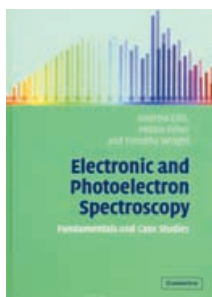


## Electronic and Photoelectron Spectroscopy



Fundamentals and Case Studies. Von Andrew Ellis, Miklos Feher und Timothy Wright. Cambridge University Press 2005. 286 S., geb., 30.00 £.—ISBN 0-521-81737

Das Ziel dieses Buches ist es, den Leser in die Analyse und Interpretation von schwingungs- und rotationsaufgelösten Elektronen- und Photoelektronenspektren einzuführen. Im Unterschied zu anderen Büchern dieser Art, bei denen meist ein systematischer Aufbau mit im Lauf des Textes zunehmender Komplexität gewählt wird, setzen die Autoren hier auf Fallstudien, wobei die vorgestellten Beispiele der Literatur der letzten zehn bis fünfzehn Jahre entnommen sind. Dem gewählten Konzept entsprechend besteht das Buch aus drei Teilen. Der erste Teil (64 S.) gibt eine Einführung in die Grundlagen der optischen Spektroskopie, im zweiten (46 S.) werden experimentelle Techniken vorgestellt und im dritten (129 S.) die eigentlichen Fallstudien behandelt. Acht Anhänge (51 S.) bilden den Abschluss.

Den Kern des Buches bilden zweifellos die sechzehn Fallbeispiele. Die zugrunde liegenden Untersuchungen wurden alle in der Gasphase durchgeführt, wobei Experimente am Düsenstrahl überwiegen. Es beginnt mit dem Photoelektronenspektrum von CO, an dem der Zusammenhang von Photoelektronenspektrum und Orbitalbild sowie von Bandenkontur und Geometrieänderung bei der Anregung diskutiert wird. Es folgen die von Shirley et al. am Düsenstrahl gemessenen Photoelektronenspektren von CO<sub>2</sub>, OCS und CS<sub>2</sub> sowie die klassische Studie von Leinberger et al. an NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Die Interpretation von rotationsaufgelösten Elektronenspektren linearer Moleküle wird an Edalgaskomplexen von Mg<sup>+</sup> und an C<sub>3</sub> erläutert. NO dient als Beispiel für ein offenschaliges System und den dabei zu beachtenden Kopplungen

zwischen den verschiedenen Drehimpulsen. Als Beispiele für die Rotationspektren von Molekülen mit niedrigerer Symmetrie werden die ZEKE (zero kinetic energy)-Spektren von Al(H<sub>2</sub>O) und Al(D<sub>2</sub>O) sowie die mit laserinduzierter Fluoreszenz gemessenen Spektren von Propinal behandelt. Verschiedene Aspekte der schwingungsaufgelösten Elektronenspektroskopie werden an den Beispielen Propinal, 1,4-Benzodioxan und Chlorbenzol sowie an Edalgaskomplexen von Mg<sup>+</sup> diskutiert, wobei bei den beiden zuletzt genannten Beispielen die Bedeutung der Spin-Bahn-Kopplung hervorgehoben wird. Als besonders instruktives Beispiel für den Einfluss der Franck-Condon-Faktoren auf die Bandenstruktur dient Diphenylamin. Die Bedeutung der vibronischen Kopplung (Herzberg-Teller-Effekt) wird am Fall von Benzol erläutert. Ein Vergleich von ZEKE- und MATI-Spektroskopie am Beispiel des Chlorbenzolkations wägt die Stärken beider Methoden gegeneinander ab. Im letzten Fallbeispiel wird dann gezeigt, wie es mithilfe der Cavity-Ringdown-Spektroskopie gelingt, Absorptionsquerschnitte für den doppelt verbotenen <sup>1</sup>Δ←X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-Übergang von O<sub>2</sub> zu bestimmen.

