

Grundzüge der Physikalischen Chemie
Band IX

GRUNDZÜGE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE
in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von Prof. Dr. R. Haase, Aachen

Band IX

MOLEKÜLBAU UND SPEKTREN



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1983

MOLEKÜLBAU UND SPEKTREN

Von

Prof. Dr. Karl Hensen

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt

Mit 45 Abbildungen und 20 Tabellen



**DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1983**

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen/hrsg. von R. Haase. –
Darmstadt: Steinkopff
NE: Haase, Rolf [Hrsg.]
Bd. 9. – Hensen, Karl: Molekülbau und Spektren

Hensen, Karl:

Molekülbau und Spektren/von Karl Hensen. – Darmstadt: Steinkopff, 1983.
(Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen; Bd. 9)

ISBN-13: 978-3-7985-0607-7 e-ISBN-13: 978-3-642-72359-9

DOI: 10.1007/978-3-642-72359-9

Alle Rechte vorbehalten
(insbesondere des Nachdrucks und der Übersetzung)

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Xerographie, Mikrofilm, unter Verwendung elektronischer Systeme oder anderer Reproduktionsverfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. Bei Herstellung einzelner Vervielfältigungsstücke des Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist nach § 54, Abs. 2 URG eine Vergütung an den Verlag zu entrichten, über deren Höhe der Verlag Auskunft erteilt.

© 1983 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt

Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei · Hemsbach (Bergstraße)

Zur Konzeption des Gesamtwerkes

Der vorliegende Band ist einer der zehn Teilbände der Reihe „Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen“. Er ist, wie die anderen Bände auch, in sich abgeschlossen.

Das Sammelwerk will Studenten der Chemie, der Physik, der Verfahrenstechnik und verwandter Fachrichtungen die Kenntnis der gesamten Physikalischen Chemie oder auch einzelner Teilgebiete vermitteln. Die bisher erschienenen Bände haben sich bei Examensvorbereitungen bereits bewährt.

Der heutige Umfang der Physikalischen Chemie ließ es geboten erscheinen, die vorliegende Form der Einzeldarstellungen zu wählen. So war es möglich, für jedes Teilgebiet namhafte Sachkenner mit Unterrichtserfahrung zu gewinnen. Trotzdem wird durch sorgfältige Koordinierung der einzelnen Bände das Gesamtwerk ein einheitliches Lehrbuch der Physikalischen Chemie bilden.

Die Reihe gliedert sich in folgende Teilbände:

- I. Thermodynamik
- II. Statistische Thermodynamik
- III. Transportvorgänge
- IV. Reaktionskinetik
- V. Elektrochemie I: Thermodynamik elektrochemischer Systeme
- VI. Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme
- VII. Grenzflächenerscheinungen
- VIII. Hochpolymere
- IX. Molekülbau und Spektren
- X. Theorie der chemischen Bindung.

Herausgeber und Verlag

Vorwort

Der vorliegende Band „Molekülbau und Spektren“ wendet sich – wie alle Bücher dieser Reihe – an Chemie-Studenten höherer Semester.

Die Abgrenzung des behandelten Stoffes war bei dem vorgegebenen geringen Umfang des Bandes einerseits und der geradezu stürmischen Entwicklung dieses Gebietes andererseits besonders schwierig. So liegt das Hauptgewicht auf den theoretisch-physikalischen Grundlagen der verschiedenen Spektroskopien.

Es wurde Wert gelegt auf eine durchgängige Betrachtungsweise der verschiedenen spektroskopischen Bereiche und Methoden unter gemeinsamen Gesichtspunkten (Übergangsmoment, Gruppentheorie, Auswahlregeln), um auf diese Weise an einfachen Beispielen das Wesentliche aufzuzeigen. Der Leser soll erkennen, wie eine größere Anzahl von scheinbar zusammenhanglosen Gebieten zu einer Einheit mit tiefliegenden Prinzipien zusammenwächst, wenn man eine genügend hohe Abstraktionsebene wählt und dabei selbstverständlich auf die detaillierte Betrachtung oft zweifellos auch interessanter Teilaspekte verzichtet.

