

13 Anhang

13.1 Die Spektren zweiatomiger Moleküle

Die Bezeichnung von Molekülbanden zweiatomiger Moleküle ist in der Literatur oft nicht einheitlich. Daher beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit der eindeutigen Bezeichnung der Übergänge, die zu den einzelnen Emissionslinien führen. Es wird ein Überblick über die Herleitung der Energiezustände in zweiatomigen Molekülen gegeben und anhand dieser Informationen die Termsymbolik der Übergänge spezifiziert. Auf diese Weise können nicht nur die Termsymbole zweifelsfrei interpretiert werden, sondern es wird auch ein Überblick gegeben, wie die Struktur der Molekülbanden erklärt werden kann.

Die folgende Zusammenfassung beruht auf einschlägigen Lehrbüchern der Spektroskopie^{[16][15]}, der theoretischen^{[3][4]} sowie anorganischen Chemie^{[30][18]} und der Physik^[36].

13.1.1 Die Elektronenkonfiguration

Molekülorbitale lassen sich z. B. durch die LCAO-Methode (LCAO = linear combination of atomic orbitals) näherungsweise berechnen. Abbildung 13.1-1 zeigt qualitativ das Ergebnis einer solchen Berechnung für das Fluormolekül.

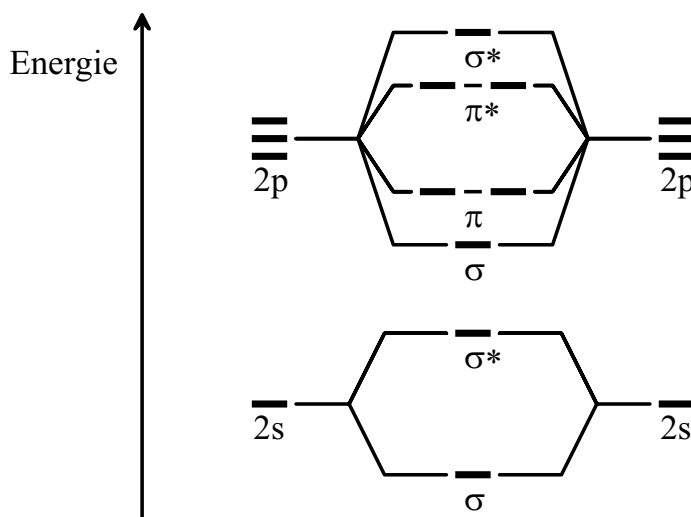


Abbildung 13.1-1: Energieniveauschema für die Valenzorbitale von F und die aus der LCAO-Rechnung resultierenden Molekülorbitale des F_2 -Moleküls^[30]

Man unterscheidet die Molekülorbitale nach der Komponente des Bahndrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse im Molekül. Beim Übergang von den Einzelatomen zum zweiatomigen Molekül wird die Entartung der Zustände mit gleichem Bahndrehimpulsbetrag

$$|\bar{\mathbf{P}}_l| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

mit

$$h = \text{Plancksches Wirkungsquantum und } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

aufgehoben. Dieser Betrag des Bahndrehimpulses, der durch die Quantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ bzw. in Termschreibweise $l = s, p, d, \dots$ beschrieben wird, ist zudem in zweiatomigen Molekülen nicht mehr scharf bestimmt, sondern streut um einen Erwartungswert. Man drückt diesen Sachverhalt aus, indem man sagt, dass l keine „gute“ Quantenzahl mehr ist. Wählt man die Kernverbindungsachse als z -Achse, so ist die Komponente des Bahndrehimpulses in dieser Raumrichtung

$$P_{l,z} = m_l \cdot \hbar \text{ mit } m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l$$

immer noch scharf. Die Magnetquantenzahl m_l bleibt also eine „gute“ Quantenzahl. Alle Zustände mit $m_l > 1$ sind im zweiatomigen Molekül zweifach entartet und besitzen die gleiche Energie und Symmetrie. Deshalb wird der Quantenzustand eines Molekülorbitals nicht durch $P_{l,z}$, sondern durch dessen Betrag beschrieben. Für diesen Zweck wird eine neue Quantenzahl λ eingeführt.

$$|P_{l,z}| = |m_l| \cdot \hbar = \lambda \cdot \hbar$$

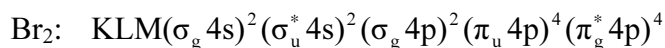
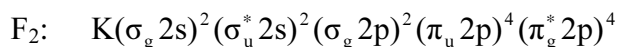
Für $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

schreibt man im Molekül $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

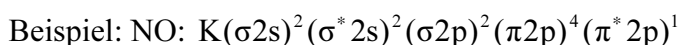
oder in Symbolschreibweise: $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

Um eine Elektronenkonfiguration in einem Molekül zu beschreiben, geht man folgendermaßen vor: Zuerst ermittelt man die Schalen, die nicht an der LCAO-Rechnung beteiligt sind. Beim Fluormolekül ist dies nur die K-Schale, beim Brommolekül wären es die K, L und M-Schale. Diese Termsymbole werden zuerst hingeschrieben. Anschließend werden die Molekülorbitale, nach steigender Energie sortiert, hintergestellt. Um zu kennzeichnen, welche Atomorbitale an der Linearkombination beteiligt waren, schreibt man deren Term-

symbole hinter das λ -Termsymbol und setzt dieses in Klammern. Mit wie vielen Elektronen die jeweiligen Orbitale besetzt sind, verrät die hochgestellte Ziffer hinter dem Orbitaltermsymbol. Für unsere Beispiele F_2 und Br_2 erhält man:



Mit einem „*“ werden die antibindenden Orbitale gekennzeichnet. Die Indizes g und u bezeichnen die gerade bzw. ungerade Symmetrie bezüglich einer Inversion. Da heteronukleare zweiatomige Moleküle kein Inversionszentrum besitzen, findet man bei solchen Molekülen keine g- und u-Indizes:^[16]



Wichtig ist, dass man sich über den Begriff **Elektronenkonfiguration** klar ist. Eine Elektronenkonfiguration beschreibt, wie die Elektronen in den verschiedenen Orbitalen verteilt sind. Solche Konfigurationen dürfen nicht mit den **Energiezuständen** des Moleküls verwechselt werden. Aufgrund von Wechselwirkungen der Bahndrehimpulse, des Spins und des elektrostatischen Feldes zwischen den beiden Atomkernen beinhaltet ein- und dieselbe Konfiguration oft mehrere Energiezustände.^[16] Man kann auch sagen, dass das Energieniveau der Elektronenkonfiguration aus den besagten Gründen einer Feinaufspaltung unterliegt.

13.1.2 Die Energiezustände

Für jede Elektronenkonfiguration existieren ein oder mehrere Elektronenzustände, die durch den Bahndrehimpuls und den Spin jedes einzelnen Elektrons bedingt sind. Diese Drehimpulse koppeln miteinander. Die Kopplung basiert zum einen auf Coulomb-Wechselwirkungen und zum anderen auf der Wechselwirkungen der durch die Bewegung von elektrischer Ladung auftretenden magnetischen Momente. Dominiert die Coulomb-Wechselwirkung gegenüber der Wechselwirkung der magnetischen Momente, so können die Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls am besten analog zu Russel-Saunders-Kopplung genähert werden.^[16] Wie bei der Russel-Saunders-Kopplung ist eine solche Näherung nur dann sinnvoll, wenn die Atomkerne der betrachteten Systeme eine geringe Kernladungszahl besitzen. Dies ist bei allen der in dieser Dissertation untersuchten zweiatomigen Systeme der Fall. Man spricht unter diesen Voraussetzungen vom Hundschen Kopplungsfall (a) oder (b).¹

¹ Für zweiatomige Moleküle, die aus Atomen mit hoher Kernladungszahl bestehen, gilt der Hundsche Kopplungsfall (c). Da keine solche Moleküle im Verlauf dieser Dissertation untersucht worden sind, wird auf die Beschreibung dieses Kopplungsfalls verzichtet.

Bei zweiatomigen Systemen deren Atomkerne eine geringe Kernladungszahl besitzen ist die Spin-Bahnkopplung der einzelnen Elektronen schwach ausgeprägt. Aus diesem Grund kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass die Bahndrehimpulse aller Elektronen in dem System zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{P}_L koppeln. Analog dazu addieren sich die Spins der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtspin \vec{P}_S .¹ Zwischen \vec{P}_L und \vec{P}_S besteht auf Grund der Wechselwirkung der durch die Drehimpulse induzierten magnetischen Momente eine schwach ausgeprägte Kopplung. Die bereits erwähnte Dominanz der Coulomb-Wechselwirkungen basiert auf dem starken axialsymmetrischen elektrischen Feld zwischen den beiden Atomkernen. Dieses Feld führt dazu, dass eine Elektronenbewegung, die einen Bahndrehimpuls verursacht, nur noch um die Kernverbindungsachse möglich ist. Veranschaulicht man diesen Sachverhalt durch ein klassisches Vektormodell mit der Kernverbindungsachse als z-Achse, so präzediert \vec{P}_L mit einer hohen Frequenz um die Kernverbindungsachse, sobald \vec{P}_L größer Null bzw. existent ist (siehe Abbildung 13.1-2). Die Präzessionsbewegung führt dazu, dass der Gesamtbahndrehimpuls nicht mehr scharf ist, sondern um einen Erwartungswert streut.² Nur die z-Komponente von \vec{P}_L ist wohldefiniert. Zusätzlich sind Energiezustände mit verschiedenen Bahndrehimpulsen in z-Richtung nicht mehr entartet, sondern besitzen unterschiedliche Energie. Hierbei ist es allerdings gleichgültig, welche Richtung die z-Komponente von \vec{P}_L einnimmt. Daher ergeben sich zwei entartete Zustände, sobald \vec{P}_L und somit dessen z-Komponente größer Null ist.

Die magnetischen Momente, welche durch \vec{P}_L und \vec{P}_S verursacht werden führen zu einer Kopplung der beiden Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls, sofern sie größer Null und somit vorhanden sind. Durch diese Kopplung wird die z-Komponente des Gesamtspins ebenfalls entlang der z-Achse ausgerichtet. In diesem Fall spricht man vom Hundschen Kopplungsfall (a). Ist der Gesamtbahndrehimpuls Null, so existiert kein magnetisches Moment, welches den Gesamtspin an die Kernverbindungsachse koppelt. Diese Situation wird als Hundscher Kopplungsfall (b) bezeichnet.

¹ Man beachte die Groß und Kleinschreibung: L bzw. S sind die Gesamtbahndrehimpuls- bzw. Gesamtspinquantenzahl. Im Gegensatz dazu sind l bzw. s Bahndrehimpuls- bzw. Spinquantenzahl eines einzelnen Elektrons. Dementsprechend sollten die Einzeldrehimpulse \vec{P}_l bzw. \vec{P}_s nicht mit den Gesamtdrehimpulsen \vec{P}_L bzw. \vec{P}_S verwechselt werden.

² Da bereits der Bahndrehimpuls des einzelnen Elektrons nicht mehr scharf ist (siehe vorheriger Abschnitt), ist zu erwarten, dass auch der Gesamtbahndrehimpuls aller Elektronen nicht scharf ist.

