

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Elektrochemie

2.1.1 Entstehung von Elektrodenpotenzialen

Das elektrostatische Potenzial einer Phase α bezeichnet die erforderliche Arbeit, um eine Punktladung aus dem wechselwirkungsfreien Raum (unendliche Entfernung) in das Innere der Phase (*inneres Potenzial* φ) oder in die Nähe der Oberfläche (*äußeres Potenzial* ψ_α) zu bringen. Die Differenz zwischen innerem und äußerem Potenzial wird als *Oberflächenpotenzial* χ_α bezeichnet: $\chi_\alpha = \varphi - \psi_\alpha$. Die Annahme einer Punktladung beinhaltet, dass keine chemischen Wechselwirkungen zwischen Ladung und Phase auftreten.

Das chemische Potenzial μ_i ist definiert als:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2.1.1)$$

und beschreibt die erforderliche Arbeit, um ein Mol der (ungeladenen) Komponente i aus dem wechselwirkungsfreien Raum in das Innere der Phase zu bringen.

Das elektrochemische Potenzial $\tilde{\mu}_i$ setzt sich zusammen aus dem chemischen Potenzial und einem elektrostatischen Term, der vom inneren Potenzial φ abhängt:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_e F \varphi \quad (2.1.2)$$

n_e bezeichnet die Zahl der ausgetauschten Elektronen pro Formelumsatz (Elektrodenreaktionswertigkeit), F die Faradaysche Konstante.

Steht in einer elektrochemischen Halbzelle z. B. ein Metall (Phase I) mit einem reinen Elektrolyten (Phase II) im Kontakt, kommt es aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale zu einem Übertritt von Ionen in die Lösung. Durch die im Metall verbleibenden Elektronen wird dieses negativ, die Lösungsgrenzschicht hingegen positiv aufgeladen. Dieser Vorgang läuft bis zum Erreichen der Gleichgewichtsbedingung ab, die sich für ein System

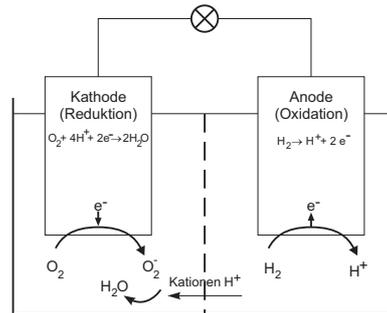


Abbildung 2.1: Galvanische Wasserstoff/Sauerstoff-Zelle (Prinzip der Brennstoffzelle)

bestehend aus zwei Phasen ergibt zu:

$$\tilde{\mu}_i(I) = \tilde{\mu}_i(II) \quad \text{für alle Komponenten } i \quad (2.1.3)$$

D. h. dass das Gleichgewicht bei Gleichheit der elektrochemischen Potentiale aller Komponenten erreicht ist.

Die an der Phasengrenze auftretende Potentialdifferenz zwischen den inneren Potentialen der beiden Phasen wird als *Elektrodenpotential* bezeichnet: $\Delta\varphi = \varphi_0 = \varphi(II) - \varphi(I)$. Mit den Gleichungen (2.1.2) und (2.1.3) ergibt sich die *Nernstsche Gleichung*, die die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Aktivität der Reaktanden angibt:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} - \frac{RT}{n_e F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.1.4)$$

φ_{00} wird als *Standardelektrodenpotential* bezeichnet. Es ist das Potential, das sich in einer Lösung der Ionenaktivität $a = 1$ einstellt.

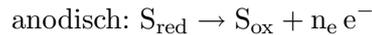
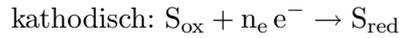
2.1.2 Ströme an Elektroden

Ein System aus zwei Elektroden, die über einen ionenleitenden Elektrolyten in Kontakt stehen, wird als *elektrochemische Zelle* bezeichnet (s. Abb. 2.1). Es wird unterschieden zwischen:

- *Elektrolysezellen*: Die Redoxreaktionen werden durch eine angelegte äußere Spannung hervorgerufen.
- *Galvanische Zellen*: Die Redoxreaktionen werden durch unterschiedliche elektrochemische Potentiale der Reaktanden hervorgerufen. Je nach Zufuhr der Edukte wird weiter unterschieden zwischen:
 - *Batterien und Akkumulatoren*: Die chemische Energie ist in den Zellen gespeichert, so dass die maximal gewinnbare Energie von der vorhandenen Stoffmenge an Reaktanden bestimmt wird.

- *Brennstoffzellen*: Die Reaktanden werden stetig zu- und abgeführt, so dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist.

Im Gleichgewicht laufen kathodische und anodische Teilreaktion gleich schnell ab:



Sind in einer Galvanischen Zelle die Potenziale der beiden Elektroden voneinander verschieden, ergibt sich zwischen ihnen eine Spannung, die als *Elektromotorische Kraft* (Ruheklemmenspannung) bezeichnet wird. Diese Potenzialdifferenz kann bei gleichem Redoxsystem durch unterschiedliche Konzentrationen der Reaktanden entsprechend der Nernstschen Gleichung entstehen oder bei verschiedenen Redoxsystem aufgrund der unterschiedlichen Standardelektrodenpotenziale. Bei elektrischem Kontakt zwischen den Elektroden kommt es zu einem ausgleichenden Stromfluss. Der Unterschied zwischen den Elektrodenpotenzialen im Gleichgewicht und bei Stromfluss wird als *Überspannung* bezeichnet. Die Überspannungen lassen sich unterscheiden nach:

Reaktionsüberspannungen: Sie werden durch eine nicht hinreichende Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionschritte (z. B. Dissoziation + Ladungsübertritt) verursacht.

Diffusionsüberspannungen: Diese entstehen dadurch, dass im belasteten Zustand die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe an der Phasengrenze gegenüber ihrer Konzentration in der Lösung erniedrigt (Edukte) bzw. erhöht (Produkte) wird. Die Stärke der Konzentrationsprofile hängt von den Diffusionskoeffizienten der Stoffe ab.

Durchtrittsüberspannungen: Die Durchtrittsspannungsverluste entstehen durch die Hemmung des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter (Elektrode/Elektrolyt). Diese hängt von der Art der Ionen, dem Elektrolyten und der Elektroden ab.

Bei nicht zu hohen Überspannungen überwiegt die Reaktionsüberspannung η_D . Die Stromdichte j lässt sich in diesem Fall durch die *Butler-Volmer-Gleichung* beschreiben:

$$j(\eta_D) = j_D^-(\eta_D) + j_D^+(\eta_D) = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n_e F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (2.1.5)$$

Die Austauschstromdichte j_0 gibt die Stromdichte im Gleichgewicht an. Hier sind kathodische und anodische Teilstromdichte gleich hoch: $j_0 = j^+(\varphi_0) = j^-(\varphi_0)$. Der Durchtrittsfaktor α ist eine charakteristische Größe des Redoxsystems.

