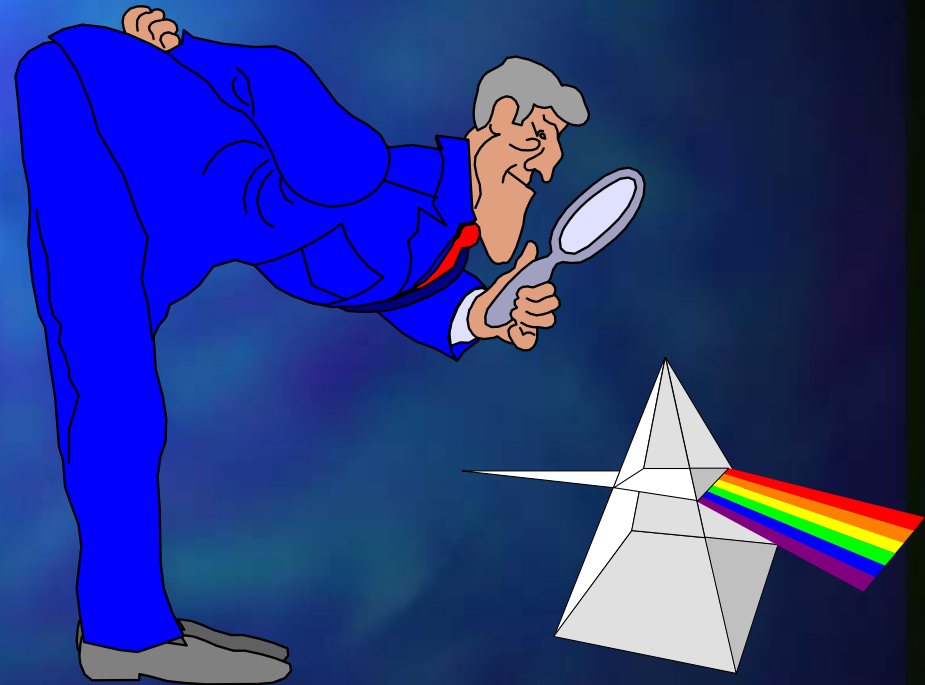
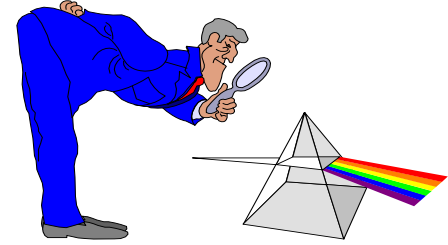


Umweltspektroskopie Theorie

- Grundlagen
- Der Satellit UARS
- Umweltspektroskopie
- Spektren

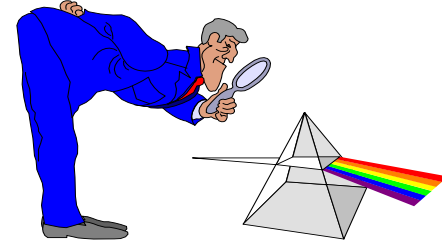




1. Grundlagen

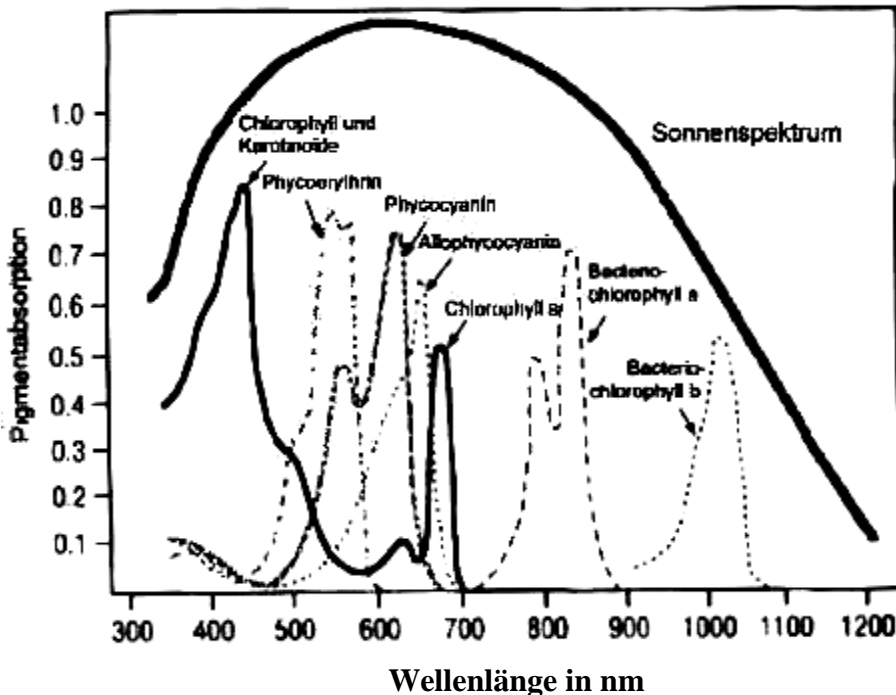
1.1 Das Sonnenspektrum

- Ohne Sonnenlicht kein Leben
 - Sonne ist einzige dauerhafte Energiequelle
 - Sonnenlicht, das auf der Erdoberfläche ankommt, besteht aus kontinuierlichem von Absorptionslinien durchsetztem Spektrum
- ⇒ **Informationen** über
- **Sonnenoberfläche**
 - **Atmosphäre der Erde**

