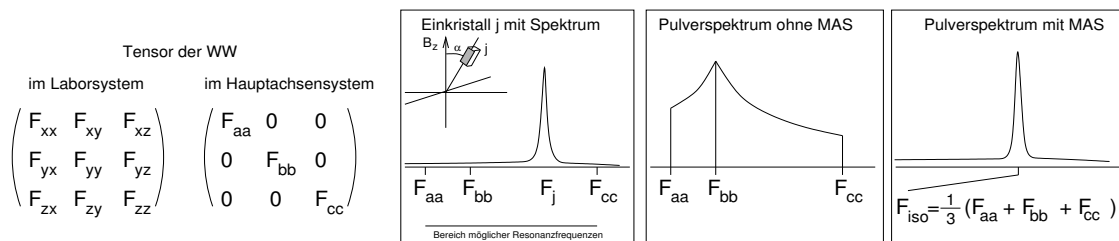
3.2. Beispiele für unterschiedliche Spektren



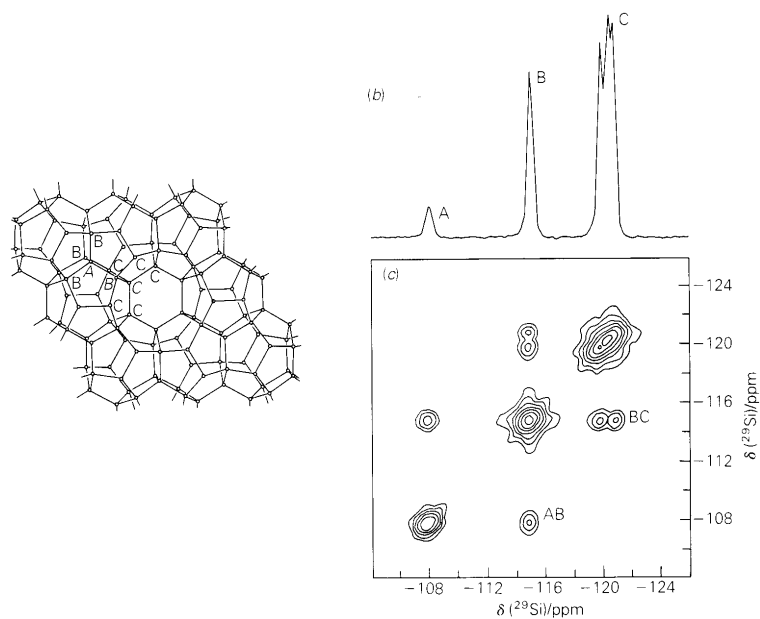
^{11}B -NMR-Spektrum mit Entkopplung der Protonen



Hetero- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -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

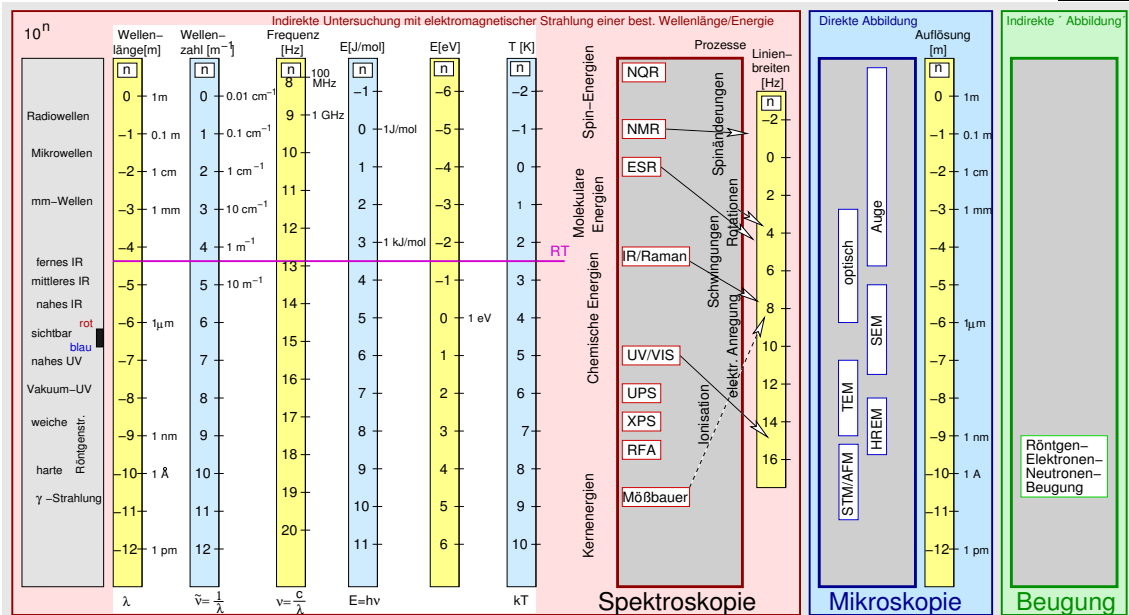
- I. Spektroskopie (I bestimmter $E=\lambda=\dots$ ändert sich; $I=f(E)$) inelastisch
- II. Beugung (Interferenz von Elementarwellen gleichen λ ; $I=f(\text{Ort})$) elastisch
- III. Mikroskopie, Bildgebende Methoden (Reflexion, Transmission), AFM/STM
- div. andere, z.B.
 - ◇ MS
 - ◇ div. anwendungsrelevanter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