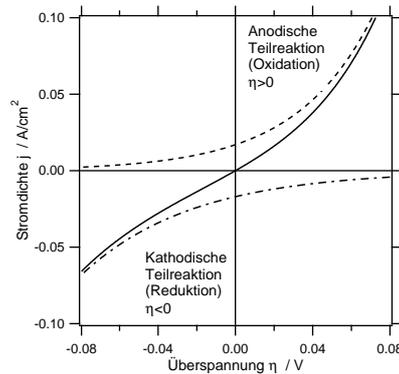


Abbildung 2.2: Darstellung der Strom-Spannungs-Beziehung für Reaktionshemmung (Butler-Volmer-Gleichung)

2.1.2.1 Tafelsche Gerade

In der Butler-Volmer-Gleichung (2.1.5) kann wie aus Abb. 2.2 ersichtlich für $|\eta_D| \gg \frac{RT}{n_e F}$ die Gegenreaktion jeweils vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung ermöglicht ein Logarithmieren der Gleichung, wodurch ein linearer Zusammenhang erreicht wird. Bei Überwiegen der kathodischen Teilreaktion ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 j_D(\eta_D) &\simeq j_D^-(\eta_D) = -j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n_e F}{RT}\eta_D\right) \\
 \Rightarrow |\eta_D| &= \underbrace{\frac{2,3RT}{(1-\alpha)n_e F} \lg j_0}_{\text{const.}} + \underbrace{\frac{2,3RT}{(1-\alpha)n_e F}}_B \cdot \lg j_D
 \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Die sich ergebende Gerade wird als *Tafelsche Gerade* bezeichnet. Die Größe

$$B = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)n_e F} \quad (2.1.7)$$

ist die *Tafel-Neigung*. Aus dem Wert der Tafelneigung kann nach Gleichung 2.1.7 die Zahl der bis zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragenen Elektronen ermittelt werden. Dies lässt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu.

2.1.3 Zyklische Voltametrie (CV)

Als Zyklovoltametrie wird die Messung der Stromdichte bei zyklischer Variation des angelegten Potentials der betrachteten Elektrode bezeichnet. Das Potential wird dabei mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten durchlaufen. Die Methode erlaubt eine Charakterisierung des Katalysatormaterials durch die Zuordnung von potenzialabhängigen Oxidations- und Reduktionspeaks. Weiterhin lässt sich die Höhe der Doppelschichtkapazität und die katalytische Aktivität des Materials abschätzen.

Die Versuchsanordnung entspricht dem Aufbau der RDE-Messung (Abb. 2.3), es wird aber keine Rotation der Arbeitselektrode durchgeführt. Durch Verwendung einer Referenzelektrode lässt sich das Potenzial der Arbeitselektrode unabhängig von der Gegenelektrode messen.

Der gemessene Strom setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

Faradaysche Ströme I_f : Sie beruhen auf der Oxidation oder Reduktion der reaktiven Spezies im Elektrolyten. Die Höhe der Faradayschen Ströme ist von der Reaktanden-Konzentration abhängig.

Kapazitive Ströme I_c : Sie beruhen auf der Auf- bzw. Entladung der elektrolytischen Doppelschicht. Sie sind von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig:

$$I_c = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (2.1.8)$$

Aus Messungen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten lässt sich die Doppelschichtkapazität berechnen. Diese kann zur Abschätzung der elektrochemisch zugänglichen Elektrodenoberfläche verwendet werden. Die elektrochemisch zugängliche Fläche weicht in der Regel von der durch BET-Messungen bestimmten Gesamtoberfläche ab. Die Messung der Doppelschichtkapazität muss bei Potenzialen erfolgen, bei denen keine Faradayschen Ströme überlagert sind.

Adsorptive Ströme I_{ad} : Sie entstehen durch die mit einem Elektronentransfer verbundene chemische Belegung der Elektrodenoberfläche.

2.1.4 Messverfahren Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Als Maß der katalytischen Aktivität der in dieser Arbeit untersuchten Elektrokatalysatoren dient die potenzialabhängige flächenspezifische Stromdichte der Sauerstoffreduktion unter der Annahme fehlender Transporthemmungen. Die Stromdichte bei fehlender Transporthemmung wird als *kinetische Stromdichte* j_{kin} bezeichnet. Bei der realen Messung der Stromdichte besteht stets eine Überlagerung von kinetischen Hemmungen (Durchtrittshemmung, aufgrund der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit) und Stofftransporthemmungen (aufgrund der Verarmung der Edukte bzw. der Anreicherung der Produkte an der Elektrodenoberfläche). Nur erstere sind für die Charakterisierung der katalytischen Aktivität von Interesse.

Eine geeignete Methode die kinetische Stromdichte zu bestimmen, besteht in der Durchführung elektrochemischer Messungen unter definiertem Massentransport in einer RDE-Zelle (Rotating Disk Elektrode). Durch die Bestimmung der Abhängigkeit der Gesamtstromdichte j in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Massentransports lässt sich die kinetische Stromdichte j_{kin} durch Extrapolation berechnen.

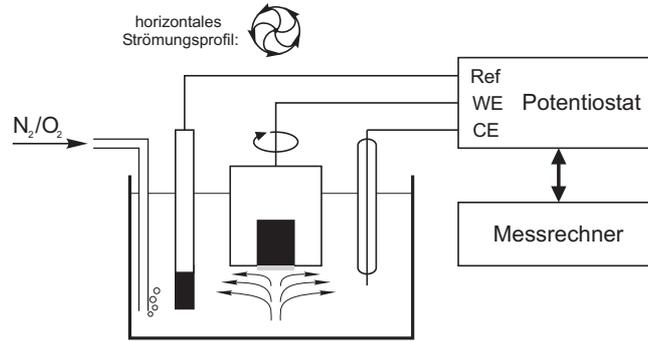


Abbildung 2.3: Schema der elektrochemischen Zelle zur RDE-Messung (Ref: Referenzelektrode, WE: Arbeitselektrode, CE: Gegenelektrode; die Katalysatorschicht ist grau dargestellt)

Abb. 2.3 zeigt schematisch den Aufbau einer RDE-Zelle. Der Katalysator befindet sich im Mittelkreis einer zylinderförmigen Elektrode, die mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω rotiert. Durch die erzwungene Konvektion im Elektrolyten wird ein definierter Stofftransport in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit eingestellt. Aus der Lösung der Differentialgleichung der konvektiven Diffusion lässt sich für diesen Fall die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit berechnen [KHF75]:

$$\delta_N = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (2.1.9)$$

ν : kinematische Viskosität, D : Diffusionskoeffizient

Die Nernstsche Diffusionsschicht ist der Abstand von der Elektrodenoberfläche in dem die Reaktandenkonzentrationen (annähernd) die Werte in Lösungsmittel erreichen.

Für den Fall hoher Überspannungen ist der Einfluss der Durchtrittshemmung gegenüber der Diffusionshemmung vernachlässigbar. Die Konzentration der Edukte an der Elektrodenoberfläche geht dann gegen Null. Das 1. Ficksche Gesetz, das die Diffusionsstromdichte beschreibt, vereinfacht sich dann zu:

$$j_{\text{lim}} = n_e F D \frac{c^0}{\delta_N} \quad (2.1.10)$$

c^0 : Konzentration in Lösungsmittel

Einsetzen von Glg. 2.1.4 in Glg. 2.1.10 ergibt die *Levich-Gleichung*, die die Grenzstromdichte in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit beschreibt:

$$j_{\text{lim}} = \underbrace{0,62 n_e F \nu^{-1/6} D^{2/3}}_B \omega^{1/2} c^0 \quad (2.1.11)$$

$$= B \omega^{1/2} c^0 \quad (2.1.12)$$

Die Konstante B wird als *Levich-Konstante* bezeichnet.