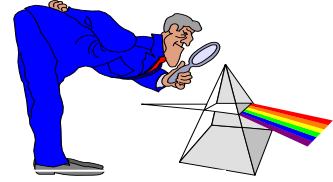


Vergleich

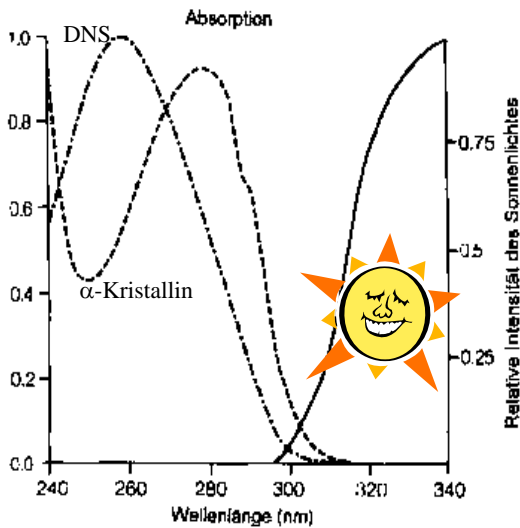
Sonnenspektrum-Spektrum der Pigmente



- **Überlappung**
- **Photosynthese ideal auf Sonnenspektrum abgestimmt**
- **Basis aller Brennstoffe**
- **künstliche Photosynthese?**



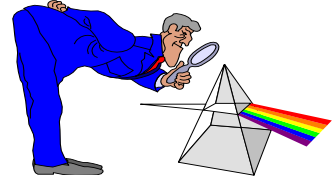
1.2 Biomoleküle, Ozon und UV-Strahlung



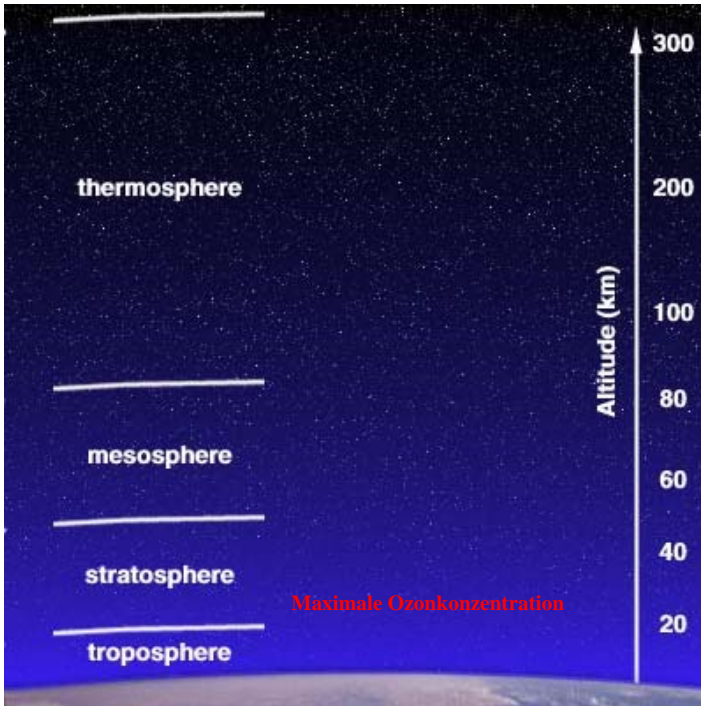
- Absorption von DNS und α -Kristallin im UV-A-Bereich: gering
- Absorption von DNS und α -Kristallin im UV-C-Bereich: sehr hoch
- **Überlappung** von Absorptionsbereich und Sonnenspektrum: **290 nm - 320 nm**

Was geschieht, wenn Strahlung in der DNS absorbiert wird?



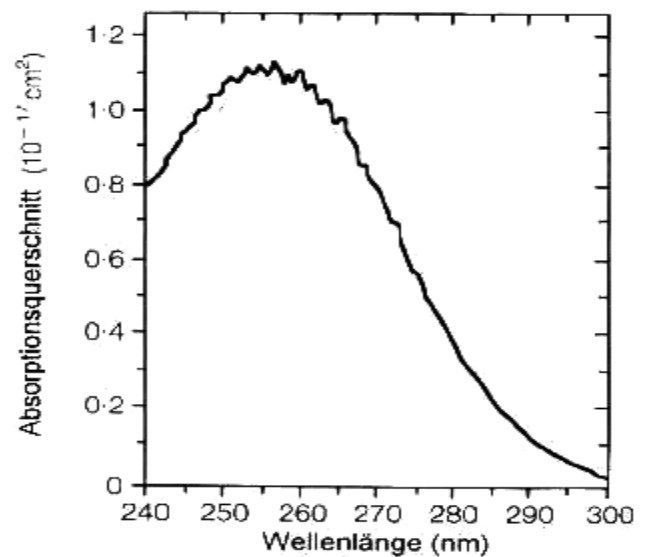


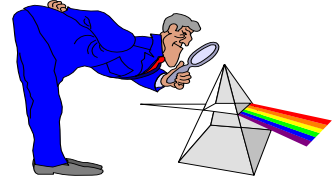
1.2.3 Der Ozonfilter



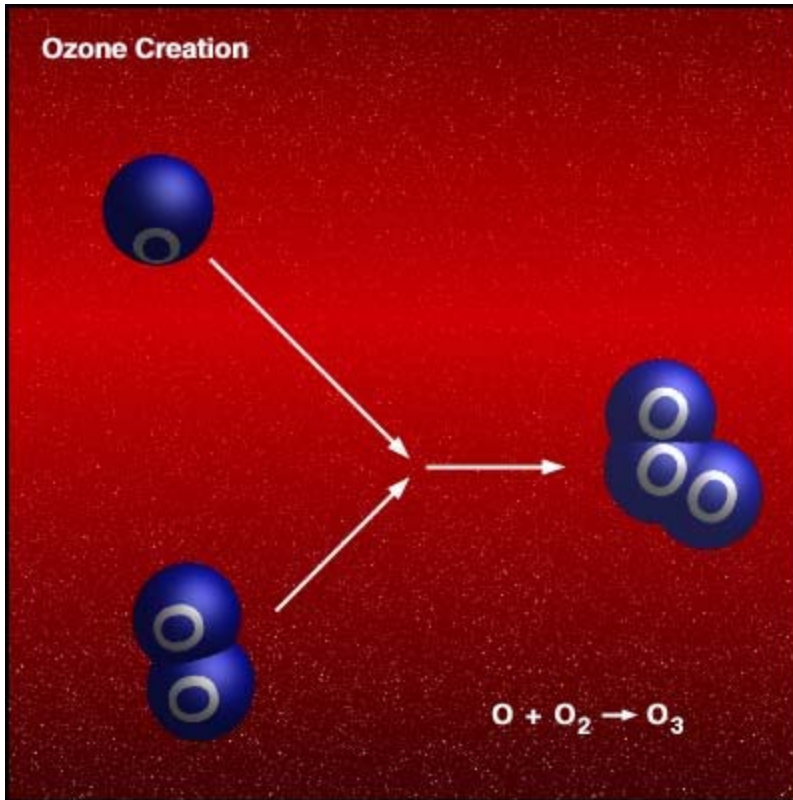
- Ozon in Stratosphäre
- **max.** Ozonkonzentration in 20-26 km