im folgenden vor allem wichtig:

Methode \mapsto Info?

- Warum? = $f(\text{Energien})$

VL 0.2, SVG



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

Methoden nach Prinzipien + Energien:

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

I Spektroskopie

- Prinzip:
 - ◇ elektromag. Strahlung oder Teilchen
 - ◇ I bestimmter Energie E ändert sich, also $I=f(\lambda, \nu, \tilde{\nu}, E \dots)$
 - ◇ E entspricht ΔE des relevanten quantenm. Systems
- Infos:
 - ◇ Elementaranalyse über Bindungstypen bis
 - ◇ lokale Symmetrie (= maximale Struktur-Info \ominus)
- Methoden (nach steigenden E, mit gebräuchlichen Einheiten) (nur sagen)
 - ◇ NQR: Kernquadrupol-NMR (ν in MHz)
 - ◇ NMR: Änderung Kern-Spin (ν in MHz)
 - ◇ ESR: Änderung e^- -Spin (ν in MHz)
 - ◇ Rotationen: Mikrowellen-Sp. (nur Gase) ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})
 - ◇ Molekülschwingungen (IR,Raman) ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})
 - ◇ UV/VIS: e^- -Anregung (λ 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 (γ -Strahlung)
(E-Skala in mm/s (Absorber-Geschw. wg. Dopplereffekt))
- Betriebsarten:
 - ◇ Absorption, selten Emission oder Streuung

II Beugung

- Prinzip: positive Interferenz von Elementarwellen gleichen λ s
- Voraussetzung: λ 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:
 - \oplus einzige Methode für vollständige Kristallstruktur
 - \ominus nur kristalline Substanzen (Spezialfall: Gase)

↑ Bulk-Eigenschaften ↑

↓ Oberflächen ↓

III Bildgebende Methoden \mapsto 2 Methodengruppen• **Mikroskopie**

- Prinzip: Reflexion (echte Mikroskopie), Transmission
- Bedingung: $\lambda <$ Objekte
- Strahlung:
 - ◇ elektromagn. Str.: Auflösung nur bis λ von VIS
 - ◇ e^- : $\lambda = E$ durchstimmbar
größere Masse \mapsto bei kleinem λ nur geringe E ??
REM=SEM und TEM (heute bis atomare Auflösung)

• **SPM, Rastersondenmethoden**

- Prinzip: mechanisches Abtasten von Oberflächen
 - ◇ Kraftmikroskopie (AFM)
 - ◇ Tunnelmikroskope (STM)
- Infos:

Fragestellung \mapsto Methode	VL 0-2
---	--------

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

①: in den meisten Labors/Instituten verfügbar; ②: in einigen Instituten verfügbar; ③: in wenigen Instituten 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 Symmetriehre (Punktgruppen, inkl. Gruppentheorie!!)
7. Schwingungsspektroskopie (IR, RAMAN, XANES), (Rotationspektroskopie nur in PC!!!)

II. Beugungsmethoden