Unter der Bedingung kleiner Überspannungen ist die Durchtrittshemmung zu berücksichtigen. Die Gesamtstromdichte kann hier in einen kinetischen j_{kin} und einen diffusionsbedingten Anteil j_{d} aufgeteilt werden [HV98]:

$$\frac{1}{j_{\text{ges}}} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_{\text{d}}} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{B c_0 \omega^{1/2}} \quad (2.1.13)$$

Bei einer Auftragung des Kehrwerts $1/j_{\text{ges}}$ der Gesamtstromdichte gegen $1/\sqrt{\omega}$ (Koutecky-Levich-Plot) erhält man den Kehrwert der Diffusionsstromdichte als Achsenabschnitt.

2.1.5 Mechanismus der Sauerstoffreduktion

Bei Raumtemperatur ist aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion kein Stoffumsatz zu beobachten. In technischen Anwendungen werden daher Katalysatoren eingesetzt. Die besten bekannten Katalysatoren stellen Platin und Platinlegierungen dar. Dennoch werden auch hier nur kleine Austauschstromdichten (ca. 10^{-5} A/cm^2) und damit Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt. In technischen Applikationen wird die Reaktion daher bei hohen Überspannungen durchgeführt, was eine entsprechende Abnahme des Wirkungsgrades zur Folge hat.

Für die Sauerstoffreduktion im sauren Medium wurden zwei verschiedene Mechanismen beschrieben [Yea84, HV98]. Die direkte Reaktion läuft über einen 4-Elektronentransfer-Mechanismus:

Direkte Reaktion (saures Medium):



Die indirekte Reaktion läuft als 2-Elektronentransfer-Mechanismus über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt:

Indirekte Reaktion (saures Medium):



Die direkte Reduktion ist für technische Anwendungen günstiger, da das erreichbare Kathodenpotenzial höher liegt. Zudem wirkt Wasserstoff als Zwischenprodukt der indirekten Reaktion stark korrosiv auf die Chelatmaterialien. Welcher Reaktionsmechanismus eingeschlagen wird hängt von dem verwendeten Katalysator ab.

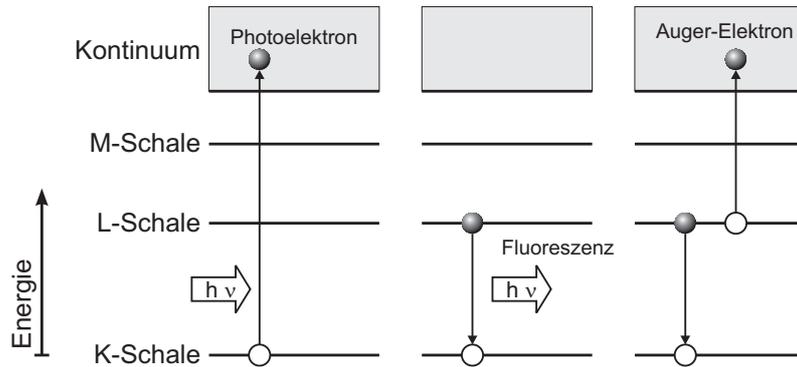


Abbildung 2.4: Erzeugung eines Photoelektrons durch Absorption eines Röntgen-Quants (Photoeffekt), Relaxation durch Emission von Fluoreszenz-Strahlung oder Emission eines Auger-Elektrons

2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)

Das Messverfahren der *Röntgenabsorptionsspektroskopie* (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) beruht auf der Anregung kernnaher Elektronen durch Röntgenstrahlung. Die Modulationen dieser Spektren erlauben Aussagen über die lokale chemische Struktur des untersuchten Materials. Einführende Literatur findet sich u. a. in [KP88, SH83].

Der Bereich der Röntgenstrahlung erstreckt sich von etwa 500 bis 500 000 eV. Absorption tritt in diesem Energiebereich im wesentlichen durch den photoelektrischen Effekt auf: ist die Energie der anregenden Photonen gleich oder größer als die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons, kann dieses in einen Zustand oberhalb des Fermi-niveaus angeregt werden (s. Abb. 2.4). Diese Energie wird als Absorptionskante bezeichnet. Die Energie des emittierten Elektrons entspricht der Differenz von Photonen- und Bindungsenergie. Da jedes Element spezifische Elektronenbindungsenergien aufweist, ist die Messung stets spezifisch für ein einzelnes Element. Die Schwächung des Primärstrahls beim Durchgang durch Materie wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.2.1)$$

I_0 : Primärstrahl, I : transm. Strahlung, d : Probendicke, α : totaler linearer Absorptionskoeff.

Über den gesamten Energiebereich nimmt der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Energie gleichmäßig ab, es gilt näherungsweise: $\mu \approx (\rho Z^4)/(A E^3)$, Z : Ordnungszahl, ρ : Dichte, A : Atommasse. Bei Erreichen einer Absorptionskante kommt es zu einem scharfen Anstieg der Absorption. Insgesamt ergibt sich ein Verlauf wie in Abb. 2.5 dargestellt. Die Stufenfunktion ist verbreitert abhängig von den Lebensdauern von Kernloch und Photoelektron sowie von der Auflösung der verwendeten Apparatur. Das nach einem Absorptionsprozess angeregte Atom relaxiert üblicherweise innerhalb weniger Femtosekunden. Die beiden wesentlichen

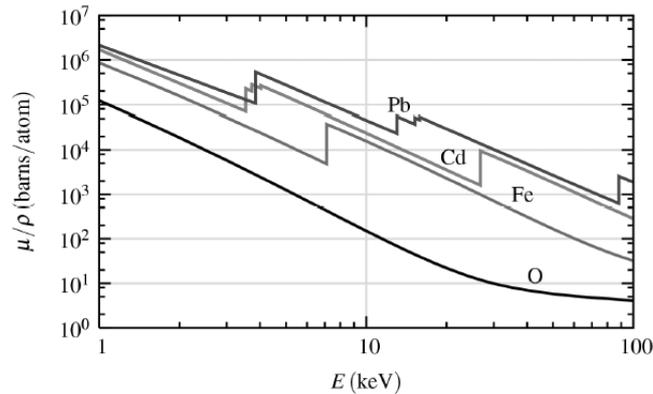


Abbildung 2.5: Absorptionsquerschnitt μ/ρ einiger Elemente [New04a]

Relaxationsmechanismen sind zum einen der Sprung eines Elektrons einer höher gelegenen Schale in das Kernloch. Dabei wird Fluoreszenz-Strahlung frei, die spezifisch für das angeregte Element ist. Zum anderen kann die Energie des relaxierenden Elektrons zu der Emission eines Auger-Elektrons führen (s. Abb. 2.4).

Im Bereich einer Absorptionskante wird der Wert des Absorptionskoeffizienten im wesentlichen durch die Atome des jeweiligen Elements bestimmt, da die Untergrundabsorption nur einen sich gleichmäßig ändernden Beitrag liefert. XAFS-Messungen sind daher elementspezifisch. Weitere Merkmale der Methode sind:

- Da es sich um einen atomaren Anregungsprozess handelt, lassen sich auch nicht-kristalline Proben untersuchen.
- Bei niedrigen Anregungsenergien ergibt sich aufgrund der dann geringen Eindringtiefe eine hohe Oberflächensensitivität. Bei hohen Anregungsenergien findet hingegen eine integrale Messung über das Gesamtvolumen statt.
- Aufgrund der Elementspezifität lassen sich auch schwach konzentrierte Spezies bestimmen.
- Es ist eine monochromatische Röntgenstrahlung hoher Brillanz erforderlich. Untersuchungen werden daher an Synchrotronstrahl Laboren durchgeführt.
- In niedrigen Energiebereichen ist eine Messung im Vakuum aufgrund der sonst hohen Absorption der Umgebungsluft erforderlich. Dies stellt entsprechende Einschränkungen an die mögliche Probenwahl und erfordert einen z. T. hohen Präparationsaufwand.