- Ozon absorbiert UV-Strahlung < 295 nm, wegen starkem Übergang bei 255 nm

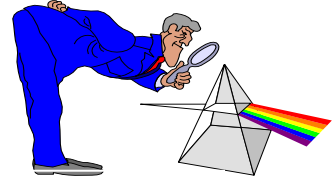




Ozonbildung

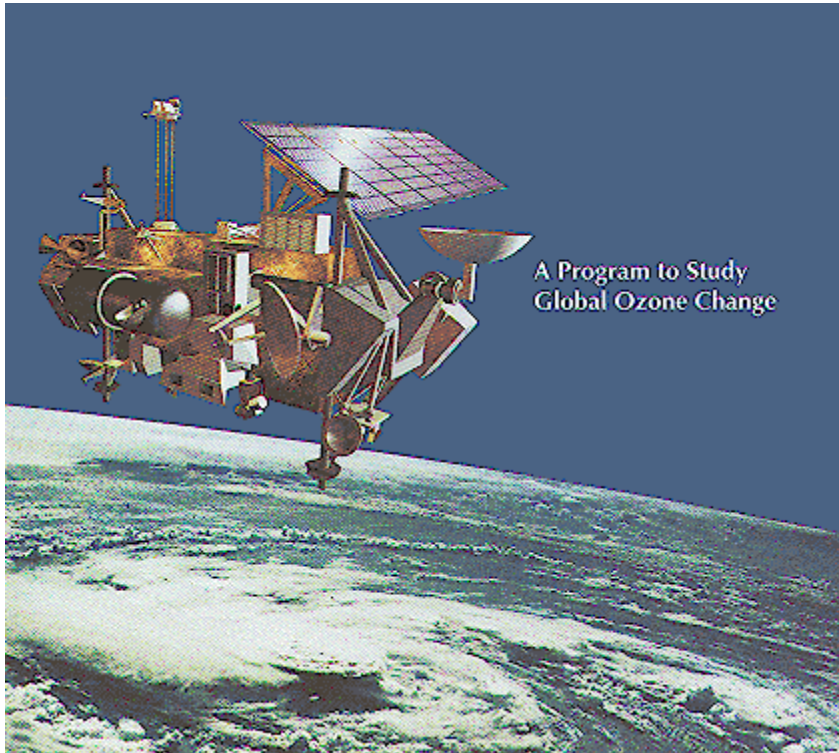


- Reaktion von atmosphärischem mit atomarem Sauerstoff erzeugt Ozon
- atomarer Sauerstoff entsteht in 100 km Höhe durch Photodissoziation von O_2 durch Licht mit $\lambda < 175\text{nm}$ \Rightarrow Licht unterhalb von 175 nm wird oberhalb der Stratosphäre vollkommen ausgelöscht

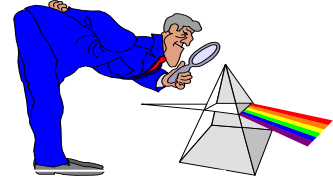


2. Der Satellit UARS

Upper Atmosphere Research Satellite

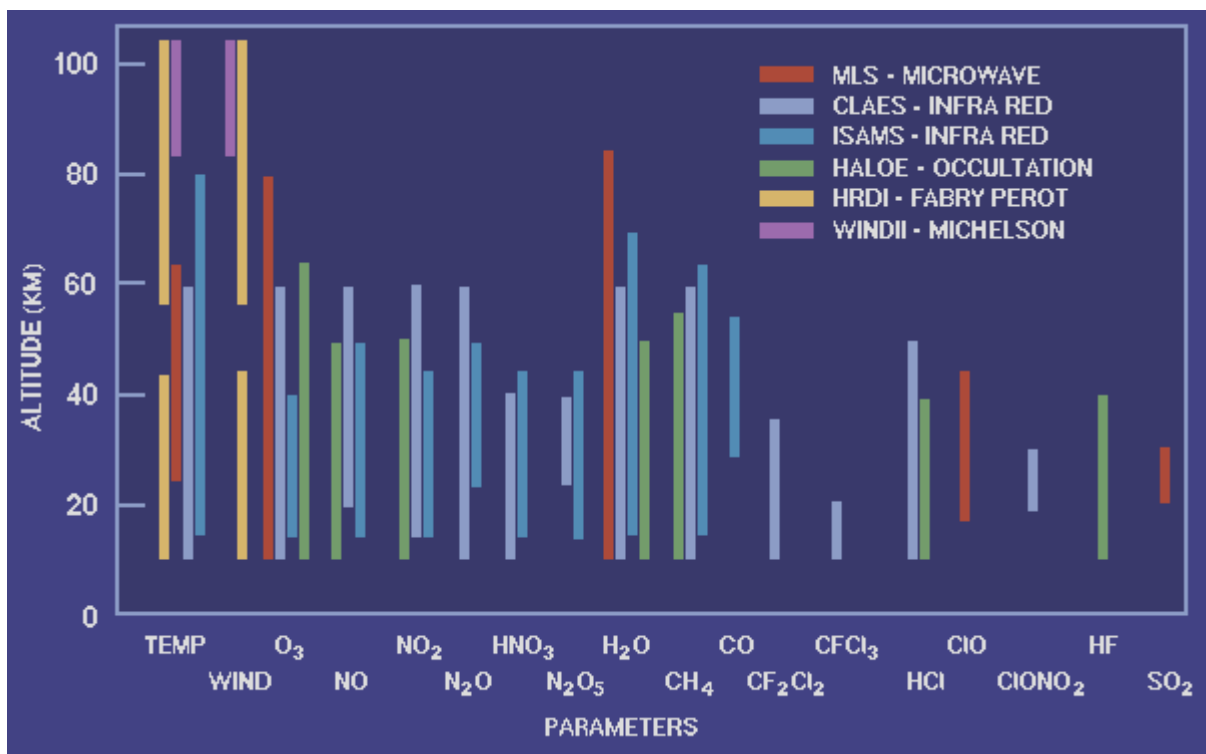


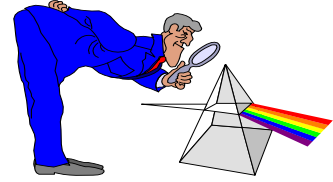
- Ziel: Überwachung der Ozonkonzentration und der das Ozon zerstörenden Gase zwischen 10 und 130 km
- launched 12. Sept. 1991 from Space Shuttle Discovery
- Orbit: 585km