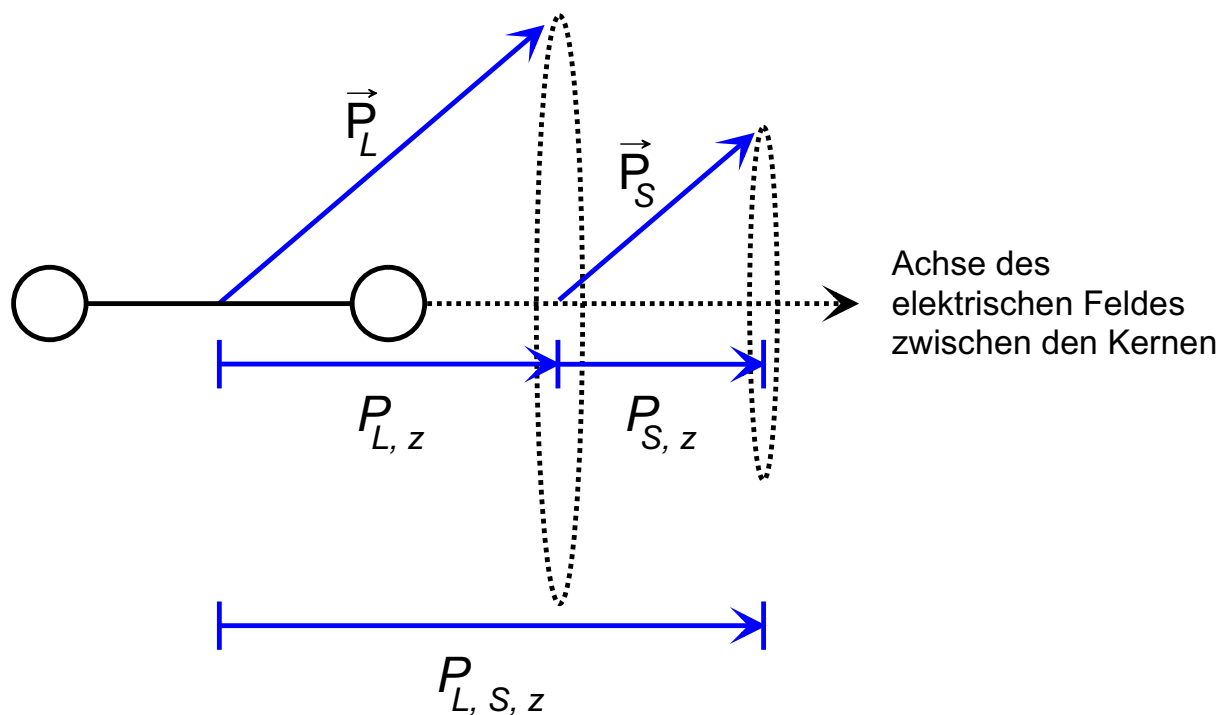


Abbildung 13.1-2: Die „Präzession“ des Bahnmomentes um die Kern-Kern-Verbindungsachse eines zweiatomigen Moleküls^[16]

Es ist also sinnvoll, jeden Energiezustand mit **einem totalen Bahndrehimpuls** in z-Richtung zu charakterisieren. Man nennt die z-Komponente des Bahndrehimpulses auch den **achsialen Anteil des Bahndrehimpulses** und bezeichnet dessen Betrag in den Einheiten \hbar als **Λ** .

$$P_{L,z} = \hbar\Lambda \text{ mit } \Lambda = \left| \sum_i m_{l,i} \right| \quad (13.1-4)$$

i = Laufvariable über alle Elektronen des Systems.

L = Gesamtspinquantenzahl.

Jeder Zustand mit $\Lambda > 0$ ist zweifach entartet, weil ein von Null verschiedener Betrag einer z-Komponente eines Bahndrehimpulses zwei verschiedene Richtungen haben kann. Ist $\Lambda = 0$, so existiert nur ein Energiezustand. Die durch die Quantenzahl Λ definierten Zustände werden mit großen griechischen Buchstaben bezeichnet:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ wird zu} \quad (13.1-5)$$

$$\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$$

Wie bereits erwähnt koppeln bei Gültigkeit des Hundschen Kopplungfall (a) oder (b) auch die Einzelspins der Elektronen zu einem Gesamtspin. Da hat das elektrostatische Feld der beiden Atomkerne keinen Einfluss auf den Gesamtspin der Elektronen hat, kann der

Gesamtelektronenspins genau so wie bei den Atomen aus der Vektorsumme der Einzelspins ermittelt werden. Wir erhalten dann einen totalen Spin von:

$$\begin{aligned} |\vec{\mathbf{P}}_S| &= \hbar \cdot \sqrt{S \cdot (S+1)}, \\ S &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \end{aligned} \quad (13.1-6)$$

Für die Komponente in z-Richtung gilt dann:

$$P_{S,z} = \hbar \cdot M_S \text{ mit } M_S = S, S-1, \dots, -S+1, -S, \quad (13.1-7)$$

wobei M_S sich aus der Vektoraddition der z-Komponenten der Einzelspins ergibt:

$$\begin{aligned} M_S &= \sum_i s_i \\ \text{mit} & \\ s_i &= \text{Spinquantenzahl des } i\text{-ten Elektrons } (+\frac{1}{2} \text{ oder } -\frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (13.1-8)$$

Meistens wird M_S als Σ bezeichnet, um die Schreibweise bezüglich des Bahndrehimpulses zu vereinheitlichen:

$$P_{S,z} = \hbar \cdot \Sigma \quad (13.1-9)$$

mit

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S \quad (13.1-10)$$

sowie

$$\Sigma = \sum_i s_i. \quad (13.1-11)$$

Es existieren also $2S+1$ Möglichkeiten, wie groß für einen bestimmten Gesamts spin die z-Komponente sein kann. Gilt der Hundsche Kopplungsfall (b) bzw. gilt $\Lambda > 0$ so koppelt, wie bereits erwähnt, der Gesamts pin an den Gesamtbahndrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls. Dessen Komponente in Richtung der z-Achse beträgt:

$$\begin{aligned} P_{L,S,z} &= \hbar \cdot \Omega \\ \text{mit} & \\ \Omega &= \Lambda + \Sigma \end{aligned} \quad (13.1-12)$$

Dies hat zur Folge, dass die Entartung der $2S+1$ möglichen Zustände bezüglich der z-Komponente des Gesamtspins auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben ist. Es kommt zu einer Aufspaltung ΔE der Energieniveaus mit dem gleichen L -Wert und um:

$$\Delta E = A \cdot L \cdot \Sigma$$

mit

$$A = \text{Kopplungskonstante der Spin - Bahn - Wechselwirkung.}$$
(13.1-13)

Ein Energiezustand einer Elektronenkonfiguration wird nach folgendem Schema klassifiziert:

$${}^{2S+1}A_{L+\Sigma}$$
(13.1-14)

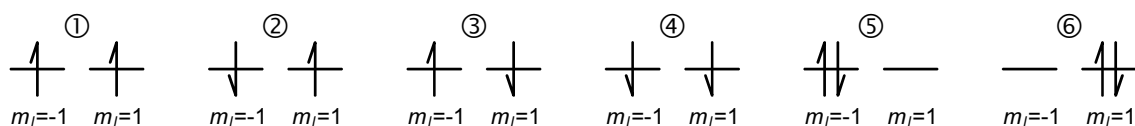
Eine solche Beschreibung macht Sinn, symbolisiert L doch das durch die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse der Elektronen eingenommene Energieniveau und $L+\Sigma$ die durch die Spin-Bahnkopplung verursachte Feinaufspaltung. $2S+1$, die Spinmultiplizität, sagt aus, wie oft ein durch $L > 0$ klassifiziertes Energieniveau aufgespalten ist. Für jeden durch S repräsentierten Gesamtspin gibt es $2S+1$ Ausrichtungsmöglichkeiten, wodurch sich $2S+1$ mögliche Σ -Werte ergeben.

13.1.3 Die Ermittlung der Energiezustände einer Elektronenkonfiguration

Um die Energie einer Elektronenkonfiguration zu ermitteln, geht man folgendermaßen vor: ^[18]

1. Zuerst schreibt man alle Spinzustände auf:

Beispiel: Die energetisch niedrigste Elektronenkonfiguration von molekularem Sauerstoff, O_2 , beinhaltet folgende Möglichkeiten, die Elektronenspins anzuordnen:



Hier sind nur die Besetzungsmöglichkeiten des π^* -Orbitals aufgeführt. Die restlichen vollständig besetzten Energieniveaus brauchen nicht beachtet zu werden, da sich hier sämtliche Drehimpulse zu Null addieren.

2. Da sich die einzelnen m_l -Werte vektoriell zu Λ addieren lassen (Gleichung (13.1-4)), ist es möglich, für alle Spinzustände Λ zu ermitteln. Für die Zustände ①-④ ist $\Lambda = 0$. Es handelt sich also um Σ -Zustände. Die Zustände ⑤ und ⑥ sind hingegen Δ -Zustände, da hier $\Lambda = 2$ ist.
3. Will man die Spinmultiplizitäten eines Λ -Zustandes herausfinden, so ermittelt man für jeden Zustand Σ nach Gleichung (13.1-11). Der höchste Σ -Wert repräsentiert gleichzeitig S (Gleichung (13.1-10)). Im Falle des Σ -Zustandes von molekularem Sauerstoff gilt: $\Sigma_{\text{maximal}} = 1$ für Zustand ①, weshalb $S = 1$ ist. Nach Gleichung (13.1-10) existieren $2S+1$ Zustände mit $\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S$. Wir ordnen nun dem S -Zustand willkürlich alle Zustände mit $\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S$ zu. Im Falle des Sauerstoffes sind dies ① ($\Sigma = 1$), ② ($\Sigma = 0$) und ④ ($\Sigma = -1$). Existieren noch Zustände, die nicht zugeordnet sind, so fängt man wieder von vorne bei der Ermittlung des höchsten Σ -Wertes an. Beim Beispiel O_2 ist nur noch ein Zustand mit $\Sigma_{\text{maximal}} = 0$ zuzuordnen, nämlich ③.
4. Die beiden Δ -Zustände beinhalten jeweils nur einen Zustand mit $\Sigma_{\text{maximal}} = 0 = S$. Sie sind energetisch ununterscheidbar.

Jetzt ist es möglich, jede Anordnung der Elektronen im Sauerstoffmolekül einem energetischen Term zuzuordnen. Die Ergebnisse der Zuordnung finden sich in Tabelle 13.1-1.

Tabelle 13.1-1: Die Terme der energetisch niedrigsten Konfiguration des Sauerstoffmoleküls

Λ	S	Σ	Termsymbol nach Gleichung (13.1-14)	Spinzustand
0	0	0	$^1\Sigma_0$	③
	1	1	$^3\Sigma_1$	①
		0	$^3\Sigma_0$	②
		-1	$^3\Sigma_{-1}$	④
2	0	0	$^1\Delta_2$	⑤, ⑥

Als Ergebnis kann man für den molekularen Sauerstoff folgendes festhalten:

1. Wir haben zwei Energiezustände mit $\Lambda = 0$ und $\Lambda = 2$.
2. Der Zustand mit $\Lambda = 0$ spaltet in zwei weitere Zustände mit $S = 0$ und $S = 1$ auf.
3. Der Zustand mit $S = 1$ würde in drei weitere Energiezustände aufspalten, wenn $\Lambda \neq 0$ wäre. Da aber kein Bahndrehimpuls vorhanden ist, an dem der Spin koppeln könnte (siehe vorheriger Abschnitt), sind diese drei Zustände energiegleich.

Nach der 1. und 2. Hundschen Regel kann der Grundzustand bestimmt werden:

- 1. Hundsche Regel:** Der Term mit der höchsten Spinmultiplizität ist der energieniedrigste.
- 2. Hundsche Regel:** Bei gleicher Spinmultiplizität ist der Term mit dem höchsten Λ -Wert am stabilsten.

Der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls ist demnach der dreifach entartete ${}^3\Sigma$ -Zustand.

Anzumerken bleibt noch, dass man die Zuordnung von Zustand ② zu ${}^3\Sigma_0$ und Zustand ③ zu ${}^1\Sigma_0$ auch umgekehrt hätte vornehmen können. Diese Spinzustände sind nicht eindeutig zugeordnet. Die Ursache für diese Ungereimtheit ist, dass das Pauli-Verbot - kein Orbital darf mit zwei Elektronen gleichen Spins besetzt werden - bei der Besetzung der einzelnen Molekülorbitale beachtet worden ist, das Pauli-Prinzip allerdings auf die Gesamtwellenfunktion angewandt werden müsste. Der hier gezeigte Ansatz betrachtet alle Orbitale unabhängig voneinander. Quantenmechanisch entspricht dies dem Produktansatz, bei dem das Gesamtelektronensystem des Moleküls als Produkt der einzelnen Wellenfunktion jedes Elektrons betrachtet wird. Eine solche Gesamtwellenfunktion verletzt aber das Pauli-Prinzip.

13.1.4 Die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion

Wie später näher erläutert wird, ist die Frage, ob ein elektronischer Übergang von einem Energiezustand in den anderen überhaupt stattfinden kann, auch eine Frage der Symmetrie der Wellenfunktionen der beiden Energiezustände.

Der einfachste Ansatz, das Gesamtelektronensystem eines Moleküls zu beschreiben, ist der Produktansatz. Hierbei ordnet man jedes Elektron der entsprechenden Orbitalfunktion zu und multipliziert alle Orbitalfunktionen zu der Gesamtwellenfunktion, deren Erwartungswert die Energie des Zustandes repräsentiert. Dieses Verfahren vernachlässigt sämtliche Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. So lassen sich weder die aus der Wechselwirkung des Gesamtbahndrehimpulses mit dem elektrischen Feld entlang der Kernverbindungsachse resultierenden Energiezustände unterscheiden, noch die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Feinaufspaltungen verifizieren. Aus der so ermittelten Gesamtwellenfunktion lässt sich aber für homonukleare zweiatomige Moleküle leicht die Parität bestimmen. Die Parität wird mit g und u bezeichnet. g besagt, dass sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei einer Inversion nicht verändert, währenddessen sie bei der Parität u ihr Vorzeichen wechselt.