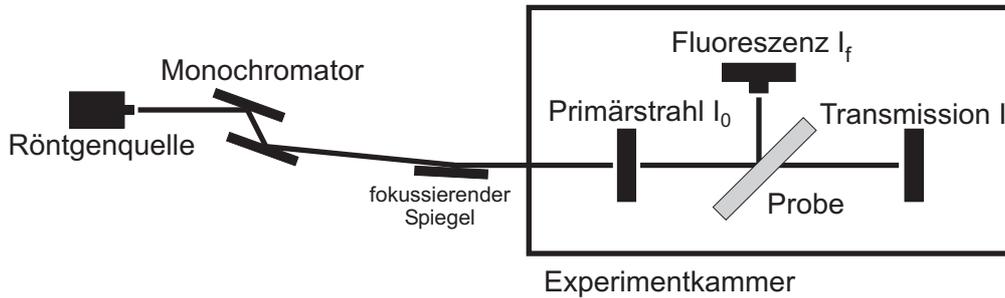


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines XAFS-Experiments: Parallele Messung von Transmission und Fluoreszenz

2.2.1 Aufbau eines XAFS-Experiments

Im Rahmen eines XAFS-Experiments wird der Absorptionskoeffizient μ innerhalb eines bestimmten Energiebereichs bestimmt. Bei konventioneller Messung in Transmission ergibt sich:

$$\mu = \alpha \cdot d = \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.2.2)$$

Bei Messung in Fluoreszenz wird der Absorptionskoeffizient durch das Verhältnis von Fluoreszenzstrahlung und Primärstrahl bestimmt:

$$\mu = \frac{I_f}{I_0} \quad (2.2.3)$$

Den schematischen Aufbau zeigt Abb. 2.6. Die Probe wird monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die Energie des Primärstrahls I_0 wird in der Regel in einer Ionisationskammer gemessen. Bei niedrigen Anregungsenergien ist die Schwächung des Strahls hierbei zu groß; dann kann eine Messung des Spiegelstroms durchgeführt werden. Dies ist der Strom, der zur Kompensation herausgeschlagener Elektronen in den fokussierenden Spiegel vor der Experimentkammer fließt. Die Bestimmung der Absorption erfolgt bei höheren Anregungsenergien üblicherweise durch Messung der transmittierten Strahlung I oder der Fluoreszenz-Strahlung I_f . Bei niedrigen Anregungsenergien kommt vielfach auch die Messung von Auger-Elektronen oder des Probenstroms zur Anwendung. Der Probenstrom ist der Strom, der durch die Probenhalterung zur Kompensation emittierter Elektronen fließt.

2.2.2 Auswertung des Spektrums: XANES und EXAFS

Das Absorptionsspektrum gliedert sich in zwei aufeinander folgende Bereiche (s. Abb. 2.7). *X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy* (XANES) bezeichnet den Bereich unmittelbar oberhalb (etwa 20-40 eV) der Absorptionskante. Die äquivalente Bezeichnung *Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS) wird im Allgemeinen in der Oberflächen-Spektroskopie verwendet [Stö03]. Daran schließt sich der Bereich der *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) an, der sich mehrere Hundert Elektronenvolt oberhalb der Absorptionskante

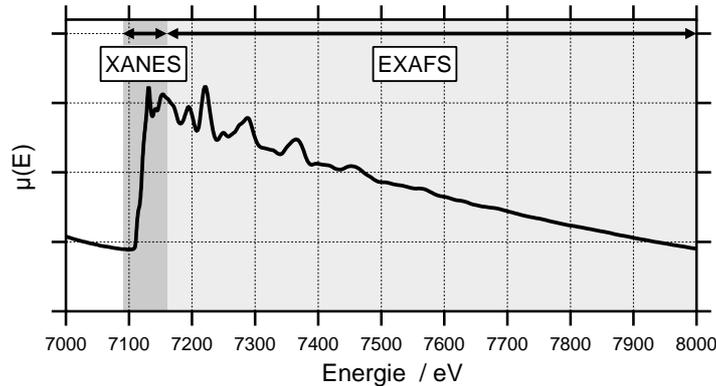


Abbildung 2.7: XAFS-Spektrum von Eisenfolie: der Feinstrukturbereich wird unterteilt in den Nahkantenbereich (XANES) und den erweiterten Bereich (EXAFS)

erstreckt. Obwohl beiden Bereichen die gleichen physikalischen Effekte zugrundeliegen, unterscheiden sich Informationsgehalt und der Prozess der Datenauswertung deutlich zwischen den beiden Methoden:

XANES: Sensitiv für formalen Oxidationszustand, Koordinierung des absorbierenden Atoms (z. B. tetraedrisch, oktaedrisch).

EXAFS: Sensitiv für Atomabstände, Koordinationszahlen, Elementtyp der umgebenden Atome.

2.2.3 Extended X-Ray Absorption Fine Structure - EXAFS

Im Fernbereich der Kante treten Oszillationen auf, die mit größerem Abstand von der Kante schwächer werden. Eine theoretische Deutung gelang in den 1970-er Jahren [SSL71, LP75]. Die Ursache der Oszillationen liegt in der Streuung des emittierten Elektrons durch benachbarte Atome. Dabei ist eine Reflexion des Photoelektrons auf das emittierende Atom möglich. Da sich dadurch die lokale Elektronendichte verändert, ändert sich auch der Absorptionsquerschnitt. Das Gesamtspektrum entsteht durch die Überlagerung der Beiträge der möglichen Streupfade. Dabei sind auch Mehrfachstreuungen möglich, bei denen das Elektron von mehr als einem Atomen gestreut wird, bevor es wieder das emittierende Atom erreicht.

Ein isoliertes Atom hingegen würde einen Verlauf des Absorptionskoeffizienten zeigen, der der grauen Kurve in Abb. 2.8 entspricht. Der Anteil des Absorptionskoeffizienten, der auf die Streuung im Atomgitter zurückzuführen ist wird als EXAFS-Funktion χ bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Differenz von Gesamt-Absorptionskoeffizient μ und dem Absorptionskoeffizienten des isolierten Atoms μ_0 , normiert auf den Kantensprung $\Delta\mu_0$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.2.4)$$

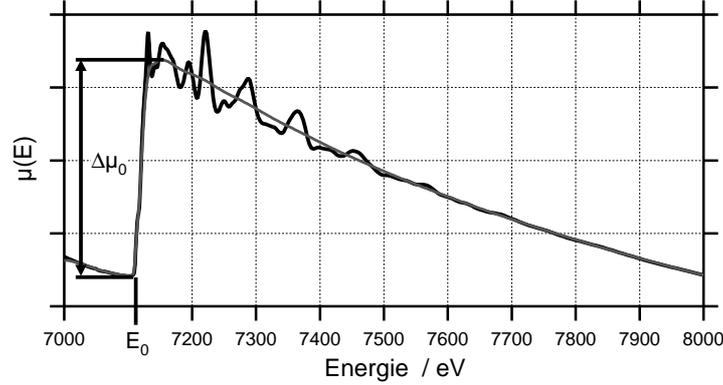


Abbildung 2.8: Absorptionsspektrum a) eines isolierten Atoms (grau), b) im Atomverbund (schwarz)

Eine mathematische-physikalische Betrachtung der Quantenzustände führt zu einer Gleichung für χ , die die Oszillationen als Summe der einzelnen Streupfade darstellt. Sie wird als *EXAFS-Gleichung* bezeichnet und stellt die zentrale Gleichung der Methode dar [KP88]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \psi_j(k)) \quad (2.2.5)$$