2.1 Experimente an Bord von UARS

- Neun Instrumente zur Messung von Atmosphärentemperatur sowie der 16 wichtigsten Substanzen für die Atmosphärenchemie
- verschiedene Substanzen
⇒ verschiedene spektrale Bereiche



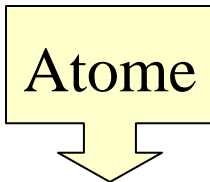


3. Umweltspektroskopie

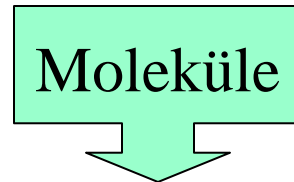
- Quantitative Analyse des Bodens, des Oberflächenwassers und der Atmosphäre
- Prinzip: Jedes Atom oder Molekül ist eindeutig durch seine Energiezustände charakterisiert



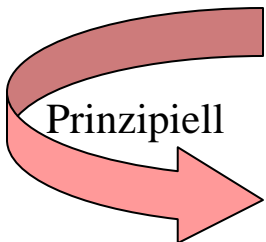
- Übergang = Emission oder Absorption



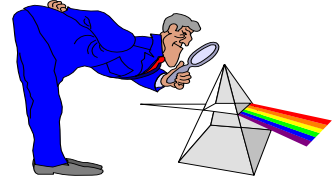
$$E = E_{el}$$



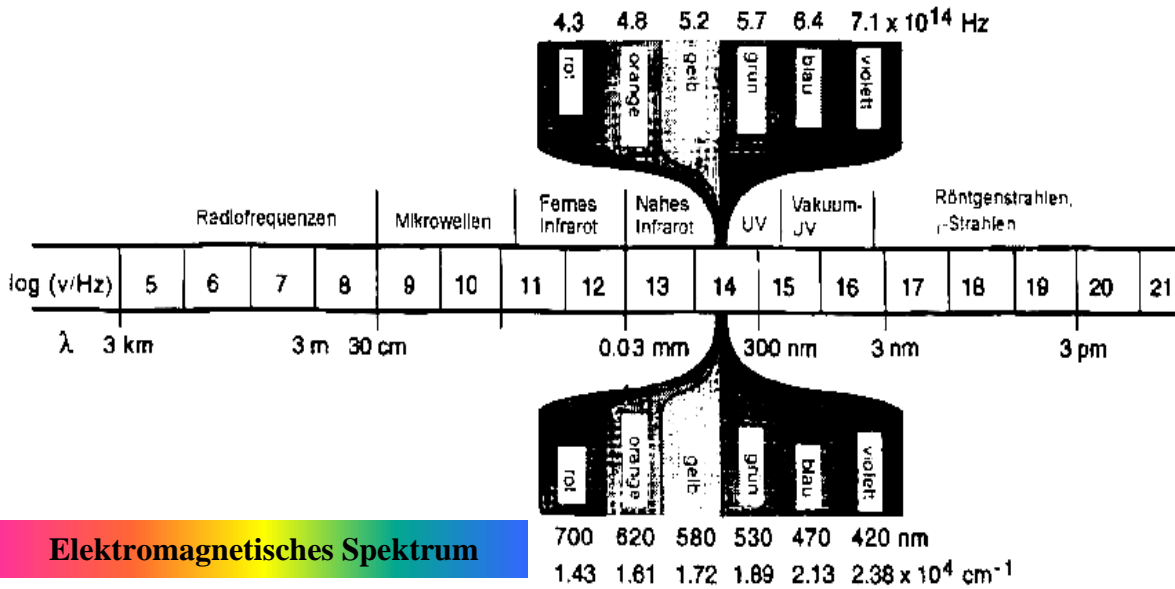
$$E = E_{EL} + E_{VIB} + E_{ROT}$$



$$E_{final} - E_{initial} = h\nu$$



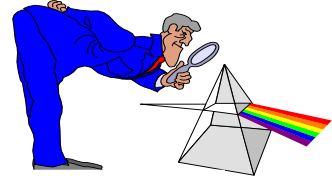
Beispiele für Spektroskopiemethoden



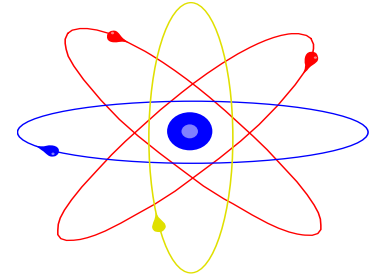
Elektromagnetisches Spektrum

Unterscheidung nach Energie der beteiligten Photonen

Name	Methode	Frequenz
NMR	Kernspinübergänge bei von außen angelegtem Magnetfeld	100 MHz
ESR	Elektronenspinübergänge	10 GHz
Rotationssp.	versch. Rotationszustände von Molekülen	Mikrowellen
Schwingungssp.	versch. Schwingungszustände von Molekülen	IR
Ramansp.	Streulicht geänderter Frequenz	IR
Optische Sp.	Anregung mit sichtbarem Licht	IR-UV
X-Ray Sp.	Elektron aus inneren Schalen entfernen	keV 10 ¹⁸ Hz