Man geht so vor, dass zuerst die Paritäten der Orbitale jedes einzelnen Elektrons bestimmt werden. Die Parität der Gesamtwellenfunktion kann dann leicht aus den Einzelparitäten ermittelt werden, denn es gilt:

$$\begin{aligned} g \times g &= g \\ g \times u &= u \\ u \times u &= g \end{aligned} \tag{13.1-15}$$

wobei g eine gerade und u eine ungerade Funktion repräsentiert.

Die Orbitalfunktionen der Elektronen homonuklearer zweiatomiger Moleküle sind entweder gerade oder ungerade. Alle gepaarten Elektronen repräsentieren ein Produkt aus zwei geraden oder zwei ungeraden Funktionen. Dieses ist wieder eine gerade Funktion. Multipliziert man irgendeine Funktion mit einer geraden Funktion, so ändert sich deren Parität nicht. Demnach kann man für die Paritätsbestimmung den Teil des Produktansatzes vernachlässigen, der nur die Orbitale gepaarter Elektronen enthält. Für die Gesamtwellenfunktion der Σ -Zustände der Sauerstoffgrundkonfiguration ist also nur das Produkt aus den beiden antibindenden π -Orbitalen interessant. Repräsentiert man diese Funktionen durch ihre Termsymbole, so erhält man:

$$\pi_g \times \pi_g \tag{13.1-16}$$

Beide Σ -Zustände des Sauerstoffes sind also gerade. Das Termsymbol dieser Zustände erhält den entsprechenden Index und man erhält:

$${}^1\Sigma_g \text{ und } {}^3\Sigma_g.$$

Bei dem Δ -Zustand des Sauerstoffs sind alle Elektronen gepaart, so dass auch hier eine gerade Parität resultiert. Man erhält:

$${}^1\Delta_g.$$

Für Σ -Zustände homo- und heteronuklearer zweiatomiger Moleküle ist ein weiteres Symmetriekriterium von Bedeutung. Dieses ordnet jedem Zustand, dessen Gesamtwellenfunktion sich bezüglich einer Spiegelung in einer Spiegelebene, welche die Kernverbindungsachse enthält, nicht verändert, (+)-Symmetrie zu. Kommt es bei dieser Symmetrieoperation zu einer Vorzeichenumkehr der Gesamtwellenfunktion, so spricht man von (-)-Symmetrie.

Um diese Symmetriebetrachtungen an der Gesamtwellenfunktion überhaupt vornehmen zu können, ist es unbedingt erforderlich, dass das Pauli-Prinzip strikt beachtet wird.

Das Pauli-Prinzip fordert:

Die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus identischen Fermionen (= Teilchen mit halbzahligem Spin) muss bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch sein.^[4]

Die Gesamtwellenfunktion kann in erster Näherung als Produkt der einzelnen Orbital- und Spinfunktionen angesehen werden. Es ist möglich, sie in einen Orbital- und in einen Spinanteil zu faktorisieren, vorausgesetzt, dass die Spin-Bahn-Kopplung recht gering ist. Dies ist bei Molekülen mit kleinen Atomkernen der Fall.

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_O \cdot \Psi_S \\ \text{mit} \\ \Psi &= \text{Gesamtwellenfunktion,} \\ \Psi_O &= \text{Orbitalanteil; hier das Produkt der beiden } \pi \text{- Molekülorbitale und} \\ \Psi_S &= \text{Spinanteil.}\end{aligned}\tag{13.1-17}$$

Den Spinanteil erhalten wir, indem wir zunächst die Elektronen mit „1“ und „2“ bezeichnen und in Betracht ziehen, dass jedes Elektron α - oder β -Spin annehmen kann. Es gibt dann vier mögliche Kombinationen:

$$\Psi_S = \alpha(1)\beta(2) \text{ oder } \Psi_S = \beta(1)\alpha(2) \text{ oder } \Psi_S = \beta(1)\beta(2) \text{ oder } \Psi_S = \alpha(1)\alpha(2)!\tag{13.1-18}$$

Elektronen haben einen halbzahligem Spin und sind somit Fermionen. Damit das Produkt aus Orbital- und Spinfunktion nach dem Vertauschen der Elektronen antisymmetrisch sein kann, muss der Spinanteil entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Elektronenvertauschung sein. Dies ist aber bei den beiden zuerst genannten Spinwellenfunktionen nicht der Fall. Das Produkt aus Spin- und Orbitalfunktion ist dann zwangsweise weder symmetrisch noch antisymmetrisch bezüglich der Elektronenvertauschung. Die Verletzung des Pauli-Prinzips ist unausweichlich. Ein besserer Ansatz ist die Linearkombination dieser beiden Spinfunktionen. Man erhält dann folgenden Satz an Spinfunktionen:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \text{ oder} \\ \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \text{ oder} \\ \Psi_S &= \beta(1)\beta(2) \text{ oder} \\ \Psi_S &= \alpha(1)\alpha(2).\end{aligned}\tag{13.1-19}$$

Jetzt sind alle Spinfunktionen gegenüber der Vertauschung symmetrisch oder antisymmetrisch. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist eine Normierungskonstante.

Die Betrachtung des Orbitalanteils ist nur für ein konkretes Beispiel sinnvoll, da dessen Symmetrie von der Symmetrie der einzelnen Orbitale abhängt, die in den Produktansatz mit

einfließen. Für die nun folgende Symmetriebetrachtung ist das π^2 -System gewählt worden, welches im vorigen Abschnitt bereits am Beispiel des molekularen Sauerstoffs behandelt worden ist. Der Orbitalanteil der Wellenfunktion Ψ kann als Produkt der beiden π -Orbitalfunktionen π_+ und π_- aufgefasst werden. Die Indizes „+“ und „-“ repräsentieren die beiden unterschiedlichen Richtungen der z-Komponente des Bahndrehimpulses der Elektronen in diesen Orbitalen.

$$\Psi_0 = \pi_+(1) \cdot \pi_-(2) \text{ oder } \Psi_0 = \pi_+(2) \cdot \pi_-(1) \quad (13.1-20)$$

Auch hier muss die Forderung der Antisymmetrie oder Symmetrie gegenüber einer Elektronenvertauschung gestellt werden. Beide Funktionen erfüllen diese Voraussetzung nicht, wohl aber deren Linearkombinationen:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) + \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \text{ oder } \Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) - \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \quad (13.1-21)$$

Erstere ist symmetrisch und die zweite antisymmetrisch. Multipliziert man nun eine symmetrische Orbital- mit einer antisymmetrischen Spinfunktion oder eine antisymmetrische Orbital- mit einer symmetrischen Spinfunktion, so ist das Ergebnis antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Elektronen. Man erhält Gesamtwellenfunktionen, die das Pauli-Prinzip erfüllen:

Orbitalfunktion symmetrisch, Spinfunktion antisymmetrisch:

$$\Psi_{\text{Singulett}} = \frac{1}{2} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) + \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (13.1-22)$$

Orbitalfunktion antisymmetrisch, Spinfunktion symmetrisch:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{Triplet}} &= \frac{1}{2} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) - \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \Psi_{\text{Triplet}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) - \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \cdot \beta(1)\beta(2) \\ \Psi_{\text{Triplet}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_+(1) \cdot \pi_-(2) - \pi_+(2) \cdot \pi_-(1)] \cdot \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned} \quad (13.1-23)$$

Entscheidend für die Energie der Gesamtwellenfunktion ist der Orbitalanteil. Daher hat die Funktion (13.1-22) einen anderen Energieerwartungswert als die Funktionen in (13.1-23). Man unterscheidet einen Singulett-Zustand und einen dreifach entarteten Triplet-Zustand. Bei dem ersteren muss es sich demnach um den $^1\Sigma$ -Zustand des Sauerstoffes handeln, bei dem zweiten um den $^3\Sigma$ -Zustand.

Erst diese nach dem Pauli-Prinzip gültigen Wellenfunktionen können auf Symmetrieeigenschaften untersucht werden. Um die Veränderung der Gesamtwellenfunktion durch eine Spiegelung in einer beliebigen Spiegelebene, welche die Kernverbindungsachse enthält, bestimmen zu können, betrachtet man die Wirkung dieser Symmetrieeoperation auf die einzelnen Orbitalfunktionen, aus denen sich die Gesamtwellenfunktion zusammensetzt. Wie

Abbildung 13.1-3 zeigt, kehrt sich durch die Spiegelung die Richtung der z-Komponente des Bahndrehimpulses für jedes Orbital um:

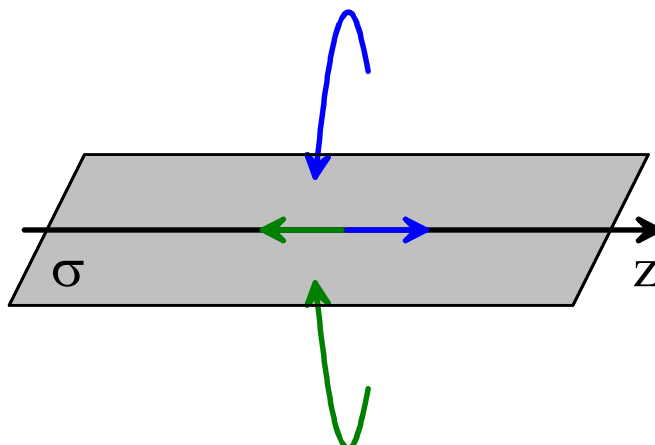


Abbildung 13.1-3: Die Auswirkung einer Spiegelung in einer Spiegelebene, die die z-Achse enthält, auf die z-Komponente des Bahndrehimpulses

Für den Orbitalanteil der Wellenfunktionen bedeutet dies:

$$\begin{aligned}\Psi_{0, \text{Singulett, gespiegelt}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\pi_{-}(1) \cdot \pi_{+}(2) + \pi_{-}(2) \cdot \pi_{+}(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\pi_{+}(1) \cdot \pi_{-}(2) + \pi_{+}(2) \cdot \pi_{-}(1)] = \Psi_{0, \text{Singulett}}\end{aligned}\quad (13.1-24)$$

$$\begin{aligned}\Psi_{0, \text{Triplet, gespiegelt}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_{+}(1) \cdot \pi_{-}(2) - \pi_{+}(2) \cdot \pi_{-}(1)] \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\pi_{-}(1) \cdot \pi_{+}(2) - \pi_{-}(2) \cdot \pi_{+}(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = -\Psi_{0, \text{Triplet}}\end{aligned}\quad (13.1-25)$$

Der Spinanteil der Wellenfunktionen ist hier vernachlässigt worden, da er durch die Spiegelung nicht beeinflusst wird. Demnach ist der ${}^1\Sigma_g$ -Zustand ein „+“-Zustand und der ${}^3\Sigma_g$ -Zustand ein „-“-Zustand. Man schreibt folgende Termsymbole:

$${}^1\Sigma_g^+ \text{ bzw. } {}^3\Sigma_g^-.$$

13.1.5 Elektrische Dipolübergänge

In der Spektroskopie werden elektrische Dipolübergänge betrachtet. Solche Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen in Atomen und Molekülen werden durch die Wechselwirkung der elektrischen Komponente eines elektromagnetischen Feldes mit einer dipolaren Ladungsverteilung im System ausgelöst.

Ein elektrischer Dipolübergang liegt z. B. vor, wenn ein polares Molekül mit einem oszillierenden elektrischen Feld wechselwirkt. Durch diese Wechselwirkung wird die Rotationsgeschwindigkeit des Moleküls erhöht, wodurch ein Übergang in ein höher gelegenes

Rotationsniveau stattfindet. Umgekehrt kann ein solcher rotierender elektrischer Dipol eine elektromagnetische Welle erzeugen. Da eine elektromagnetische Welle Energie mit sich führt, wird das Molekül in einem Zustand niedrigerer Rotationsenergie zurückgelassen. Dieser Sachverhalt entspricht dem Prinzip des Hertzschen Dipols^[21], wobei die klassische Elektrodynamik die Quantelung der Rotationsübergänge nicht erklären kann. Abbildung 13.1-4 verdeutlicht den Sachverhalt. Das polare Molekül, angedeutet durch den schwarzen Kasten, kann entweder als Sender oder als Empfänger einer elektromagnetischen Welle dienen. Der elektrische Feldvektor der ausgesandten bzw. empfangenen Welle ist durch die Sinuskurve angedeutet.