Hierin ist die Anregungsenergie E durch die Wellenzahl k substituiert worden, der Term $E - E_0$ entspricht der Energie des emittierten Elektrons:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (2.2.6)$$

Die Frequenz der Oszillationen ist durch das Argument der Sinus-Funktion in Glg. 2.2.5 gegeben, das abhängig ist vom Abstand des benachbarten Atoms R . Die Phasenverschiebung $\psi(k)$ setzt sich zusammen aus zwei Beiträgen, die von der Wechselwirkung des Photoelektrons mit den Potenzialen von emittierendem und benachbarten Atomen beruhen: $\psi(k) = 2\delta_c(k) + \psi_i(k)$, $\delta_c(k)$: Phasenverschiebung des Zentralatoms, $\psi_i(k)$: Phasenverschiebung des Streuatoms. Die Schwingungsamplitude ist von weiteren Faktoren abhängig: N ist die Anzahl der Atome, die dem jeweiligen Streupfad zugrundeliegen (Koordinationszahl), $f(k)$ ist die Streuamplitude des benachbarten Atoms, σ^2 beschreibt die mittlere quadratische Abweichung (Debye-Waller-Faktor) des Abstandes R , die durch thermische Bewegungen und strukturelle Unregelmäßigkeiten verursacht werden, $\lambda(k)$ ist die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons, S_0^2 wird als *passive electron reduction factor* bezeichnet und ist zurückzuführen auf die Relaxation der verbleibenden Elektronen nach dem Absorptionsprozess [Ste88].

Zur Datenauswertung ist es erforderlich den Untergrund (Abb. 2.8 a)) von dem gemessenen Spektrum (Abb. 2.8 b)) abzuziehen. Da die Funktion μ_0 in der Regel experimentell nicht

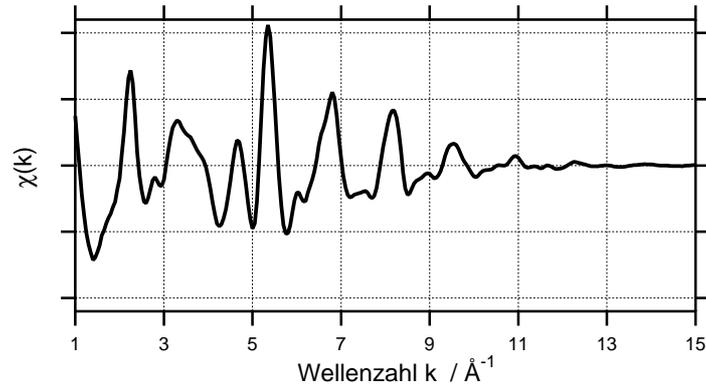
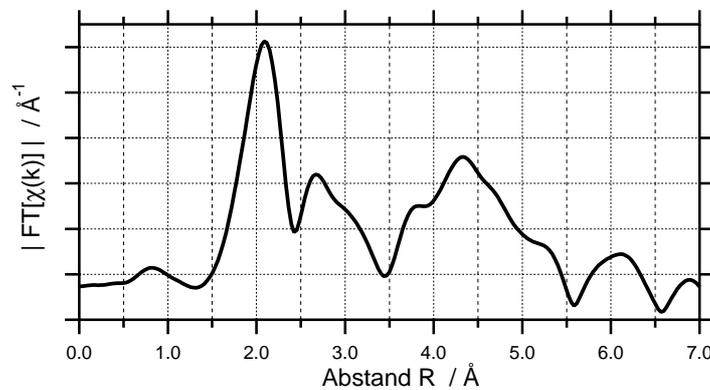


Abbildung 2.9: Darstellung der EXAFS-Funktion

Abbildung 2.10: Darstellung des Betrags der Fouriertransformierten $FT(\chi(k))$

bestimmbar ist, wird eine Berechnung auf der Basis des gemessenen Spektrums μ durchgeführt. Basis aktueller Algorithmen zur Berechnung von μ_0 im Bereich nach der Kante ist die Bestimmung niederfrequenter Anteile des Spektrums und deren Abzug vom gemessenen Spektrum [NLY⁺93]. Zur Berechnung des Kantensprungs wird eine lineare Regression des Vorkantenbereichs und eine Spline-Näherung des Bereichs nach der Kante durchgeführt.

Abb. 2.9 zeigt die auf diese Weise ermittelte EXAFS-Funktion $\chi(E)$. Durch Fourier-Transformation der EXAFS-Funktion (radiale Distributionsfunktion, RDF) lassen sich die Anteile der einzelnen Schalen anschaulich darstellen (Abb. 2.10).

Die Datenauswertung wurde mit einer Reihe verschiedener Programme durchgeführt. Die Berechnung der Fouriertransformierten erfolgte mit Autobk [New01a, NLY⁺93] und FEFFIT [New02, NRH⁺95], diese Programme wurden im wesentlichen abgelöst durch die Weiterentwicklungen IFEFFIT [New04b, New01b] und Athena [Rav04b].

Simulationen wurden mit Hilfe der Programme Atoms [Rav04c], FEFFIT und FEFF 6 [Reh95] durchgeführt. Diese Programme wurden abgelöst von IFEFFIT, Artemis [Rav04a],

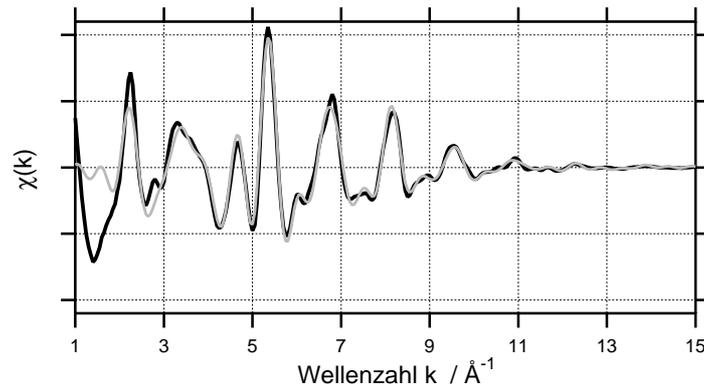


Abbildung 2.11: Darstellung des Realteils der rücktransformierten EXAFS-Funktion, $R = 1 - 6$ und FEFF 8 [Reh02b].

2.2.4 X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy - XANES

Ein entscheidender Unterschied des XANES- gegenüber des EXAFS-Bereichs liegt in der wesentlich größeren mittleren freien Weglänge der Photoelektronen (mehrere 10\AA), so dass ein Beitrag zum Spektrum auch von deutlich entfernteren Atomen besteht.

Im Gegensatz zum EXAFS-Bereich existiert für die Interpretation des XANES-Bereichs keine geschlossene mathematische Theorie. Als Gründe können dafür angeführt werden, dass für eine Modellierung wesentlich mehr Atome sowie auch höhere Ordnungen von Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden müssen und im Bereich der Kante keine zuverlässige Substraktion der Untergrundfunktion möglich ist wie für den EXAFS-Bereich.

Ein weit verbreiteter Ansatz ist daher der Vergleich mit gemessenen Referenzspektren. Als wesentliche Limitierung ergibt sich damit aber, dass eine einfache Analyse der gemessenen Spektren nur möglich ist, wenn die untersuchte Substanz ausschließlich aus bekannten Referenzsubstanzen besteht.