3.2 Atomspektren



- Zustände $2S+1 L_J$,
 $2S+1$ die Multiplizität und
 S die Spinquantenzahl,
 L die Bahndrehimpulsquantenzahl,
 J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

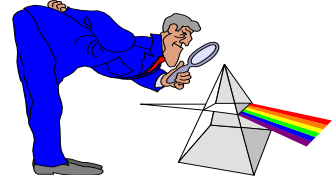
Übergangsregeln bei
Atomen mit einem Leuchtelektron

$$\Delta L = \Delta l = \pm 1$$
$$\Delta J = \Delta j = 0, \pm 1$$

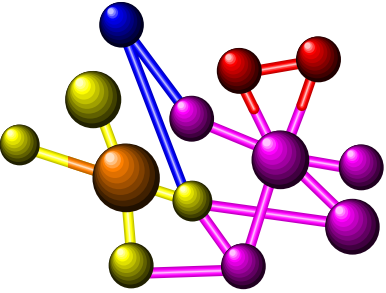
Übergangsregeln bei
Atomen mit mehreren Leuchtelektronen

$$\Delta S = 0$$
$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ mit } \Delta l = \pm 1$$
$$\Delta J = 0, \pm 1$$
$$J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ verboten}$$

Russel-Saunders oder LS-Kopplung



3.3 Molekülspektren



Mögliche Übergänge:

- Elektronische Übergänge
- Schwingungsübergänge
- Rotationsübergänge

3.3.1 Rotationsübergänge

Beispiel: Sphärischer Rotator

– 3 identische Trägheitsmomente ($I_x=I_y=I_z$)

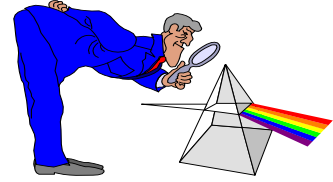
– Energie: $E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$; $J=1,2,\dots$ J : Rotations-Quantenzahl

– Abstand zweier benachbarter Rotationsniveaus:

$$E_j - E_{j-1} = 2hcBJ$$

$B = \hbar/(4\pi cI)$:= Rotationskonstante

➤ Beispiel: CH_4



3.3.2 Schwingungsübergänge

- Molekül erfährt Veränderung der Dipolstärke oder deren Richtung
- Berechne elektrische Energie als Funktion aller Kernkoordinaten
⇔ Potential für die Bewegung der Atomkerne

Betrachte zweiatomiges Molekül:

– molekulare potentielle Energie :

$$V = \frac{1}{2} K (R - R_e)^2$$

K : Kraftkonstante

R_e : atomarer Abstand im Gleichgewicht

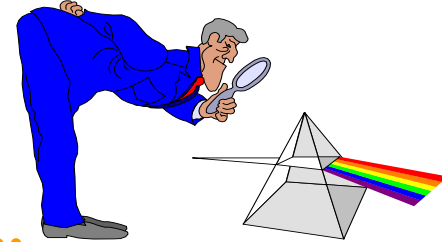
Löse Schrödingergleichung :

⇒ reduzierte Masse μ der beiden Atome bewegt sich harmonisch

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

v : Schwingungsquantenzahl= 1,2,...

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$



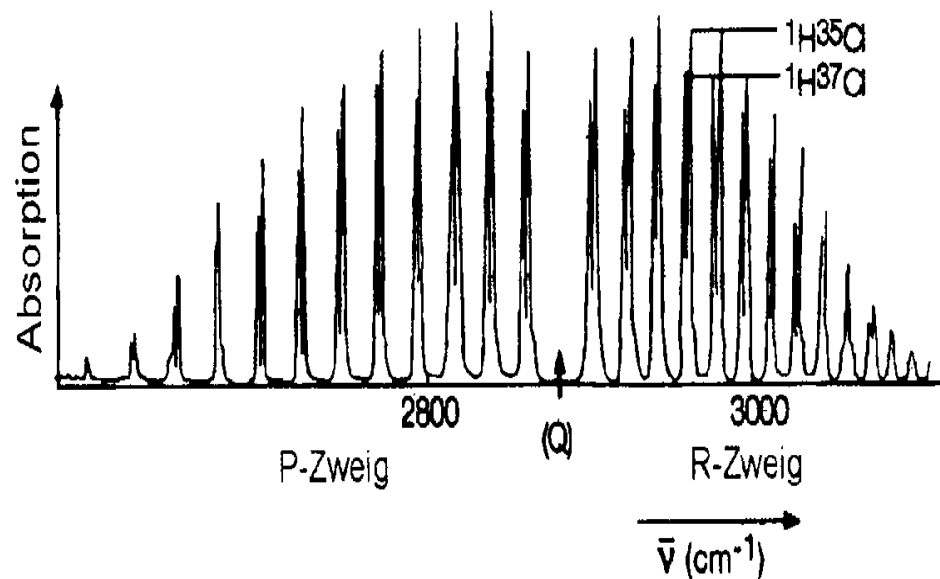
3.3.3 Schwingungs-Rotationsübergänge

- Rotation wird durch Molekülschwingung beeinflusst
- Drehimpulsquantenzahl J wechselt bei Schwingungsübergang um jeweils ± 1

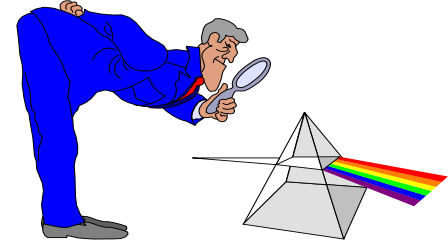


$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + hcBJ(J+1);$$

$$\Delta v = \pm 1; \Delta J = \pm 1$$



Hochauflösungs-Schwingungs-Rotationsspektrum von HCl



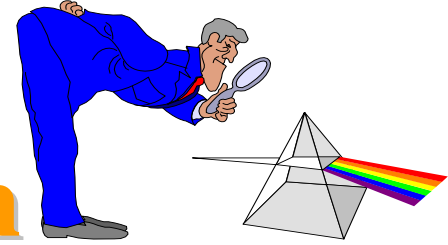
3.4 Streuung

- Wenn Frequenz des eingestrahnten Lichts keine Resonanz hervorrufen kann, wird der Lichtstrahl gestreut