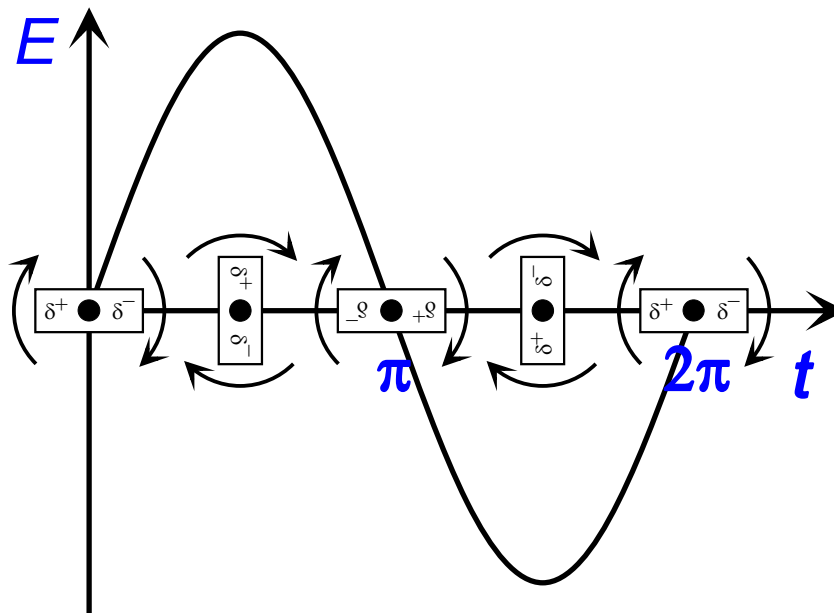


Abbildung 13.1-4: Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feldvektor einer elektromagnetischen Welle, dessen Betrag durch E repräsentiert ist, und einem polaren Molekül ($t = \text{Zeit}$)

Etwas abstrakter betrachtet: Lässt sich eine Dipoländerung in einem Molekül, welche durch einen quantenmechanischen Übergang ausgelöst wird, als Teil des elektrischen Feldvektors einer elektromagnetischen Welle betrachten, so kann dieser Übergang durch elektromagnetische Wellen induziert werden oder auch als Sender solcher Wellen dienen.

Um entscheiden zu können, ob ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus mit elektromagnetischer Strahlung verbunden ist oder nicht, muss festgestellt werden, ob dabei ein temporärer Dipol erzeugt wird. Ein temporärer Dipol ist ein Dipol, der durch die Änderung der Elektronenverteilung während des Übergangs entsteht, jedoch weder vor noch nach dem Übergang existiert.

Ein solcher temporärer Dipol wird quantenmechanisch über das Übergangsdipolmoment μ_a entlang einer beliebigen Achse $a = x, y$ oder z charakterisiert:

$$\mu_a = -e \cdot \int_{\text{Raum}} \psi_E^* \cdot a \cdot \psi_A \cdot d\tau$$

mit

ψ_A = Wellenfunktion des Ausgangszustandes, (13.1-26)

ψ_E = Wellenfunktion des Endzustandes,

a = Raumkoordinate der gewählten Achse a (x, y oder z -Achse) und

e = Eulersche Zahl.

Anschaulich betrachtet bedeutet dies, dass das Produkt beider Wellenfunktionen, sowohl der des Ausgangszustandes A als auch des Endzustandes E, mit der jeweiligen Achse über den Raum summiert nicht für alle Achsen null werden darf. Nur dann kann ein Dipolübergang stattfinden.

Als Beispiel kann man den $2s \rightarrow 1s$ -Übergang mit dem $2p \rightarrow 1s$ -Übergang vergleichen:

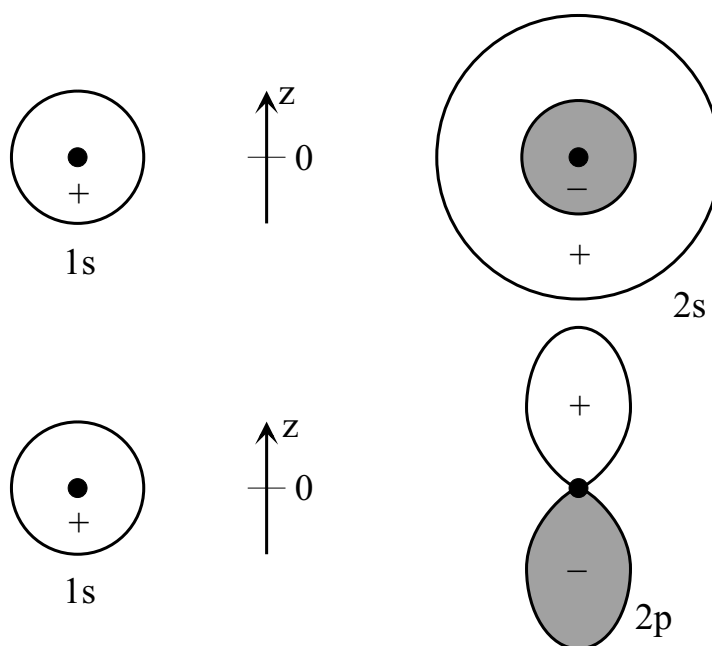


Abbildung 13.1-5: Vergleich zwischen einem $2s$ - $1s$ - und einem $2p$ - $1s$ -Übergang^[3]

Beim Übergang von einem kugelsymmetrischen $1s$ -Orbital in ein kugelsymmetrisches $2s$ -Orbital findet man kein Übergangsmoment bezüglich der z -Achse. Analog dazu ist das besagte Übergangsmoment auch bezüglich der beiden anderen Koordinatenachsen null. Daraus folgt, dass dieser Übergang nicht nach einem elektrischen Dipolmechanismus erfolgen kann. Beim Übergang von s -Orbital in ein p -Orbital entsteht hingegen entlang der z -Achse ein temporäres Übergangsmoment, welches von Null verschieden ist. Ein solcher Übergang ist nach dem elektrischen Dipolmechanismus erlaubt.

13.1.6 Auswahlregeln

Die nach den elektrischen Dipolmechanismen erlaubten und somit wahrscheinlichen Übergänge werden oft über sogenannte Auswahlregeln beschrieben. Für zweiatomige Moleküle lauten diese: ^[16]

$$1. \Delta A = 0, \pm 1. \quad (13.1-27)$$

$$2. \Delta S = 0, \text{ falls die Atome eine geringe Kernladungszahl besitzen.} \quad (13.1-28)$$

$$3. \Delta \Sigma = 0; \Delta \Omega = 0, \pm 1 \text{ für Übergänge zwischen Multiplett-Komponenten.} \quad (13.1-29)$$

$$4. + \leftrightarrow -, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \text{ für } (\Sigma\text{-}\Sigma)\text{-Übergänge.} \quad (13.1-30)$$

$$5. g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u \quad (13.1-31)$$

Für den Hundschen Kopplungsfall (c) gelten etwas andere Auswahlregeln.

13.1.7 Die Vibrationsstruktur

Für den Grundzustand und jeden elektronisch angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls gibt es eine Potentialkurve, die das elektrische Potential beschreibt, welches zwischen den Atomen in Abhängigkeit vom Kernabstand herrscht. Als Beispiel werden in Abbildung 13.1-6 die Potentialkurven mehrerer elektronisch angeregter Zustände sowie die des elektronischen Grundzustandes des kurzlebigen C_2 -Moleküls gezeigt. Um Zustände mit gleichem Termsymbol, die aber aus unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen herrühren, unterscheiden zu können, stellt man vor das Termsymbol einen Buchstaben. X bezeichnet den Grundzustand. Allen anderen Zuständen mit gleicher Multiplizität wie der Grundzustand wird nach steigender Energie ein großer Buchstabe zugeordnet. Kleine Buchstaben sind dann hinzugezogen worden, wenn die Multiplizität von der des Grundzustandes abweicht. Auch hier erfolgt die Bezeichnung alphabetisch mit steigender Energie. Bisweilen ist der Fall eingetreten, dass nach Abschluss der Benennung der Terme weitere entdeckt worden sind. Diese sind dann nach dem gleichen Verfahren benannt worden. Um sie von den schon bekannten Termen zu unterscheiden, ist dem Buchstaben ein „‘“ nachgestellt worden. Statt A, B, C... heißen diese Terme A', B', C', ... bzw. statt a, b, c, ... a', b', c', ^[24]

Für die Bezeichnung eines elektronischen Übergangs gilt die Konvention, dass der energetisch niedrigere Zustand immer zuerst aufgeschrieben wird. ^[24] Die Richtung des Überganges kann durch einen Pfeil angedeutet werden. Beispielsweise bezeichnet man beim C_2 -Molekül den Übergang zwischen $d^3\Pi_g$ und $a^3\Pi_u$ als $d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$ -Übergang bzw. als $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ -Übergang im Falle der Emission.

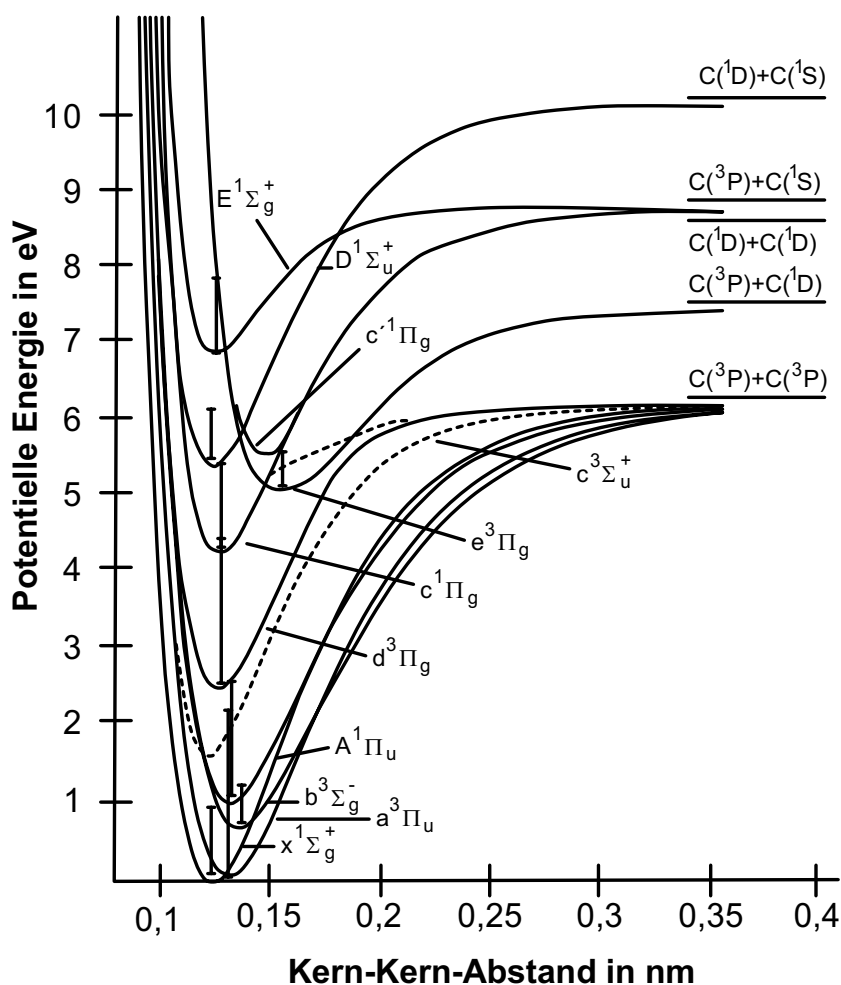


Abbildung 13.1-6: Potentialkurven für den Grundzustand und einige angeregte Zustände des C_2 -Moleküls ^[16]

Einem Molekül ist es nicht nur im elektronischen Grundzustand möglich zu rotieren und zu schwingen, sondern auch in einem beliebigen angeregten Zustand. Die elektronische Gesamttermenergie E_g eines Moleküls kann als die Summe aus der elektronischen Termenergie E_e des elektronischen Energiezustandes und den Termenergien der Vibration und Rotation, E_S und E_R , betrachtet werden:

$$E_g = E_e + E_S + E_R \quad (13.1-32)$$

Die Termenergie der Vibration lautet:

$$E_S = \hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + \nu\right) - \frac{(\hbar\omega)^2}{4 \cdot E_D} \cdot \left(\frac{1}{2} + \nu\right)^2 \quad (13.1-33)$$

ν = 1, 2, 3, ... = Schwingungsquantenzahl

ω = Eigenfrequenz der Schwingung.

E_D = Dissoziationsenergie der Bindung.

$\hbar\omega(\frac{1}{2}+\nu)$ repräsentiert die Energie einer harmonischen Schwingung, die bei einer parabelförmigen Potentialkurve auftritt. $-(\hbar\omega)^2 \cdot (\frac{1}{2}+\nu)^2$ korrigiert die Abweichung der Potentialkurve von der Parabel.

Elektronische Übergänge werden fast immer auch von Schwingungsübergängen begleitet. Man nennt solche Übergänge dann vibronische Übergänge. Die Vibrationsniveaus werden mit den Quantenzahlen ν für den oberen und ν' für den unteren Zustand unterschieden.