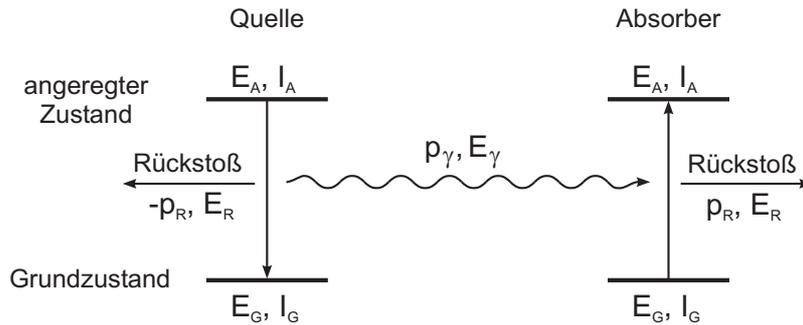


Abbildung 2.12: Emission und Absorption eines γ -Quants durch die Atomkerne von Quelle und Absorber

2.3 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie beruht auf der Messung der resonanten¹ Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich der niederenergetischen γ -Strahlung aufgrund einer Anregung des Atomkerns. Obwohl das Spektrum durch Kernprozesse entsteht, erlaubt die Mößbauer-Spektroskopie auch Aussagen über chemische und festkörperphysikalische Eigenschaften der untersuchten Stoffe. Dies liegt an der außerordentlich hohen Empfindlichkeit mit der die Anregungsprozesse auf Hyperfeinwechselwirkungen reagieren und damit auf die Natur der chemischen Bindung. Der Mößbauer-Effekt wurde 1957 von Rudolf L. Mößbauer entdeckt. Einführungen finden sich u. a. in den Übersichtsartikeln von Mößbauer [Möb58a, Möb58b, Möb59] und späteren Veröffentlichungen [Bar80, Wer64, Gon75, Nie93, Ran98].

2.3.1 Resonante Emission und Absorption von γ -Strahlung

Die Anregung eines Kerns vom Grundzustand in einen angeregten Zustand durch Absorption eines Photons kann nur erfolgen, wenn die Energie des eingestrahlteten γ -Quants adäquat ist zur Energiedifferenz E_0 zwischen zwei Energieniveaus des Kerns. Die Energie des γ -Quants muss aber aufgrund von Rückstoßeffekten normalerweise etwas oberhalb der Energiedifferenz E_0 liegen. Eine Verbreiterung der erlaubten Energie erfolgt nur aufgrund der Unschärferelation, Kernübergänge gehören damit zu den schärfsten bekannten Energielinien.

Als geeigneter γ -Strahler zur Anregung eines bestimmten Isotops kann die angeregte Form des gleichen Isotops eingesetzt werden. Dieses sendet beim Übergang in den Grundzustand ein Photon mit dem Impuls p_γ und der Energie E_γ aus. Das angeregte Isotop entsteht während des Experiments durch Zerfall eines Kerns mit größerer Ordnungszahl (s. Abb. 2.14). Im Gegensatz zur optischen Resonanzabsorption (vgl. [Woo11]) ist eine Kernresonanzabsorption

¹Resonante Absorption: Die Energie des eingestrahlteten Photons entspricht der Energie zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Absorbers. Das bei Übergang in den Grundzustand emittierte Photon weist dann die gleiche Frequenz wie das absorbierte Photon auf.

damit jedoch im Regelfall aufgrund einer Verschiebung der Anregungsenergie zwischen Emit-
tent und Absorbent experimentell nicht darstellbar (s. Abb. 2.12). Diese Verschiebung hat
ihre Ursache in den Rückstößen, die emittierendes und absorbierendes Atom erleiden. Mit
 $p_\gamma = -p_{\text{Kern}}$ und $E_0 = E_\gamma + E_R$ ergibt sich für die Rückstoßenergie E_R :

$$E_R = \frac{p_{\text{Kern}}^2}{2 m_{\text{Kern}}} = \frac{p_\gamma^2}{2 m_{\text{Kern}}} = \frac{E_\gamma^2}{2 m_{\text{Kern}} c^2} \quad (2.3.1)$$

$$\approx \frac{E_0^2}{2 m_{\text{Kern}} c^2} \quad \text{da } E_R \ll E_\gamma \quad (2.3.2)$$

Die Energie des γ -Quants E_γ ist somit kleiner als die Energiedifferenz des Übergangs E_0 :

$$E_{\gamma, \text{Emission}} = E_0 - E_R \quad (2.3.3)$$

Die für die Anregung des Absorbers erforderliche Photonenenergie ist hingegen um den Betrag
der Rückstoßenergie größer:

$$E_{\gamma, \text{Absorption}} = E_0 + E_R \quad (2.3.4)$$

Durch die Unschärferelation sind die Energiezustände nicht scharf definiert, sondern mit einer
Wahrscheinlichkeit $W(E)$ um die Energie verteilt, die durch die Breit-Wigner-Formel gegeben
ist:

$$W(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.3.5)$$

Die Linienbreite Γ ist eine Funktion der Lebensdauer τ des angeregten Zustands: $\Gamma = \hbar/\tau$.

Eine signifikante Resonanz kann nur eintreten, wenn Emissions- und Absorptionslinien
ausreichend überlappen: $2 E_R \leq \Gamma$. Bei den betrachteten Kernübergängen ergeben sich Werte
von $\Gamma = 10^{-12}$ bis 10^{-5} eV und $E_R = 5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-1} eV, so dass die Überlappung im Re-
gelfall sehr gering ist (s. Abb. 2.13). Der sich ergebende Wirkungsquerschnitt ist damit für
spektroskopische Untersuchungen zu gering.

Eine resonante Anregung (ohne Vorliegen eines Mößbauereffekts) ist daher erst durch
Kompensation der Rückstoßverluste möglich. Dies kann auf unterschiedlichem Weg durch-
geführt werden:

- Die Energielinie des Emitters wird auf die des Absorbers verschoben. Das kann durch
Ausnutzung des Dopplereffekts realisiert werden, entweder indem die Quelle mittels
einer Ultrazentrifuge in Richtung des Absorbers beschleunigt wird (s. Arbeiten von
Moon [Moo51]). Oder die Dopplerverschiebung kommt durch Kernprozesse unmittelbar
vor der Emission/Absorption zustande [Met59].
- Durch Verbreiterung der Linien wird eine größere Überlappung erreicht, bspw. durch
Erwärmung (s. Arbeiten von Malmfors [Mal55]).

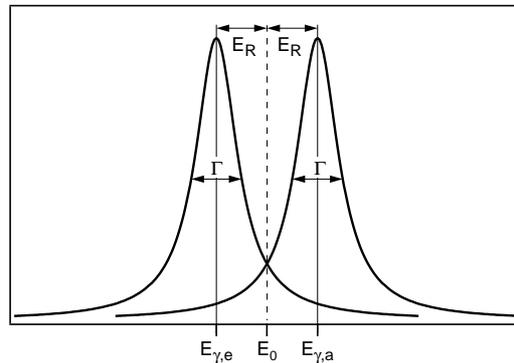


Abbildung 2.13: Wahrscheinlichkeiten $W(E)$ der um E_0 verteilten Energie (Breit-Wigner-Formel)

Der messbare Effekt der so ermittelten Spektren liegt jedoch nur wenig über dem Messrauschen, so dass diese Verfahren keine Verbreiterung gefunden haben.

2.3.2 Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption

Unter gewissen Bedingungen können aber Emission und Absorption von Photonen rückstoßfrei erfolgen. Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung durch Kerne wird als *Mößbauer-Effekt* bezeichnet.