Dabei wird versucht, den mathematischen Aufwand so gering wie möglich zu halten, so daß er für einen interessierten Chemiker zu bewältigen ist.

Die Störungsrechnung für zeitabhängige Phänomene wird nur in einer sehr vereinfachten Form dargestellt. An einigen Stellen erscheinen Verweise auf den Band X dieser Reihe zweckmäßig. Trotzdem ist das vorliegende Buch auch allein verständlich; die Grundlagen der Quantenmechanik und der Gruppentheorie sollten bei der Lektüre aber nicht ganz unbekannt sein.

Keine Berücksichtigung fanden apparative oder technische Aspekte der Spektroskopie; auch die heute zweifellos wichtigen Fouriertransformverfahren konnten nicht behandelt werden.

Ein Kapitel über Molpolarisation und -refraktion wurde aufgenommen, weil diese Phänomene in keinem anderen Band dieser Reihe vorkommen.

Der im Titel vorkommende Begriff „Molekülbau“ könnte die Erwartung nahelegen, daß auch Beugungsmethoden Eingang gefunden hätten. Der Umfang des Bandes zwang aber dazu, hierauf gänzlich zu verzichten, wie denn überhaupt „Molekülbau“ hier nur so verstanden werden kann, daß sich bei den verschiedenen spektroskopischen Methoden erkennen läßt, welche diesbezüglichen Aussagen exemplarisch möglich sind. Da die Auswahl insgesamt also sicher sehr subjektiv ist, läßt es sich nicht vermeiden, daß der Leser Dinge vermißt, die er für besonders wichtig hält. Er sei schon jetzt meines Mitgefühls versichert.

Meinen Mitarbeitern danke ich für die zahlreichen Gespräche. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Diplomchemiker Jens Gaede für die kritische Durchsicht des Manuskripts und das Lesen der Korrektur. Frau G. Muth danke ich herzlich für das Schreiben des Manuskripts, und schließlich dem Verlag Dr. Dietrich Steinkopff für seine Geduld und die sorgfältige Gestaltung.

Inhalt

Vorwort	VII
I Grundlagen	1
I.1 Einleitung	1
I.1.1 Das Lambert-Beer-Gesetz	2
I.1.2 Gliederung der Spektralbereiche	3
I.2 Zeitabhängige Störung	5
I.3 Harmonische Störung, Übergangsmoment und Übergangswahrscheinlichkeit	10
I.4 Linienbreite	17
II Spektroskopische Methoden	20
II.1 Mößbauerspektroskopie	20
II.2 Röntgenspektroskopie	33
II.3 Atomspektren	36
II.3.1 Das Wasserstoffspektrum	36
II.3.2 Alkaliatomspektren	40
II.3.3 Mehrelektronenatomspektren	43
II.4 Separation von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden	58
II.5 Molekülspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich	70
II.5.1 Zweiatomige Moleküle	70
II.5.2 Elektronenspektroskopie mehratomiger Moleküle	77
II.5.3 Überlagerung von Spektren bei einfachen chemischen Reaktionen	87
II.6 Schwingungsspektren	88
II.6.1 Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator	107
II.6.2 Auswahlregeln auf gruppentheoretischer Grundlage	110
II.7 Rotationspektren	120
II.7.1 Rotations-schwingungsspektren	124
II.7.2 Rotationsstruktur bei Beteiligung der Elektronenzustände ..	126
II.8 Das Franck-Condon-Prinzip	127
II.9 Ramanspektroskopie	130
II.10 Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren	136
II.11 Photoelektronenspektroskopie	140
II.12 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	142
II.12.1 Diamagnetische Abschirmung	146
II.12.2 Übergänge zwischen Kernspinzuständen	147
II.12.3 Chemische Verschiebung	149
	IX

II.12.4	Spinkopplung	149
II.12.5	Relaxation	161
II.13	Elektronenspinresonanzspektroskopie	162
II.14	Polarisation und Refraktion	166
III	Literaturhinweise	172
	Stichwortverzeichnis	174