Es existieren zwei Arten von vibronischen Übergängen (Abbildung 13.1-7). Eine **Progression** liegt dann vor, wenn eine Serie von vibronischen Übergängen den unteren oder oberen Zustand gemeinsam haben. Bei **Sequenzen** ändert sich während des Übergangs das Schwingungsniveau um einen konstanten Wert. Progressionsbanden liegen im allgemeinen weiter auseinander - ca. $\hbar\omega'$ bei der Absorption und bei der Emission $\hbar\omega''$ - als die der Sequenzen, deren Bandenabstände für Absorption und Emission bei etwa $\hbar\omega' - \hbar\omega''$ liegen.

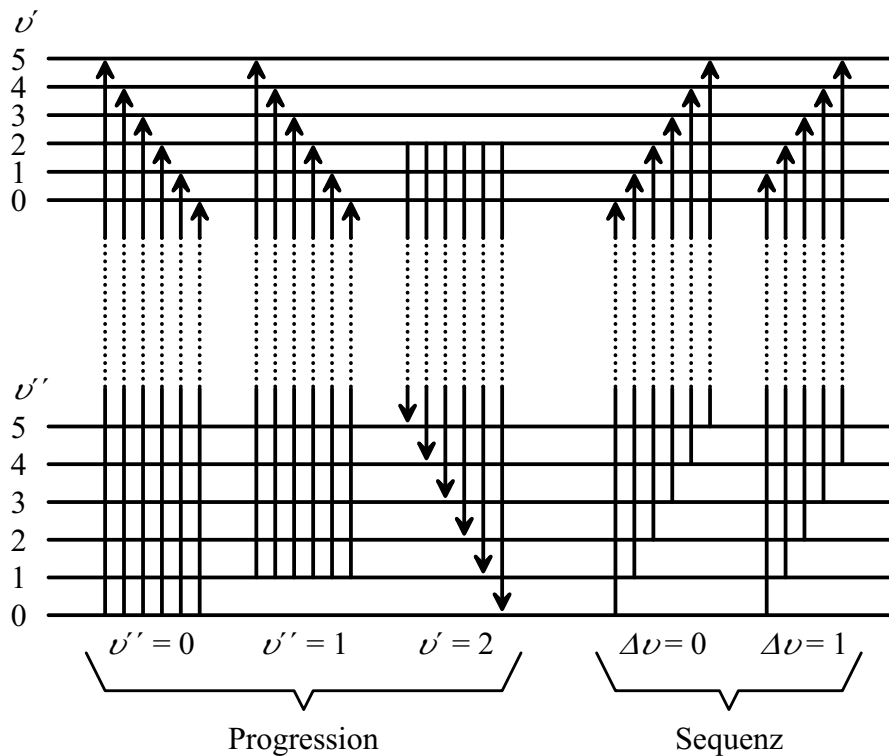


Abbildung 13.1-7: Schwingungsprogressionen und -sequenzen eines elektronischen Übergangs in einem zweiatomigen Molekül^[16]

Die Intensität eines vibronischen Überganges hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit und der Besetzung der Schwingungsniveaus, aus denen die Übergänge erfolgen, ab. Die Besetzung der Schwingungsniveaus folgt zumindest bei sehr niedrigem Druck annähernd der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_{v'}}{N_{v''}} = \frac{1}{e^{\frac{(E_{S(v')} - E_{S(v'')})hc}{kT}}}$$

mit

$N_{v'}$ = Anzahl an Molekülen, die sich im mit v' charakterisierten Schwingungszustand befinden, (13.1-34)

$N_{v''}$ = Anzahl an Molekülen, die sich im mit v'' charakterisierten Schwingungszustand befinden,

k = Boltzmann - Konstante,

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und

T = Temperatur.

Demnach hängt die Intensität der Banden sehr stark von der Temperatur des umgebenden Mediums ab.

Das zweite Kriterium für die Intensität von vibronischen Übergängen ist die Übergangswahrscheinlichkeit. Diese kann nicht über strikte Auswahlregeln bestimmt werden. Man kann sich aber das Franck-Condon-Prinzip zu Nutze machen. Dieses besagt:

Die Lage und Geschwindigkeit der Atomkerne ändert sich bei einem vibronischen Übergang nur geringfügig.

Abbildung 13.1-8 erläutert die Konsequenzen: Die blauen Graphen repräsentieren die vibronische Wellenfunktion. Ihr Quadrat ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, die Kerne in einem bestimmten Abstand zu finden. Übergänge erfolgen demnach am ehesten zwischen zwei Punkten auf den Potentialkurven, bei denen die Amplitude der Schwingungswellenfunktion möglichst hoch ist. Da nach dem Franck-Condon-Prinzip sich die Kernabstände kaum ändern, endet eine vibronische Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand mit höchster Wahrscheinlichkeit in dem mit „*“ gekennzeichneten Schwingungsniveau.

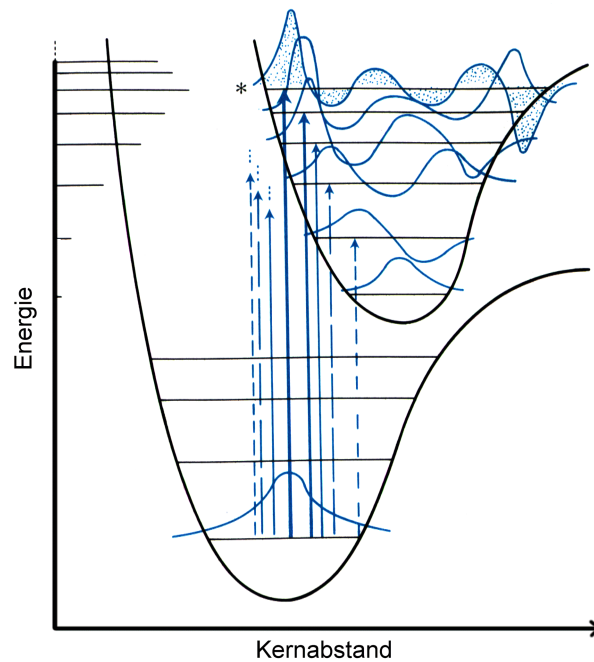


Abbildung 13.1-8: Die Auswirkung des Franck-Condon-Prinzips auf die Übergangswahrscheinlichkeit vibronischer Zustände^[3]

Weil sich die Potentialkurven der verschiedenen Zustände eines Moleküls in ihrer Form und in der Lage des Minimums, welches den Gleichgewichtsabstand repräsentiert, auf charakteristische Weise unterscheiden, besitzen die Molekülbanden der einzelnen elektronischen Übergänge eine kaum verwechselbare Feinstruktur. Diese Feinstruktur sollte man aber wegen der Gültigkeit der Boltzmann-Verteilung nur bei sehr ähnlichen Anregungsbedingungen als sicheres Erkennungsmerkmal ansehen. Wenn sich die Temperatur ändert, ändern sich auch die Besetzungszahlen der Energieniveaus. Bei Emissionsspektren finden mit steigendem Druck vermehrt strahlungslose Übergänge aufgrund von Stößen statt. Beide Effekte beeinflussen natürlich ebenfalls die Intensität der einzelnen Banden. Auch die Kinetik bei der Anregung kann eine Rolle spielen, denn die Boltzmann-Verteilung gilt nur für einen Gleichgewichtszustand exakt.

13.1.8 Die Rotationsfeinstruktur

Der Drehimpuls eines linearen rotierenden Systems ist gequantelt:

$$|\vec{\mathbf{P}}|^2 = J \cdot (J + 1) \cdot \hbar^2$$

$$\vec{\mathbf{P}} = \text{Drehimpulsvektor.} \quad (13.1-35)$$

$$J = \text{Rotationsquantenzahl} = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$|\vec{\mathbf{P}}|^2$ stellt den quadrierten Betrag (d. h. die quadrierte Länge des Drehimpulsvektors) des Drehimpulses dar. Außerdem ist nur noch die Komponente in eine Raumrichtung, idealerweise wählt man die Kernverbindungsachse z , scharf bestimmbar. J repräsentiert den Gesamtdrehimpuls des Moleküls ohne den des Kernspins, aber inklusive der Drehimpulse der Elektronen.

$$P_z = \hbar \cdot M_J$$

M_J ist eine Quantenzahl, die die Werte $-J, -J+1, -J+2, \dots, 0, J-2, J-1, J$ annehmen kann.

(13.1-36)

Aus dem Drehimpuls eines solchen Systems lässt sich die Energie des Rotors herleiten, denn es gilt:

$$E_R = \frac{|\vec{\mathbf{P}}|^2}{2I} = \frac{1}{2I} \cdot \hbar^2 \cdot J \cdot (J+1) \quad (13.1-37)$$

$$I = \text{Massenträgheitsmoment} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 = m_r \cdot r^2.$$

r = Abstand der beiden Atomkerne des linearen Moleküls.

(13.1-38)

m_1, m_2 = Massen der beiden Atomkerne 1 und 2.

m_r = reduzierte Masse.

Für $\frac{1}{2I} \cdot \hbar^2$ schreibt man üblicherweise hcB . B ist die Rotationskonstante des Moleküls in

Wellenzahlen:

$$E_R = hcB \cdot J \cdot (J+1).$$

mit

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

B = Rotationskonstante in Wellenzahlen; diese ist proportional zum Kehrwert des Massenträgheitsmomentes des Moleküls.

(13.1-39)

J = Rotationsquantenzahl = 0, 1, 2, 3, ...

Dieser Zustand ist $(2J+1)$ -fach entartet. Man hat $2J+1$ Möglichkeiten, die Komponente des Drehimpulses bezüglich einer vorgegebenen Raumrichtung auszurichten. Diese wird, wie bereits erwähnt, durch die Quantenzahl M_J beschrieben.

In einem rotierenden zweiatomigen Molekül wirken auf die Atome Zentrifugalkräfte, die die Bindung dehnen und somit das Trägheitsmoment vergrößern. Daher sind die Abstände der Energieniveaus kleiner als in Gleichung (13.1-39) angegeben. In der Praxis berücksichtigt man diesen Effekt, indem man von der Energie einen Betrag abzieht:

$$E_R = hcB \cdot J \cdot (J+1) - hcD \cdot [J \cdot (J+1)]^2 \quad (13.1-40)$$

D ist die sogenannte **Zentrifugalkonstante**. Sie ist um so größer, je schwächer und somit leichter dehnbar die Bindung ist. Sowohl B als auch D sind abhängig vom elektronischen Zustand sowie vom Schwingungszustand, bzw. beide Größen korrelieren sowohl mit der Festigkeit der Bindung als auch mit dem Kernabstand.

13.1.8.1 Übergänge zwischen zwei $^1\Sigma$ -Zuständen

Beim Übergang zwischen zwei $^1\Sigma$ -Zuständen ist der von dem Elektronensystem verursachte Gesamtdrehimpuls Null. J beinhaltet also nur den Drehimpuls der Rotation. Es gilt folgende Rotationsauswahlregel:

$$\Delta J = +1 \vee \Delta J = -1 \quad (13.1-41)$$

Abbildung 13.1-9 erläutert die Struktur der zu erwartenden Feinaufspaltung bezüglich eines $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_u^-$ -Systems. Man unterscheidet einen P- und einen R-Zweig. Der P-Zweig besteht aus Signalen, die von Übergängen mit $\Delta J = -1$ herrühren und der R-Zweig aus Signalen, deren Ursprung Übergänge mit $\Delta J = 1$ ist. In Abbildung 13.1-9 ist ersichtlich, dass beim R-Zweig mit steigendem Rotationsniveau J'' die Energie des Übergangs zunimmt, um ab einem bestimmten Zeitpunkt wieder abzunehmen. Dieser Sachverhalt führt dazu, dass mit zunehmenden J'' die Wellenlänge λ der Absorptions- bzw. Emissionsbanden abnimmt, um anschließend wieder zuzunehmen. Ein solcher Umkehrpunkt wird als Bandenkopf, in diesem Fall als R-Kopf bezeichnet.