Die Autoren haben versucht, mit der Auswahl ihrer Beispiele nicht nur verschiedenartige spektroskopische Probleme anzusprechen, sondern auch möglichst unterschiedliche spektroskopische Techniken vorzustellen. Soweit als möglich werden die Ergebnisse moderner quantenchemischer Rechenverfahren einbezogen (Abfolge elektronisch angeregter Zustände, Schwingungsfrequenzen). In einigen Fällen haben die Autoren die Rechnungen selbst durchgeführt, da sie in dieser Form zum Zeitpunkt der Originalveröffentlichung noch nicht möglich waren. Die Erläuterungen zu den einzelnen Fallstudien sind klar und stimmig. Was man vielleicht noch hätte besser machen können, ist eine stärkere Bezugnahme der einzelnen Beispiele aufeinander. Man merkt, dass die einzelnen Fallbeispiele weitgehend unabhängig voneinander und vermutlich auch zu verschiedenen Zeiten ausgearbeitet wurden. Andererseits führt die so entstandene Redundanz bei Lesern, die sich mit diesem Buch in die Elektronenspektro-

skopie einarbeiten wollen, sicher auch zu einem positiven Wiederholungseffekt.

Insgesamt kann man davon ausgehen, dass jemand, der die sechzehn Beispiele intensiv durcharbeitet und im einen oder anderen Fall auch die jeweils angegebene Originalliteratur heranzieht, sehr viel über optische Spektroskopie lernt. Ich bezweifle allerdings, dass das ohne Vorkenntnisse möglich ist. Die Grundlagen, die das Buch selbst im Teil 1 liefert, reichen dazu meiner Meinung nach nicht aus. Das liegt neben dem beschränkten Umfang dieses Teils nicht zuletzt daran, dass sich die Autoren bemühen, mit einem Minimum an Mathematik auszukommen. Zwar wird versucht, diesen Mangel durch eine Reihe von Anhängen zu kompensieren, aber auch hier ist die Darstellung äußerst knapp. So werden z.B. in Teil 1 unter der Überschrift „Electronic Structure“ der molekulare Hamilton-Operator und eine Wellenfunktion als Produkt von Einteilchenfunktionen angegeben, aber dabei bleibt es. In Anhang B (in A sind Konstanten und Umrechnungsfaktoren zusammengestellt) wird dann auf Antisymmetrie, Hartree-Fock (für den „closed shell“-Fall, ohne dass das explizit erwähnt wird), LCAO-Näherung und Elektronenkorrelation eingegangen, das Ganze allerdings auf sieben Seiten. Die in Teil 1 folgende Erläuterung des Aufbaus von Gesamtelektronenzuständen im Rahmen des Orbitalbilds beschränkt sich auf die Beispiele H<sub>2</sub> und NH<sub>2</sub>. Die knappe Diskussion des Orbitalbilds ist vor allem deshalb bedenklich, weil es im gesamten Text sehr ausgiebig und zum Teil übersimplifizierend benutzt wird. So findet sich z.B. auf Seite 5 der Satz „*In particular, the spectroscopic transition energy can be equated with the difference in energy between the two orbitals involved in an electronic transition.*“

Etwas ausführlicher sind die Abschnitte über Molekülschwingungen und Molekülrotationen in Teil 1. Obwohl auch hier Energien und Termwerte ohne Ableitung angegeben werden, dürfte die gelieferte Information zumindest für einen Einstieg in die Fallbeispiele ausreichen. Der Grundlagenteil schließt mit einem Abschnitt über Auswahlregeln, wobei das Franck-Condon-Prinzip besonders betont wird.

Da auch hier die mathematische Behandlung auf ein Minimum reduziert ist, haben die angegebenen Regeln im wesentlichen Rezeptcharakter. Teil 1 enthält noch einen kurzen Abschnitt über Drehimpulse der durch zwei Anhänge ergänzt wird. Im ersten werden ls- und jj-Kopplung behandelt und im zweiten die Hund'schen Kopplungsfälle a und b.