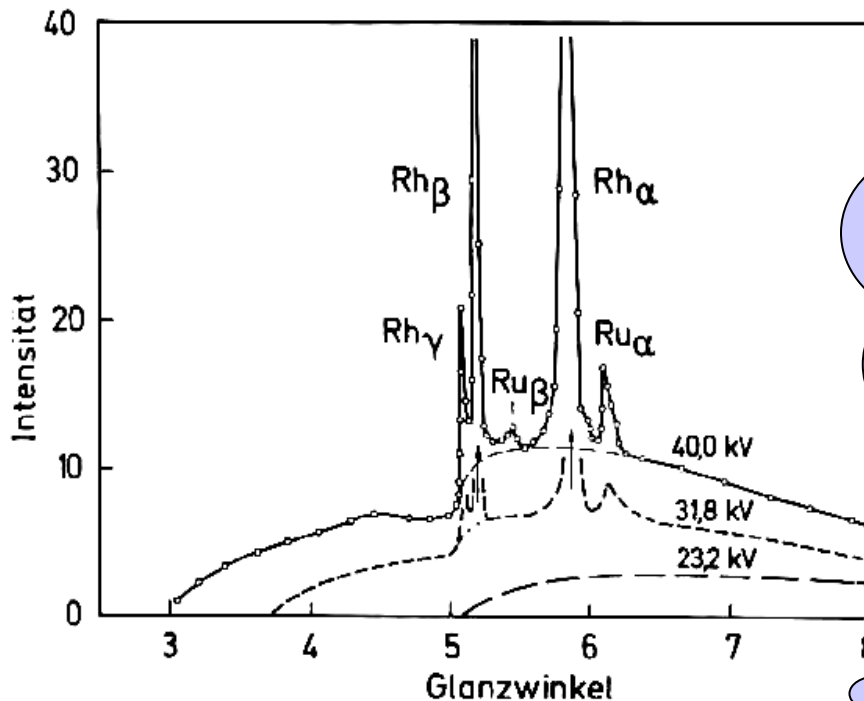
<i>Name</i>	<i>Rayleigh-Streuung</i>	<i>Mie-Streuung</i>	<i>Raman-Streuung</i>
Art	elastisch	elastisch	unelastisch
Abhängigkeit	ν^4	ν^2	$10^{-3...-6}$ schwächer als Rayleigh

Rayleigh geht in Mie über für $\lambda <$ Dimension des Streuteilchens

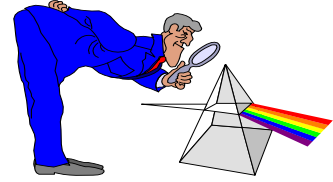
3.5 Spektroskopie der inneren Elektronen



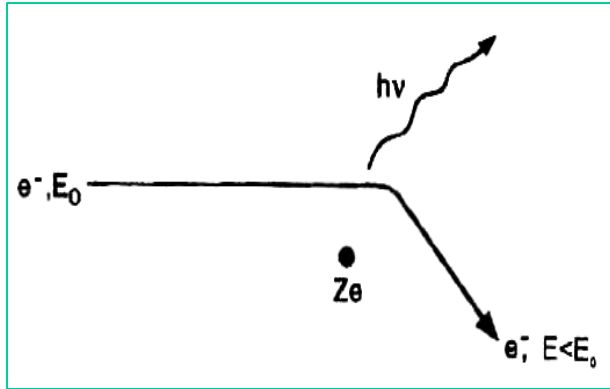
- Innere Elektronen sind stärker gebunden \Rightarrow für Übergänge werden Photonen höherer Energie benötigt



**Röntgenemissionsspektrum
mit
quasikontinuierlichem Anteil
und
charakteristischen Linien**

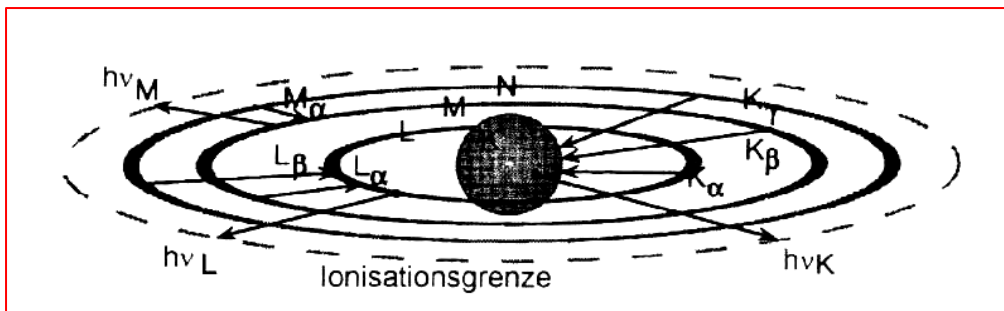
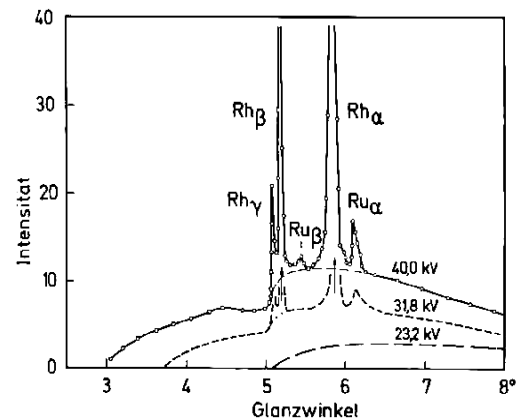


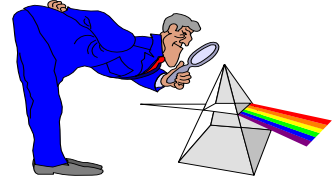
3.5.1 Röntgenemissionsspektroskopie



- Ablenkung und Abbremsung geladener Teilchen im elm. Feld der Kerne
- Elektron verliert bei jedem Abbremsvorgang Energie \Rightarrow Photon

- Eingeschossenes Teilchen kickt inneres Elektron heraus
- Loch wird aufgefüllt \Rightarrow charakteristisches Photon