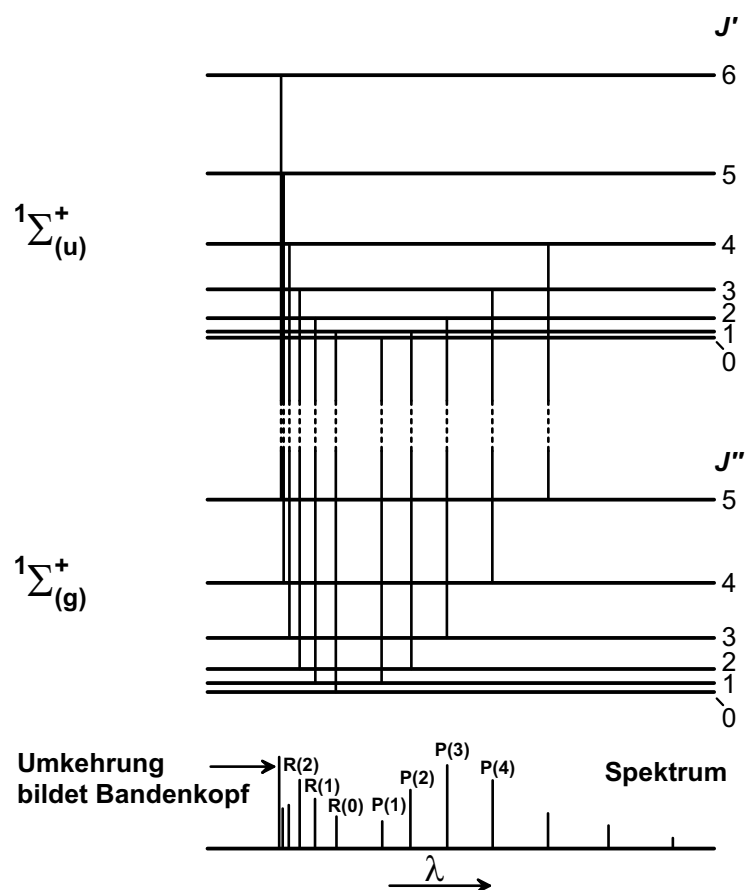


Abbildung 13.1-9: Rotationsfeinstruktur eines ${}^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$ -Überganges ^[16]

13.1.8.2 Der Übergang zwischen einem ${}^1\Pi$ - und einem ${}^1\Sigma$ -Zustand

Im Unterschied zum ${}^1\Sigma$ -Zustand liegt bei einem ${}^1\Pi$ -Zustand bereits ein aus der Elektronenbewegung resultierender Drehimpuls vor. Für einen solchen Fall kann J nicht Null werden, sondern es gilt:

$$J \geq 1 \quad (13.1-42)$$

Bei einem Π -Zustand kann J also nur die Werte $J = 1, 2, 3, \dots$ annehmen.

Es wurde schon gesagt (Abschnitt 13.1.2), dass alle Zustände mit $\Lambda > 0$ zweifach entartet sind. Diese Zustände können durch die Rotationsbewegung des gesamten Moleküls weiter aufspalten, da die Elektronenbewegung mit der Molekülbewegung koppelt. Die besagte Aufspaltung ΔE_Λ wird mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit, also mit zunehmendem J , größer:

$$\Delta E_\Lambda = h \cdot c \cdot q \cdot J \cdot (J + 1) \quad (13.1-43)$$

$q = \text{Konstante.}$

Dieser Effekt wird Λ -Verdopplung genannt. Die zu den beiden durch die Λ -Verdopplung entstandenen Energieniveaus gehörenden Gesamtwellenfunktionen unterscheiden sich in ihrer Symmetrie bezüglich der Spiegelung in einer beliebigen Spiegelebene, die die Kernverbindungachse enthält. Sie werden daher mit „+“ und „-“ bezeichnet. Für elektrische Dipolübergänge gilt die Auswahlregel:

$$+ \leftrightarrow -, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \quad (13.1-44)$$

Aufgrund der Kopplung der Elektronenbewegung mit der Molekülbewegung sind bei einem ${}^1\Pi$ - ${}^1\Sigma$ -Übergang auch elektrische Dipolübergänge mit $\Delta J = 0$ erlaubt, so dass hier die Rotationsauswahlregel

$$\Delta J = +1 \vee \Delta J = -1 \vee \Delta J = 0 \quad (13.1-45)$$

lautet. Die aus $\Delta J = 0$ resultierende Bandenstruktur wird als Q-Zweig bezeichnet. Abbildung 13.1-10 zeigt die Konsequenzen für die Feinaufspaltung des Spektrums, wobei die Λ -Verdopplung übertrieben groß dargestellt ist.

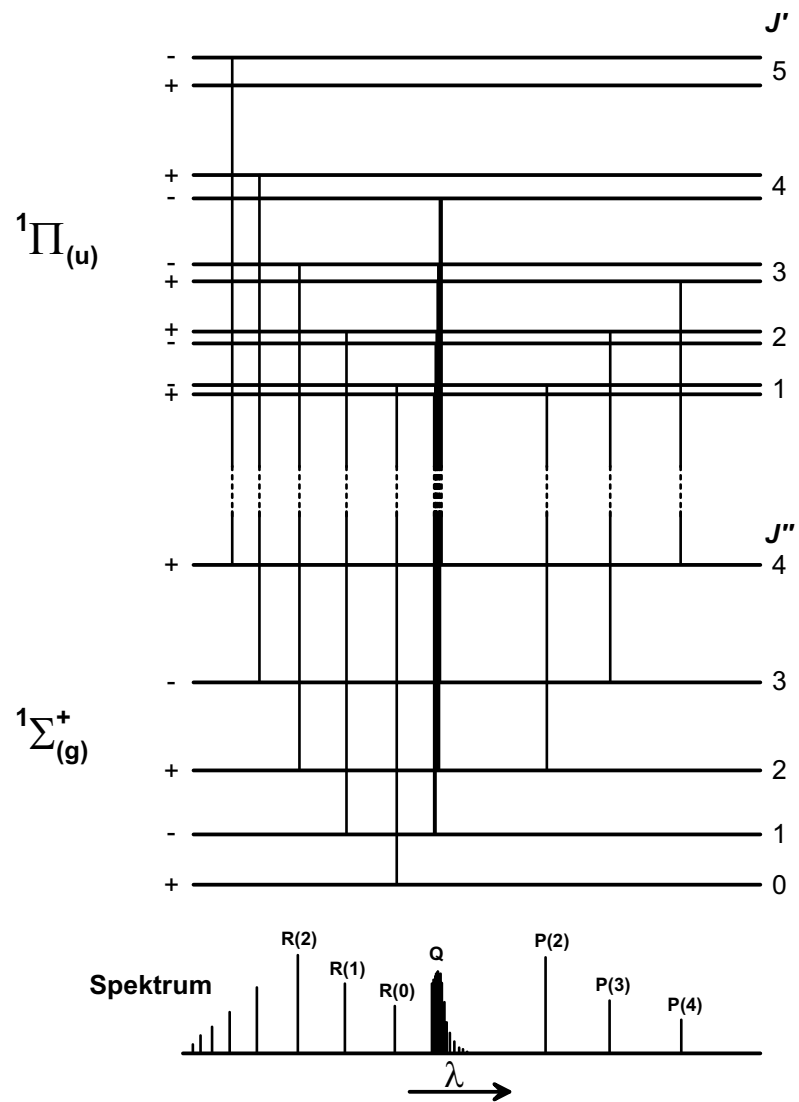


Abbildung 13.1-10: Die Rotationsfeinstruktur eines elektronischen oder vibronischen ${}^1\Pi$ - ${}^1\Sigma$ -Übergangs^[16]

13.2 Apparaturfotos

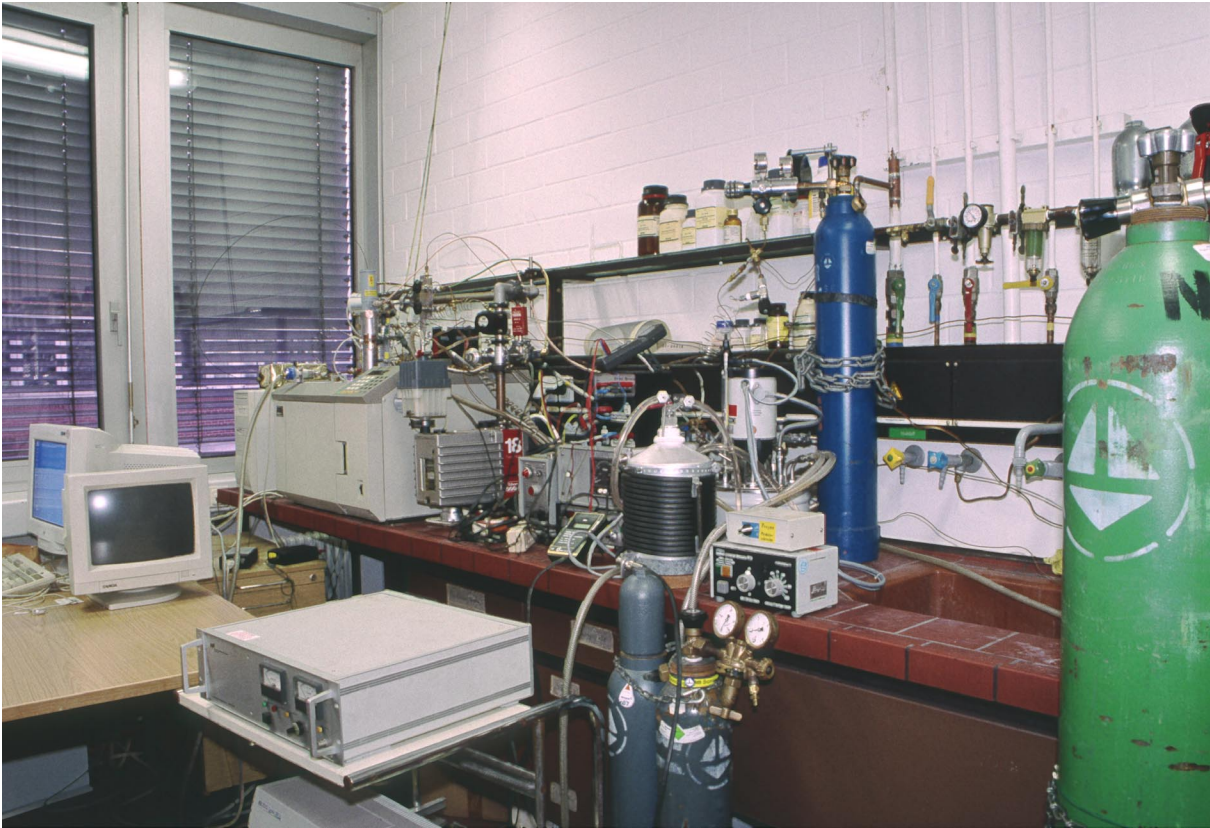


Abbildung 13.2-1: Übersicht über den apparativen Aufbau

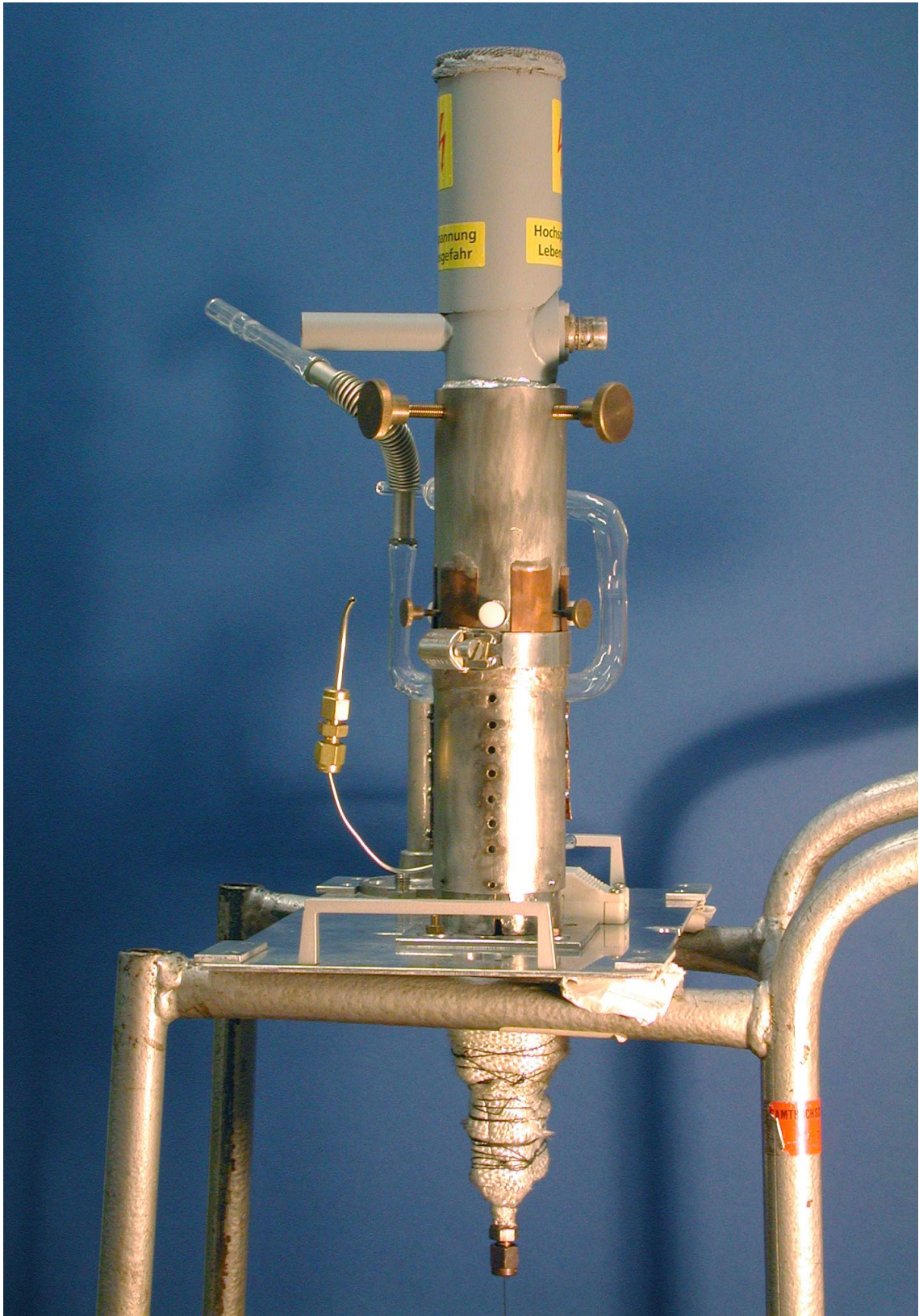


Abbildung 13.2-2: Die Fragmentierungs- und Anregungseinheit des molekülemmissionsspektrometrischen Detektors auf Basis eines mikrowelleninduzierten Argonplasmas (GC-MIP-MED)