Ein besonderes Problem ergibt sich aus der ubiquitären Verwendung von Symmetrien, Symmetriesymbolen und Darstellungen. Entsprechende Kenntnisse werden beim Leser vorausgesetzt, ansonsten wird auf einen etwas längeren Anhang verwiesen, der eine Einführung in die Symmetrie von Punktgruppen und in die Gruppentheorie enthält. Für jemanden, der über entsprechende Grundkenntnisse verfügt, ist dieser Anhang sehr gut zu lesen. Ob er allerdings als Einführung genügt, wenn solche Grundkenntnisse nicht vorhanden sind, bleibt dahingestellt.

Im Teil 2, „Experimental techniques“, gehen die Autoren nach einer kurzen Einführung in die Standard-techniken auf eine Reihe neuerer Entwicklungen ein. Besonders betont werden die Fourier-Transformations-Spektroskopie, die kontinuierliche und die gepulste Düsenstrahlexpansion (einschließlich der Möglichkeit, Radikale, Ionen und Cluster zu erzeugen), die Matrixisolation und natürlich Laser als die spektroskopischen Lichtquellen unserer Tage. Bedauerlich ist, dass bei

der Charakterisierung verschiedener Lasertypen die immer wichtiger werdenden Diodenlaser fehlen. Anschließend wird kurz auf spezielle Techniken wie LIF, Doppelresonanzspektroskopie, REMPI und Cavity-Ringdown-Spektroskopie eingegangen. In Zusammenhang mit der Photoelektronenspektroskopie wird neben den klassischen Lichtquellen HeI und HeII die Verwendung von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle betont. Außerdem wird auf die Penning-Ionisierung und vor allem auf die ZEKE-Spektroskopie eingegangen, die auch in den Fallstudien eine wichtige Rolle spielt. Aufgrund seines geringen Umfangs kann der Teil 2 natürlich keine erschöpfende Darstellung der angesprochen Techniken geben. Umso erfreulicher ist es, dass viele wichtige Bereiche der modernen optischen Spektroskopie doch zumindest gestreift werden. Enttäuscht hat mich allerdings, dass bei der Diskussion von Linienbreiten die Begriffe „homogen“ und „inhomogen“ nicht auftauchen, obwohl diese nicht nur bei Hole-burning-Experimenten (die übrigens nicht erwähnt werden) eine entscheidende Rolle spielen.

In Bezug auf die Anhänge sollte vielleicht noch erwähnt werden, dass hier auch auf moderne Rechenverfahren und Programmpakete hingewiesen wird. Unter den neueren Entwicklungen fehlen eigentlich nur CASPT2 und zeitabhängige DFT (TDDFT).

An wen wendet sich das Buch? Sicher nicht an Experten der schwingungs- und rotationsaufgelösten optischen Spektroskopie. Eher an Studierende höherer Semester, vielleicht auch an Praktiker, die sich mit entsprechenden Aufgaben konfrontiert sehen. Die Idee, spektroskopisches Wissen anhand von Fallstudien zu vermitteln, hat sehr viel für sich. Allerdings dürften, wie oben ausgeführt, die in dem Buch selbst dargelegten Grundlagen nicht für die Bearbeitung der Fallbeispiele ausreichen. Wer allerdings entsprechende Vorkenntnisse aus Vorlesungen der physikalischen oder theoretischen Chemie mitbringt, dürfte aus einer gründlichen Durcharbeitung der Fallbeispiele einen großen Gewinn ziehen. In diesem Sinn eignet sich das Buch sicher auch für ein Seminar zur optischen Spektroskopie. Mit etwas Aufwand kann ein Dozent entsprechende Beispiele allerdings auch selbst zusammenstellen. Insofern würde ich das Buch all denjenigen empfehlen, die über Grundkenntnisse in Spektroskopie und Quantenmechanik verfügen und sich selbst weiter in die hochauflösende Spektroskopie einarbeiten wollen.

Georg Hohlneicher  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität zu Köln

DOI: 10.1002/ange.200585293