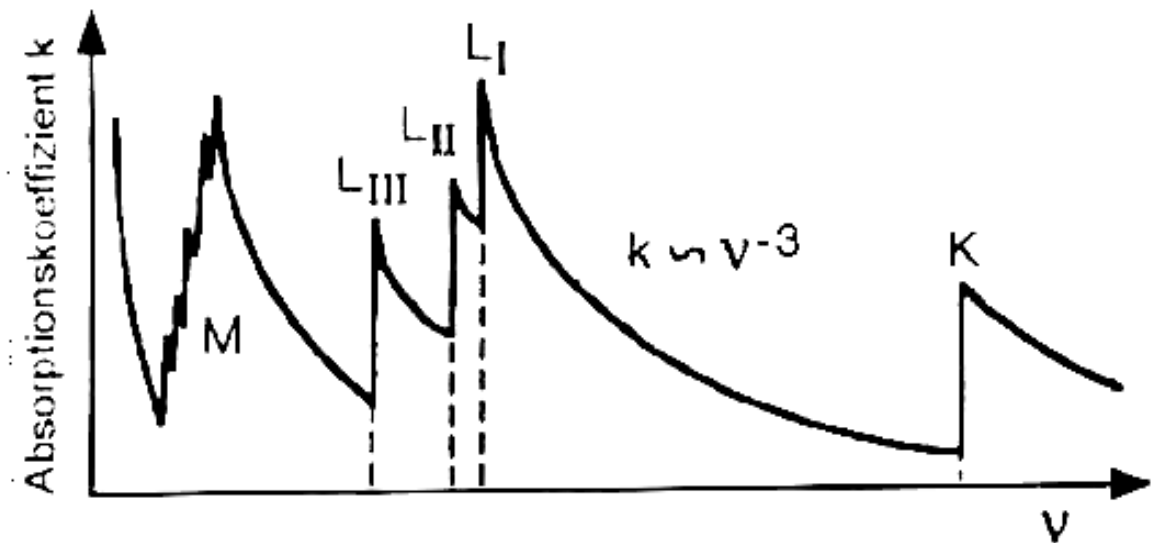




3.5.2

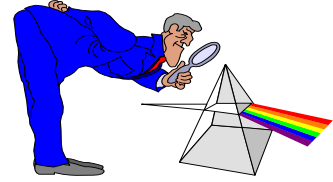
Röntgenabsorptionsspektroskopie

- Steil ansteigende Absorptionskanten
⇔ Grenze der jeweiligen Serie
- Abfall zu höheren Frequenzen
⇔ ν^3 -Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten

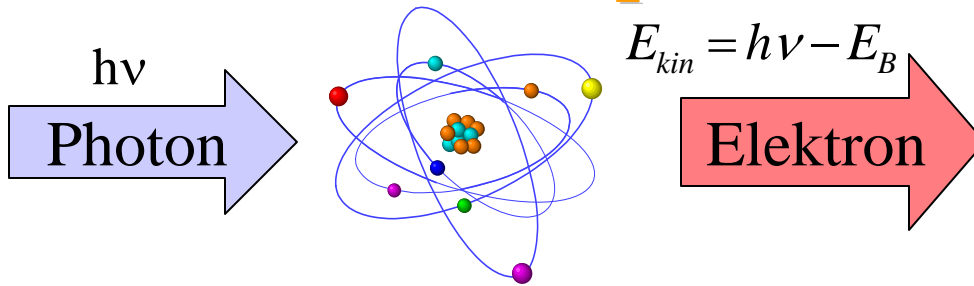


**Feinstruktur (hier nicht sichtbar)
entspricht chemischer Umgebung:
Streuung an Nachbaratomen**

3.5.3

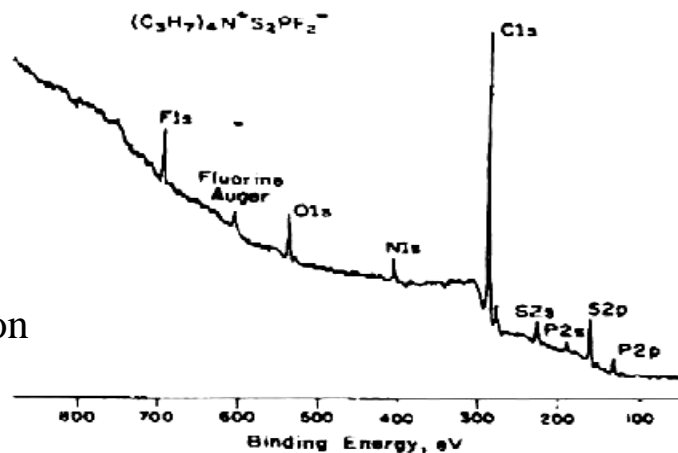


Photonenemissionsspektroskopie

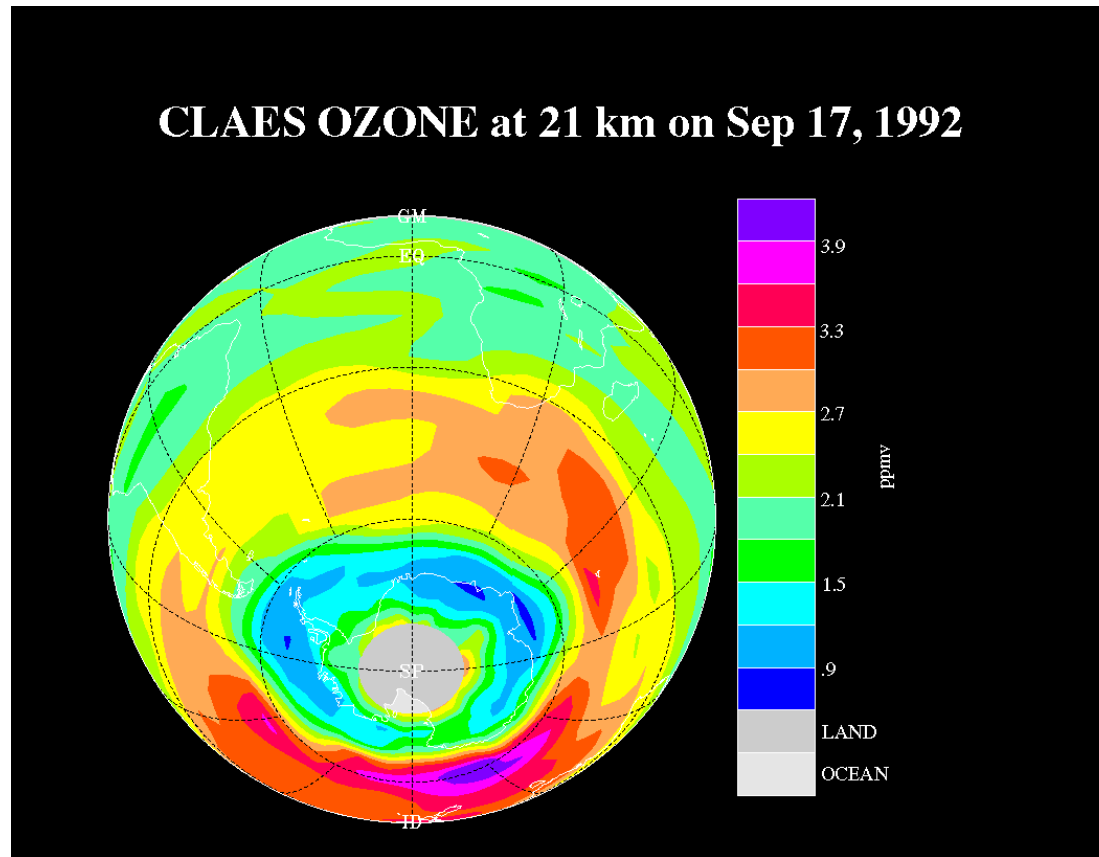
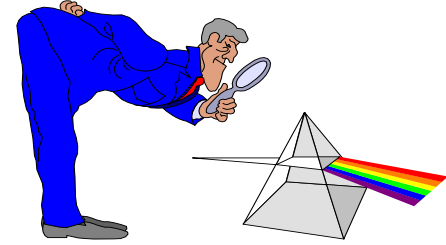


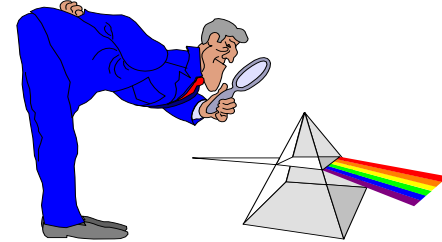
- Photon auf Material \Rightarrow Elektron entkommt
- messe E_{kin}
- via $E_{kin} = h\nu - E_B$ bestimme Bindungsenergie E_B
- außerdem Möglichkeit zur Messung der Energieniveaus - Grundlage für ESCA

Spektrum von Tetrapropylammoniumdifluorodithiophosphat zeigt die Möglichkeiten von ESCA



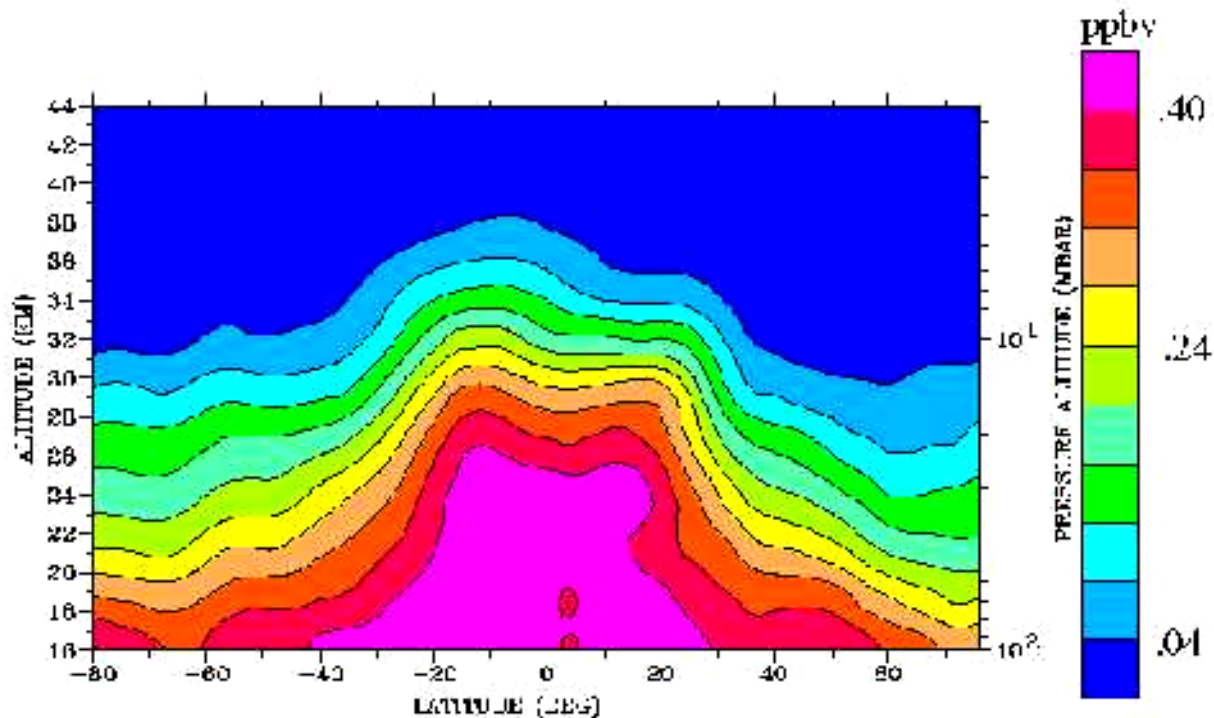
4.1 Umweltspektren

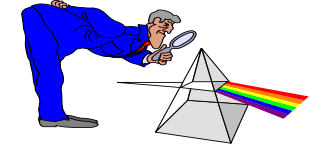




CLAES: Global Stratospheric CF_2Cl_2

Combined Mar-20/27-1992





CLAES O3 at 21 km: NH