Abbildung 13.2-3: Lichtleiterbefestigung am Entladungsrohr



Abbildung 13.2-4: Surfatron nebst Abschirmung, Lichtleiterbefestigung und Zündvorrichtung für das Plasma

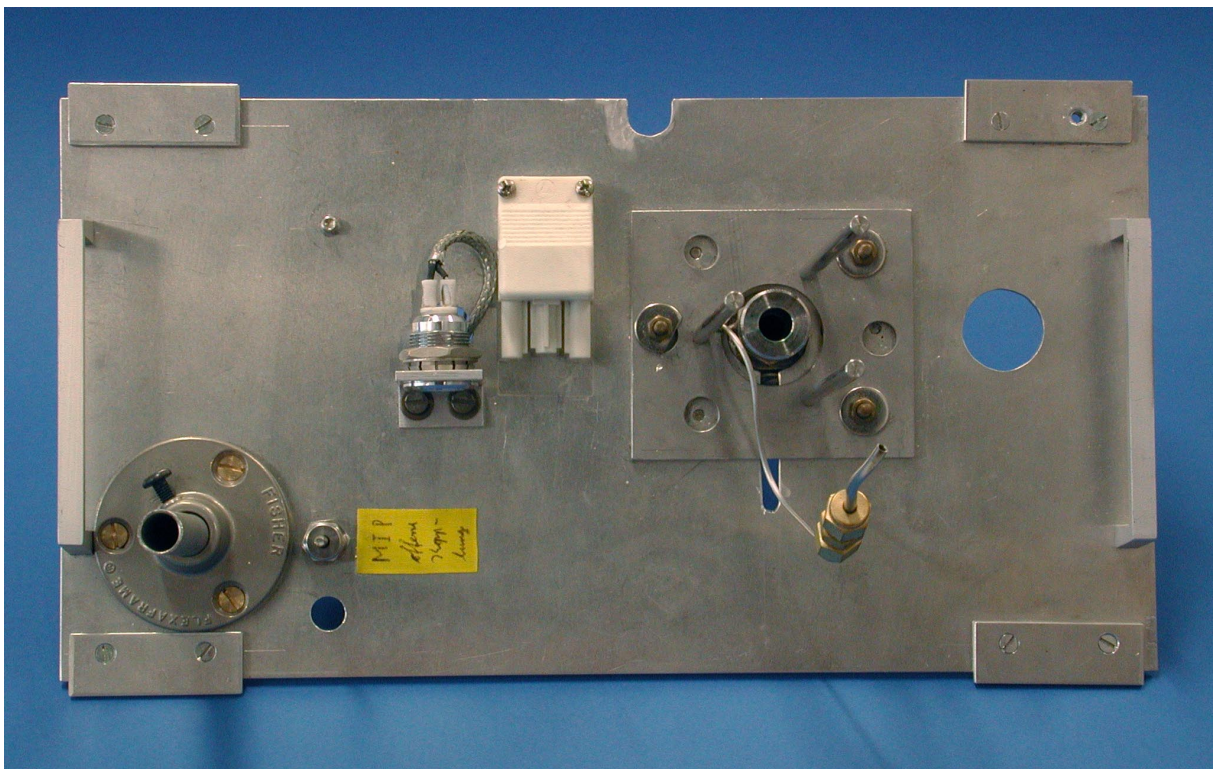


Abbildung 13.2-5: Montageplatte für den Detektor nebst Anschlüssen für die Gasversorgung der offenen Kopplung mit elektrischen Anschlüssen, Haltestativ für die Fragmentierungs- und Anregungseinheit und Cajon[®]-Schraubverbindung zur offenen Kopplung

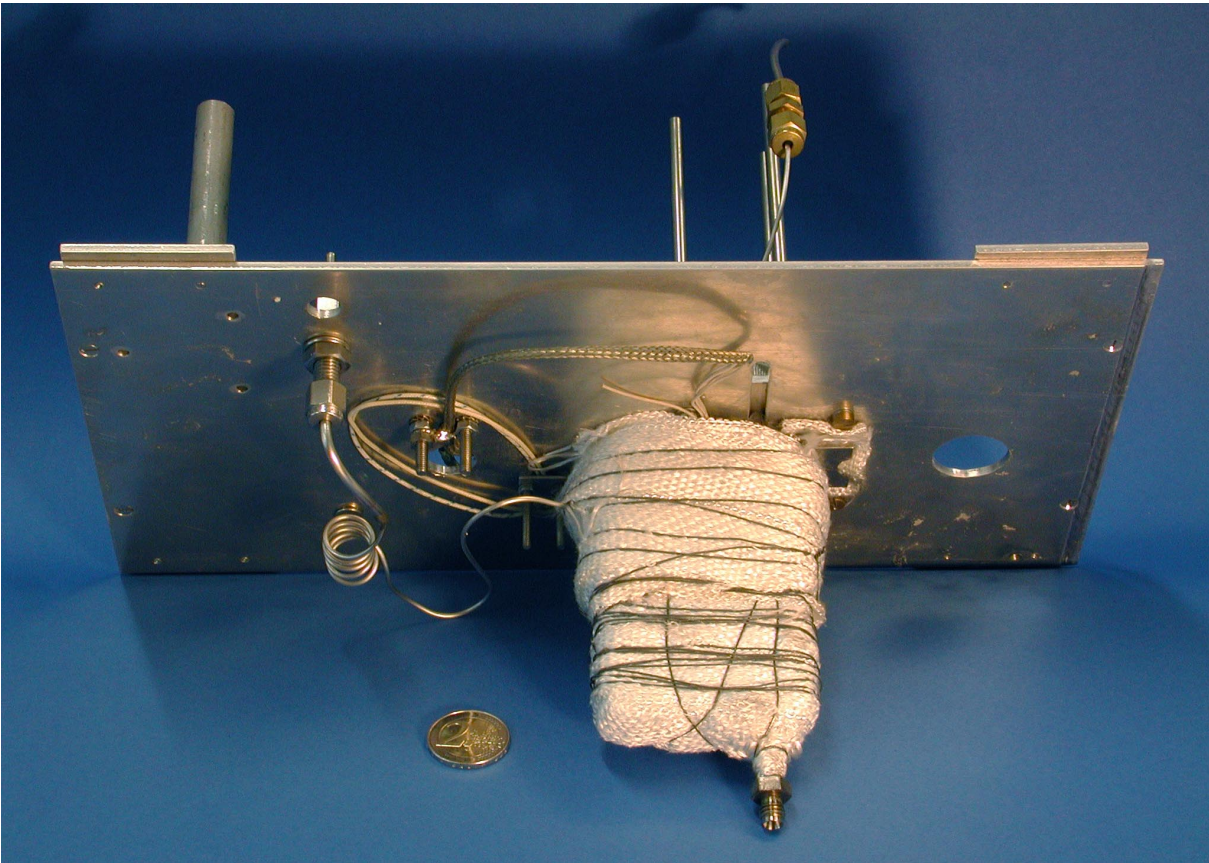


Abbildung 13.2-6: Heizblock der offenen Kopplung an der Unterseite der Montageplatte

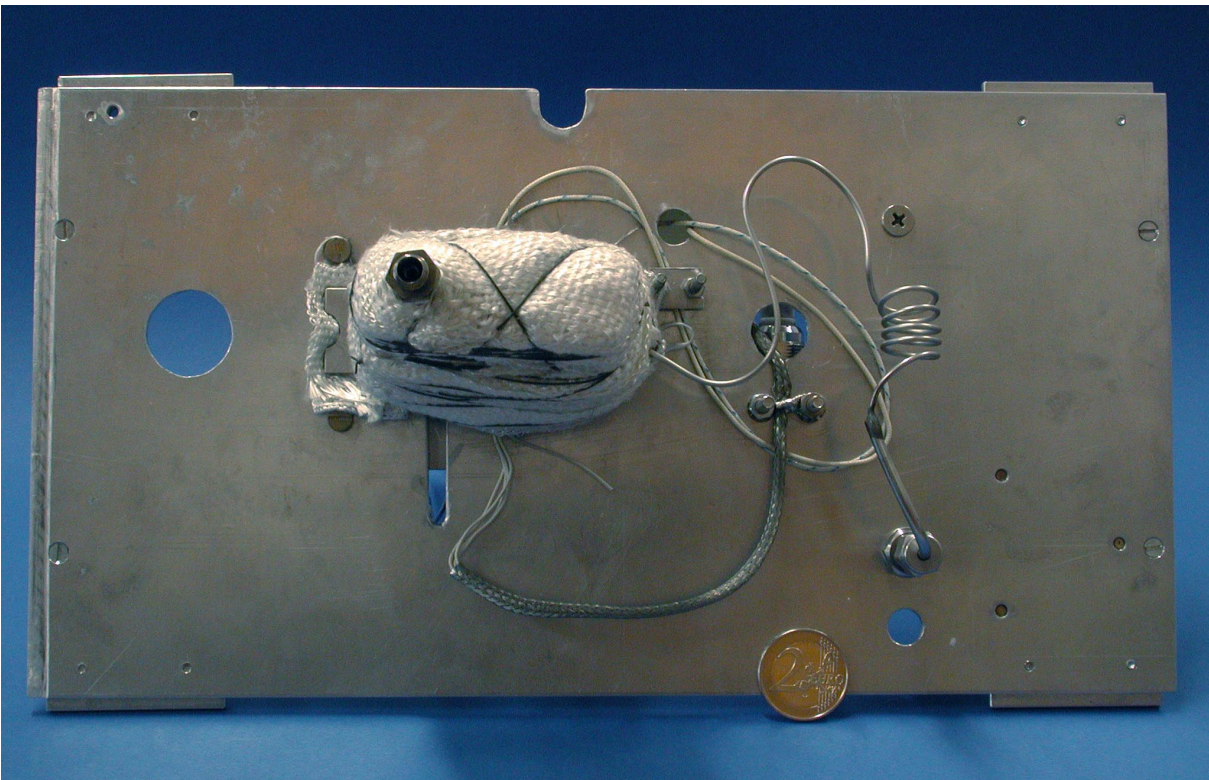


Abbildung 13.2-7: Heizblock für die offene Kopplung an der Unterseite der Montageplatte (2)