Bei den Ausführungen von Abschnitt 2.3.1 wurde vorausgesetzt, dass sich das System im Ruhezustand befindet. Tatsächlich ergibt sich aber aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen eine zusätzliche Verbreiterung der Energielinien aufgrund des Dopplereffekts. Die Dopplerverbreiterung ist deutlich größer als die natürliche Linienbreite. Sie kann aber bei Bindung des Kerns innerhalb eines Kristallgitters vernachlässigt werden, nur dann ist der Mößbauer-Effekt nachweisbar. Im Kristallgitter ergibt sich eine oszillatorische Bewegung um die Gleichgewichtslage. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustands τ ausreichend groß gegenüber der Schwingungsfrequenz Ω der Kerne ($\tau \gg 1/\Omega$) verschwindet der Dopplereffekt.

Eine exakte Erklärung des Mößbauer-Effekts liefert die Quantenmechanik. Grundlage dieser Überlegungen ist die Art, wie der Rückstoßimpuls, der bei einem Gammaemissions- oder Absorptionsprozess entsteht, von der Quelle aufgenommen wird:

- Ist die Rückstoßenergie größer als die Bindungsenergie des emittierenden Kerns, findet eine Versetzung des Atoms von seinem Gitterplatz statt.
- Ist die Rückstoßenergie kleiner als die Bindungsenergie aber größer als die charakteristische Energie der Gitterschwingungen (die Phononen-Energie), wird der Rückstoß von den Gitterschwingungen aufgenommen und trägt zur Erwärmung des Kristalls bei.

- Ist die Rückstoßenergie kleiner als die Phononen-Energie kann sie nicht mehr von den Gitterschwingungen aufgenommen werden, da sie als quantisiertes System nicht in beliebiger Weise angeregt werden können.

Im letzten Fall wird der Rückstoß durch Translation des gesamten Kristalls aufgenommen. Die auf den Kristall übertragene Rückstoßenergie wird dann aufgrund der großen Masse des Kristalls vernachlässigbar klein, dem γ -Quant somit kaum Energie entzogen:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2 m_{\text{Kristall}} c^2} \approx 0 \quad (2.3.6)$$

Das Auftreten rückstoßfreier Prozesse bedeutet, dass Emission bzw. Absorption von γ -Photonen ohne eine Änderung des Vibrationszustands des Kristallgitters erfolgt. Die emittierte Gammastrahlung ist dann streng monochromatisch, die Resonanzlinie hat genau die Übergangsenergie E_0 und die natürliche Breite Γ .

Der *Debye-Waller-Faktor*² f gibt den Anteil der rückstoßfreien Übergänge an der Gesamtzahl der Übergänge an. Er ist also ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom aufgrund der Quantelung der Schwingungsenergie seinen Rückstoßimpuls an das gesamte Kristallgitter überträgt und keine Schwingungsenergie aufnimmt. Er ist abhängig von der Energie des Strahlungsübergangs und der Gitterdynamik des Festkörpers:

$$f = \exp(-k^2 \cdot \langle x^2 \rangle) \quad (2.3.7)$$

$k = E_0/\hbar c$: Wellenvektor des emittierten γ -Quants

$\langle x^2 \rangle$: mittleres Auslenkungsquadrat der Atome des Kristalls

Der Debye-Waller-Faktor nimmt also zu (und damit die Qualität der Messung) bei hohen Debye-Temperaturen (geringe Energie des Strahlungsübergangs) und niedrigen Probertemperaturen (verminderte Gitterschwingungen).

2.3.3 Hyperfeinwechselwirkungen

Die Bedeutung der Mößbauerspektroskopie für die Chemie liegt in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Hyperfeinwechselwirkungen. Damit werden die Wechselwirkungen zwischen elektrischen und magnetischen Momenten von Kern und Elektronenhülle (des absorbierenden Atoms und benachbarter Atome) bezeichnet. Sie werden unterschieden nach:

- Elektrostatische Wechselwirkungen:
 - Elektrische Monopolwechselwirkung (Isomeriewerschiebung): Die Isomeriewerschiebung ist zurückzuführen auf unterschiedliche Kernradien von Grundzustand und

²Andere Bezeichnungen: f -Faktor, Lamb-Mößbauer-Faktor

angeregtem Zustand. Sie ist ein Maß für die Elektronendichte am Kernort und lässt damit Rückschlüsse auf die chemische Bindung und den Oxidationszustand des Atoms zu. Eine sehr geringe Isomerieverschiebung deutet z. B. auf das Vorliegen kubischer Symmetrie hin.

- Elektrische Quadrupolwechselwirkung: Die Quadrupolwechselwirkung gibt Aufschlüsse über chemische und kristalline Strukturparameter.
- Magnetische Dipolwechselwirkung: Die Dipolwechselwirkung gibt Informationen über mikromagnetische Eigenschaften.

Da nur die s-Orbitale eine von Null verschiedene Elektronendichte am Kern besitzen sind nur diese für die elektrostatischen Wechselwirkungen verantwortlich. Eigenschaften der für die chemischen Bindungen in der Regel entscheidenderen p- und d-Elektronen wirken sich damit nur mittelbar über ihre Beeinflussung der s-Elektronen aus.

Das Vorliegen von Hyperfeinwechselwirkungen wird im Spektrum auf folgende Weise sichtbar:

- Energieverschiebung der Mößbauerlinie hin zu höheren oder niedrigeren Energien (Isomerieverschiebung). Dies hat ihre Ursache in der Änderung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen.
- Aufspaltung der Mößbauerlinie in mehrere Einzellinien (Multipletts) aufgrund der vollständigen oder teilweisen Aufhebung der Energieentartung (Anzahl der Einzellinien (Doublets, Sextetts), Abstand der Einzellinien (Quadrupolverschiebung)).
- Veränderung der Intensität einzelner Multiplettlinien in Abhängigkeit von der Proben-temperatur und der räumlichen Orientierung von Probe und Gammastrahl.

Treten in der Probe verschieden koordinierte Mößbauer-aktive Zentren auf, so überlagern sich die jeweiligen Mößbauerlinien und bilden ein komplexes Spektrum.

2.3.4 Mößbauerspektroskopie am ^{57}Fe

Aufgrund des hohen Auflösungsvermögens und der technischen Bedeutung des Eisens ist der Mößbauer-Effekt des ^{57}Fe am bedeutsamsten, so dass mehr als die Hälfte der Untersuchungen darauf entfällt. Der Mößbauer-Effekt tritt aber an über 45 Isotopen auf.

Für Messungen an ^{57}Fe wird eine ^{57}Co -Quelle verwendet, die eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 270$ Tagen aufweist. Dieses Isotop zerfällt durch Elektroneneinfang zu 99,8% in einen angeregten Zustand von ^{57}Fe mit einem Kernspin von $-5/2$ (s. Abb. 2.14). Davon gehen 91% in den angeregten Zustand mit Kernspin von $-3/2$ über. Dieser Zustand weist eine

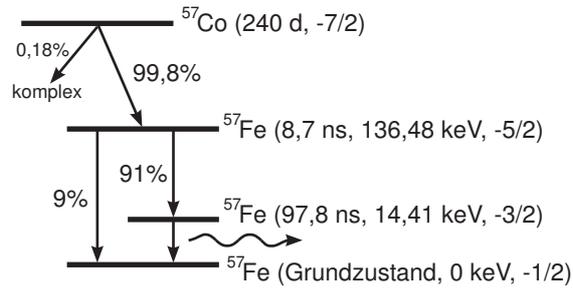


Abbildung 2.14: Zerfallsschema von ^{57}Co . In Klammern Lebensdauer, Energie und Kernspin des Zustands

Tabelle 2.1: Parameter des ^{57}Fe -Mößbauerübergangs [SS78]

Energie	$E_\gamma = 14,4130 \text{ keV}$
Wellenlänge	$\lambda = 8,6025 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Halbwertszeit	$t_{1/2} = 97,81 \text{ ns}$
Natürliche Linienbreite	$\Gamma = 4,67 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$
Natürliche Isotopenhäufigkeit	$a = 2,14 \%$

Lebensdauer von 91,8 ns auf. Durch Emission eines Γ -Quants mit einer Energie von 14,41 keV geht der Kern in den Grundzustand über.

Das 14,4 keV-Niveaus hat eine mittlere Lebensdauer von $\tau = 10^{-7} \text{ s}$ und eine natürliche Linienbreite von $\Gamma = 5 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. Eigenschaften des ^{57}Fe -Übergangs sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

2.3.4.1 Messaufbau

Die Energie der von der Quelle emittierten Photonen lässt sich mit Hilfe des Dopplereffektes variieren. Dazu wird die Quelle mit einer festen Frequenz in der Längsachse bewegt (Abb. 2.15). Alternativ kann auch bei feststehender Quelle die Probe bewegt werden. Die

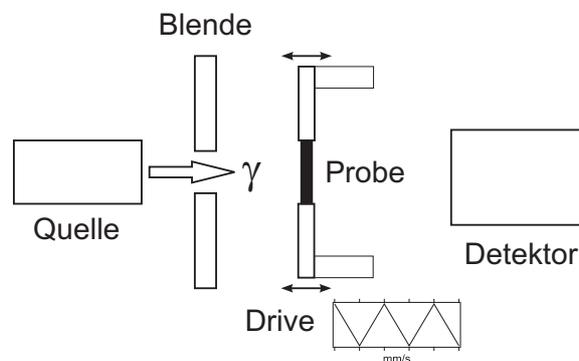


Abbildung 2.15: Schema der Transmissions-Mößbauer-Spektroskopie

Tabelle 2.2: Isomerieverschiebung häufiger Referenzsubstanzen bezogen auf α -Eisen, Unsicherheit $\pm 0,01$ mm/s [GG71]

Abk.	Referenz	IS (in mm/s)
Fe	$^{57}\text{Co}/\alpha$ -Eisen	0
Cu	^{57}Cu /Kupfer	+0,226
SS	^{57}Co /Stainless Steel (310)	-0,096
SS	^{57}Co /Stainless Steel (Vacromium)	-0,077
Cr	^{57}Co /Chrom	-0,152
NP	Nitroprussidnatrium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-0,257
Zur Umrechnung auf α -Fe sind die jeweiligen Werte zu addieren.		

Parameter zur Umrechnung der Isomerieverschiebung auf andere Referenzsubstanzen zeigt Tab. 2.2.

2.4 ESR Spektroskopie

In der *Resonanzspektroskopie* wird die zu untersuchende Probe elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt und die Energieniveaus des betrachteten Teilchens durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes verändert. Detektiert wird die Absorption im Resonanzfall, wenn die Differenz zwischen zwei Energieniveaus der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung entspricht.

Als *Elektronenspinresonanz* (ESR)³ wird die resonante Mikrowellenabsorption eines atomaren Systems in einem statischen Magnetfeld bezeichnet, die auf den Übergang der Elektronenhülle zwischen zwei Energiezuständen zurückzuführen ist. Elektronenresonanzspektroskopie erlaubt Aussagen über die Struktur paramagnetischer Atome, Moleküle oder Radikale. Dazu gehören unter anderem die Übergangsmetalle und freie Radikale. Spezies ohne permanentes magnetisches Moment, d. h. ohne ungepaarte Elektronen weisen hingegen keine Elektronenspinresonanz auf [Atk90, Gal88].

Ein äußeres Magnetfeld B ruft eine Aufspaltung des Elektronenspins m_s eines Paramagneten in zwei unterschiedliche Energieniveaus auf. Diese Erscheinung wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet:

$$E_{m_s} = g_e \mu_B m_s B \quad (2.4.1)$$

μ_B : Bohrsches Magneton, g_e : g-Faktor des Elektrons

Diese Energiezustände repräsentieren die parallele und antiparallele Anordnung des Spins zum magnetischen Feld. Mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ergibt sich für den Abstand der Energieniveaus der Elektronen eines Orbitals:

$$\Delta E = g_e \mu_B B . \quad (2.4.2)$$

Zusätzlich zur Anwesenheit des Magnetfeldes wird die Probe elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt. Die Energie der eingestrahnten Photonen ist:

$$E = h \nu \quad (2.4.3)$$

Entspricht die Energie der eingestrahnten Photonen der Differenz der Energieniveaus, kann eine Anregung erfolgen und es tritt resonante Absorption auf. Die Resonanzbedingung lautet:

$$h \nu = g_e \mu_B B \quad (2.4.4)$$

ein. In einer festen lokalen Umgebung bewirken zusätzliche innere Magnetfelder eine Verschiebung der Übergänge. Gleichung (2.4.1) verändert sich dann zu:

$$E_{m_s} = g_e \mu_B m_s B_{\text{lokal}} = g_e \mu_B m_s (1 - \sigma) B = g \mu_B m_s B \quad (2.4.5)$$

³Englische Bezeichnung: Electron Spin Resonance (ESR) oder Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

Der Faktor $g = g_e (1 - \sigma)$ wird als *g-Faktor* der betrachteten Spezies bezeichnet und charakterisiert den Paramagneten.

Bei konstanter Mikrowellenfrequenz tritt Resonanz ein für ein Magnetfeld von:

$$B = \frac{h\nu}{g\mu_B} . \quad (2.4.6)$$

Aus den gemessenen Absorptionsspektren lassen sich Informationen über die lokale Umgebung des paramagnetischen Zentrums gewinnen. Ist das Zentrum in eine symmetrische Umgebung, z. B. einem Kristallgitter eingebaut, kann sich durch Drehen des Kristalls im Magnetfeld die Energieaufspaltung verändern, wodurch sich die Einbaukonfiguration von Atomen in Kristallen studieren lässt.

2.4.1 Hyperfeinstruktur

Durch magnetische Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenspin und den magnetischen Dipolmomenten der Kerne kann eine Aufspaltung einzelner Resonanzlinien im Absorptionsspektrum auftreten, die als *Hyperfeinstruktur* bezeichnet wird. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung tritt bei p-Elektronen auf, sie ist anisotrop. Fermi-Kontaktwechselwirkungen treten bei s-Elektronen auf, da diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen. Sie ist isotrop.

Der Protonenspin m_l erzeugt ein zusätzliches Magnetfeld, das das äußere Magnetfeld B überlagert. Dies wird durch die Hyperfeinkopplungskonstante a erfasst:

$$B_{\text{lokal}} = B + a m_l \quad \text{mit } m_l = \pm\frac{1}{2} \quad (2.4.7)$$

Die Energieniveaus verändern sich damit zu:

$$E_{m_s} = g\mu_B m_s B_{\text{lokal}} = g\mu_B m_s (B + a m_l) \quad (2.4.8)$$

Und die Resonanzbedingung lautet:

$$B = \frac{h\nu}{g\mu_B} m_l a \quad (2.4.9)$$