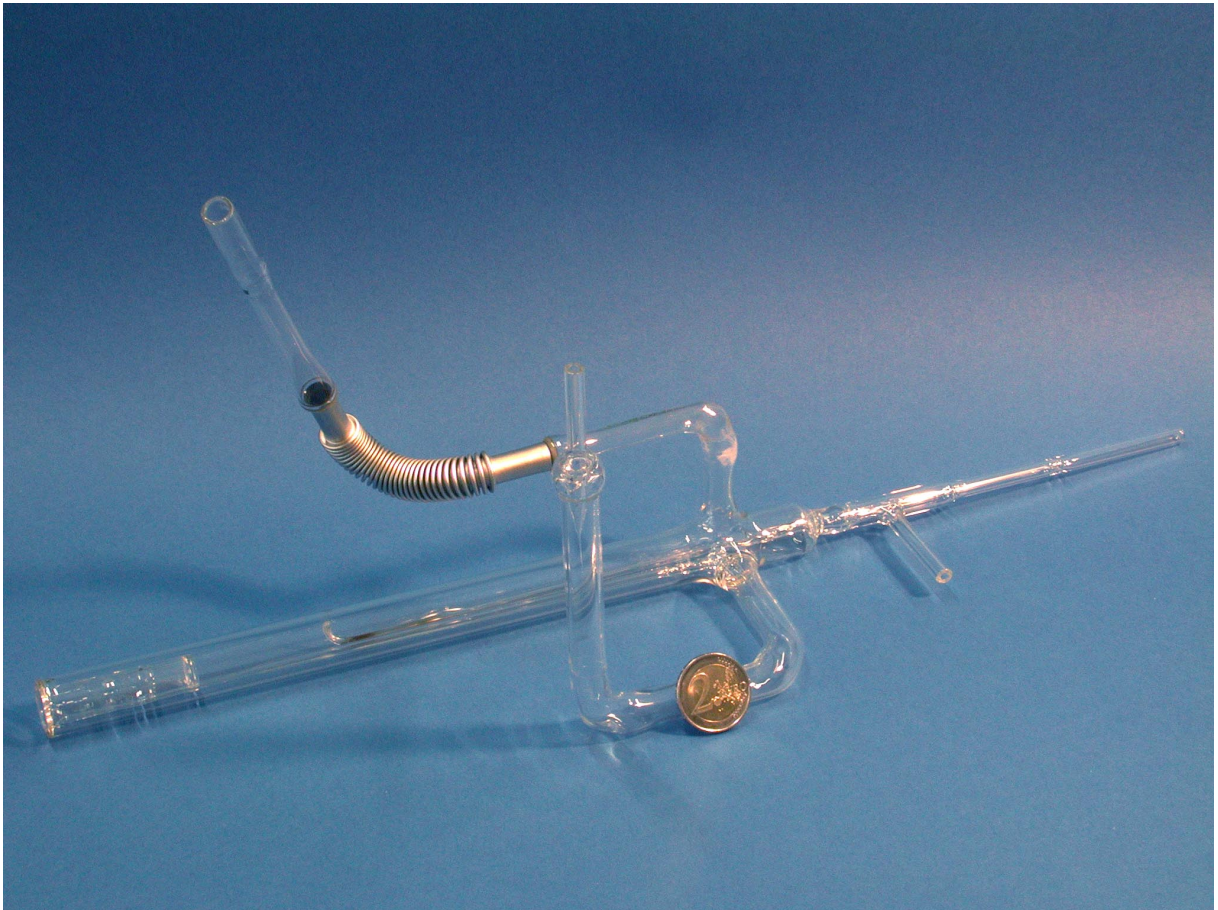


Abbildung 13.2-8: Entladungsrohr



Abbildung 13.2-9: Probeneinlasskapillare der offenen Kopplung und Sauerstoffeinlassstutzen

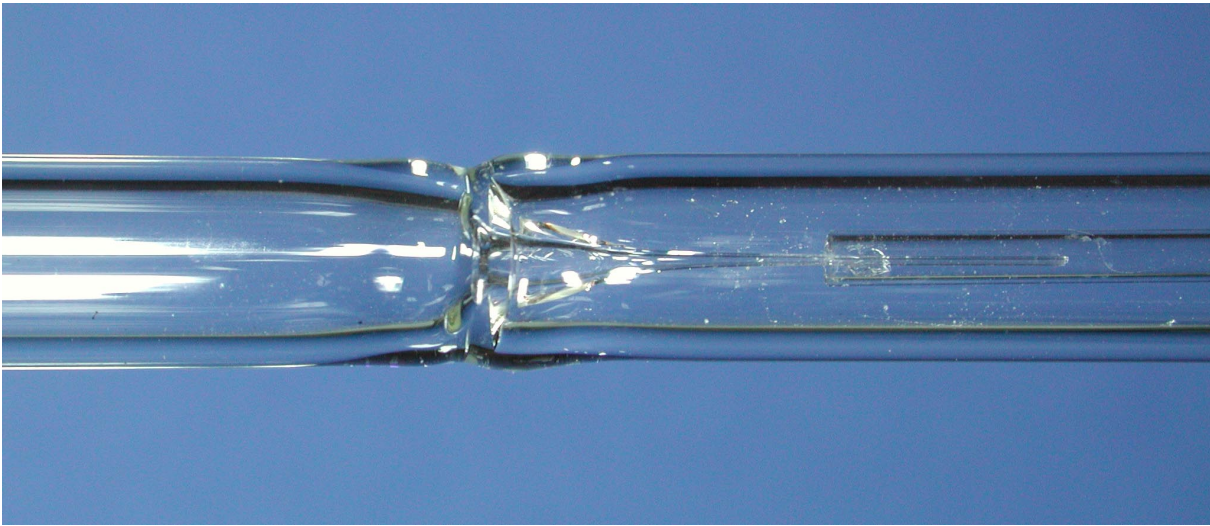


Abbildung 13.2-10: Probeneinlasskapillare der offenen Kopplung

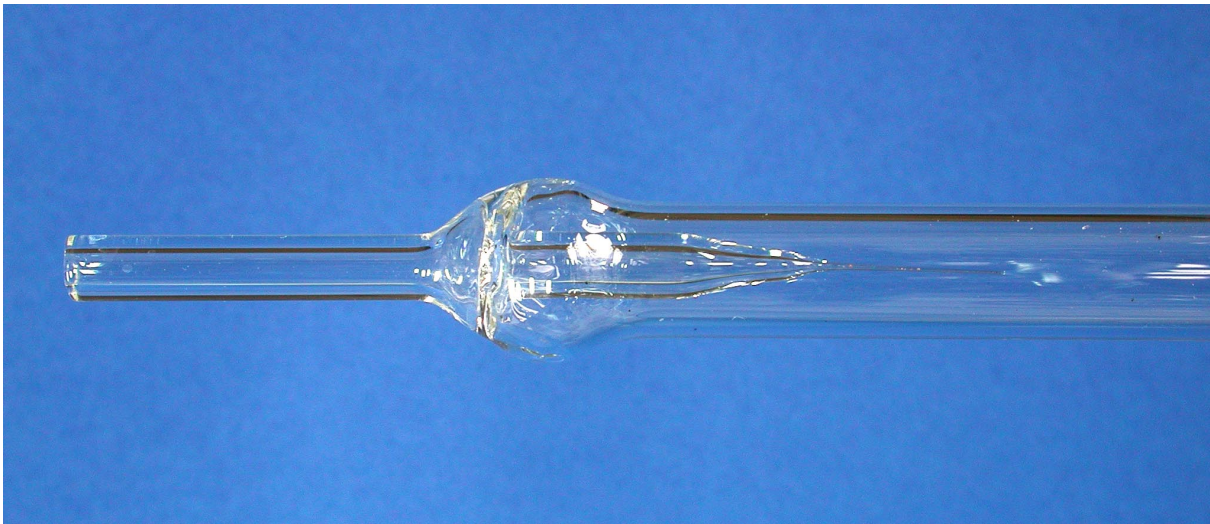


Abbildung 13.2-11: Argoneinlassstutzen am Entladungsrohr

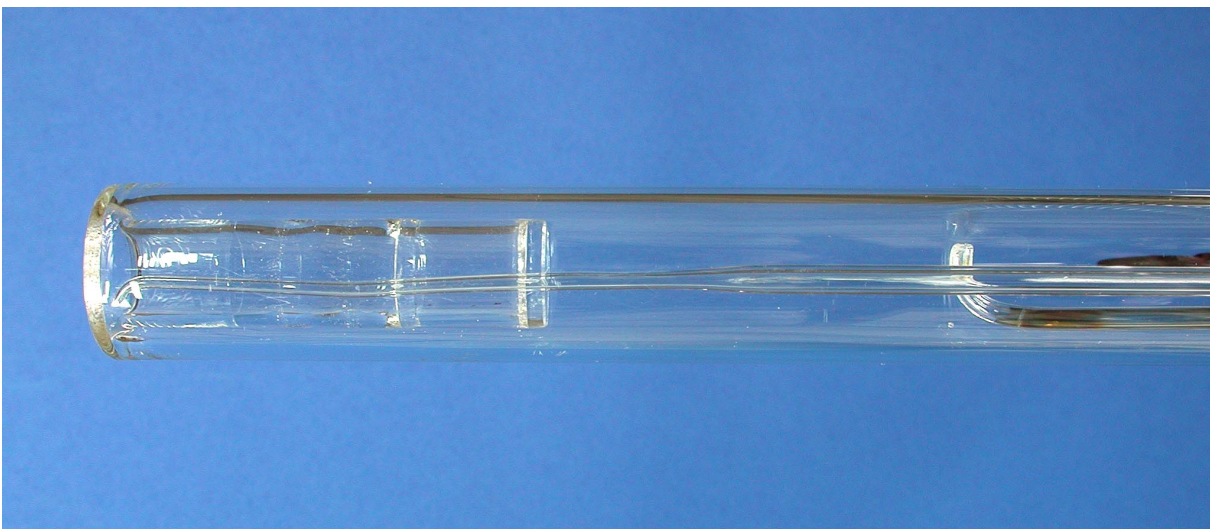


Abbildung 13.2-12: Beobachtungsfenster für das Plasma

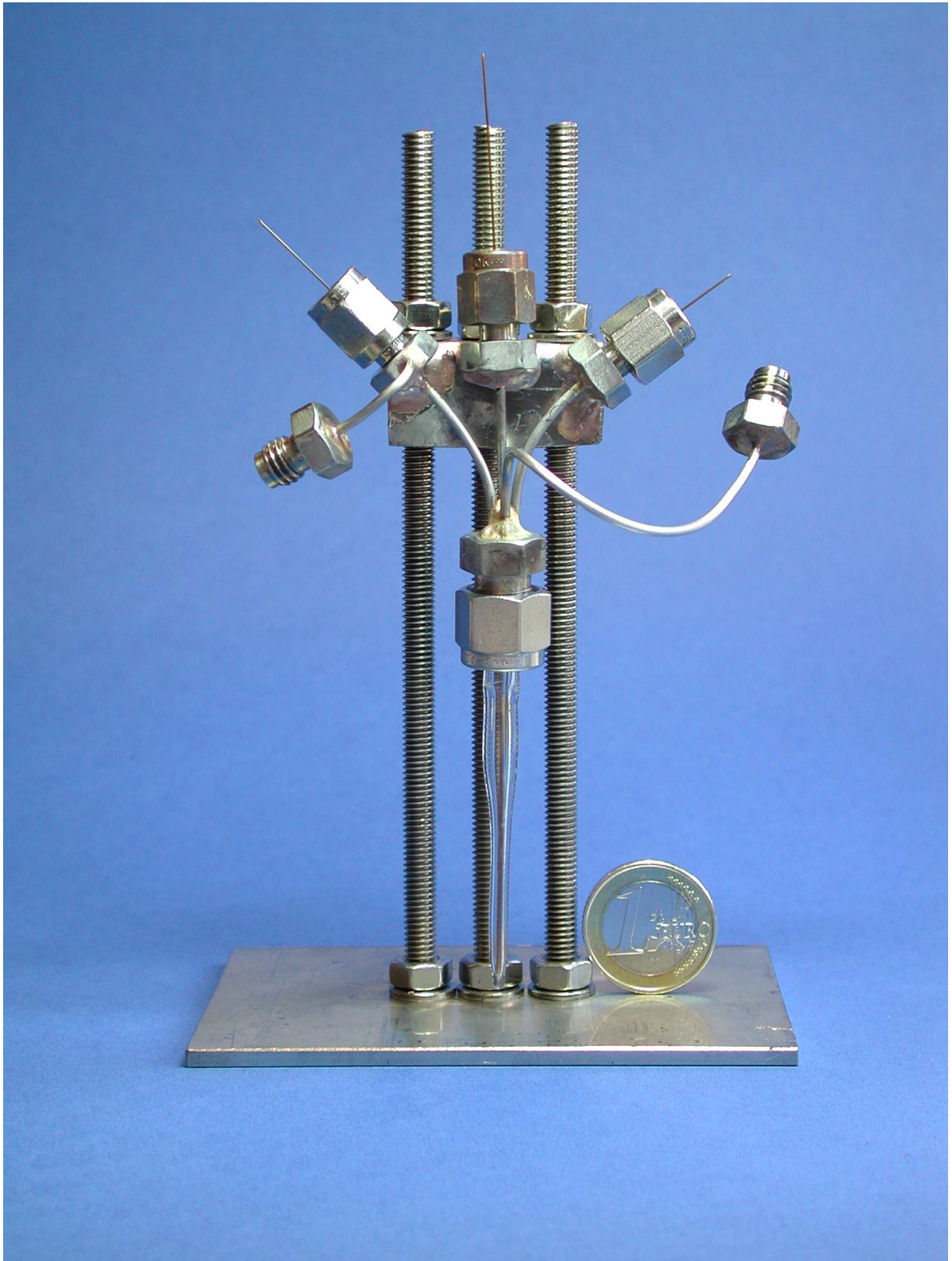


Abbildung 13.2-13: Dom-Splitteiler

