

Hochschultext



H. Labhart

Einführung in die Physikalische Chemie

Teil V

Molekülspektroskopie

Zweite, neubearbeitete Auflage von

E. Haselbach

Mit 58 Figuren

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984

Professor Dr. Heinrich Labhart†

Professor Dr. Edwin Haselbach
Institut für Physikalische Chemie
Universität Freiburg Schweiz
Pérolles, CH-1700 Freiburg

ISBN-13: 978-3-540-12983-7 e-ISBN-13: 978-3-642-69434-9
DOI:10.1007/978-3-642-69434-9

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Labhart, Heinrich: Einführung in die physikalische Chemie / H. Labhart. – Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer (Hochschultext)

Teilw. mit d. Erscheinungsorten Berlin, Heidelberg, New York

Teil 5. Molekülspektroskopie. – 2., neubearb. Aufl. von E. Haselbach – 1984

NE: Haselbach, Edwin [Bearb.]

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54 Abs. 2 UrhG werden durch die ‚Verwertungsgesellschaft Wort‘, München, wahrgenommen.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1975, 1984

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Druck und Bindearbeiten: Beltz Offsetdruck, Hemsbach/Bergstraße
2154/3140-543210

Vorwort zur zweiten Auflage von Teil V

Nach dem leider allzu frühen Hinscheiden des unvergessenen Lehrers und Forschers Prof. Dr. Heinrich Labhart war für die zweite Auflage des Teils V ein Bearbeiter beizuziehen. Ich habe diese Aufgabe gerne übernommen, war doch zu erkennen, dass angesichts der Zielsetzung: Knappe Einführung in die wichtigsten, chemisch relevanten spektroskopischen Verfahren, keine grundlegenden Änderungen notwendig waren.

Der Text wurde auf SI-Einheiten umgestellt und entsprechende Tabellen zur Definition der SI-Einheiten und ihre Umrechnung in andere Einheiten aufgenommen, sowie eine Tabelle der verwendeten Naturkonstanten in SI-Einheiten eingefügt. Ferner werden im Falle der magnetischen Resonanzmethoden Relaxationsphänomene und ihre Bedeutung für die Untersuchung chemisch-dynamischer Prozesse etwas ausführlicher erwähnt.

Als zusätzliche moderne spektroskopische Methode ist die für die Oberflächenanalytik wichtige ESCA-Spektroskopie (= X-Photoelektronenspektroskopie) aufgenommen worden. Ebenfalls schien eine knappe Einführung in die Mössbauer-Spektroskopie wünschenswert. Zudem wird erstmals in diesem Lehrbuch auf die Elektronenstoss-Spektroskopie hingewiesen, die zu einem wichtigen Hilfsmittel des an elektronisch angeregten Zuständen interessierten Chemikers, insbesondere Photochemikers, zu werden verspricht. Ich danke Herrn Dr. Michael Allan für seine Anregungen bei der Abfassung dieses Kapitels. Dank gebührt ebenfalls Frl. Eliane Cachin für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes, das im übrigen für alle Kapitel mit zeitgemässen Zitaten für weiterbildende Literatur ausgerüstet wurde.

Fribourg, im November 1983

Edwin Haselbach

Vorwort zur ersten Auflage

Die vorliegende "Einführung in die physikalische Chemie" ist aus Vorlesungen entstanden, welche an der Universität Zürich gehalten wurden. Der Kursus erstreckt sich jeweils über das dritte bis sechste Studiensemester. Einige Kenntnisse in allgemeiner Chemie, Physik und Mathematik aus Vorlesungen in den ersten zwei Semestern werden vorausgesetzt. Aus Gründen der Studienorganisation musste der Stoff so eingeteilt werden, dass entweder mit Teil I oder mit Teil IV begonnen werden kann. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Teile I, Chemische Thermodynamik, II, Kinetik und III, Molekülstatistik vornehmlich die makroskopische Behandlung von Systemen umfassen, während die Teile IV, Molekülbau und V, Molekülspektroskopie der mikroskopischen Beschreibung gewidmet sind. Eine Vermischung dieser Betrachtungsweisen im Teil III war sachlich unvermeidbar.

Es wurde versucht, die Stoffauswahl so zu treffen, dass die Grundlagen möglichst vieler heute wichtiger physikalisch-chemischer Methoden behandelt werden, wodurch auch das Verständnis wenigstens eines Teils der modernen Originalliteratur ermöglicht wird.

Fast durchwegs wurde die deduktive Methode angewandt, indem - ausgehend von den physikalischen Prinzipien - deren Anwendung auf chemische Fragen dargestellt wurde. Auf diese Weise wurden die Notwendigkeit und die Natur von Approximationen und Modellvorstellungen deutlich. Ich hoffe, dass es gelungen ist, die Bedingtheit solcher Modellvorstellungen herauszustellen, ohne die entscheidende Förderung, welche die Chemie durch sie erfahren hat, zu verwischen.

Der vorliegende Text bildet kein Nachschlagewerk. Das Hauptgewicht wurde auf die Darstellung der Gedankengänge verlegt. Tabellen wurden nur in dem Umfang aufgenommen,

als sie zur Verdeutlichung der Ausführungen dienlich sind. Ergänzende Betrachtungen oder Ableitungen, welche den Rahmen dieser von allen Studierenden der Chemie belegten Vorlesung sprengen, wurden in Anhänge verlegt.

Meine Kollegen H. Fischer und G. Wagnière haben mich in den letzten Jahren wiederholt auf allzu eingehende Abschnitte, Unterlassungen, Möglichkeiten einfacherer Ableitungen oder Unstimmigkeiten in den als Skripten an die Studierenden ausgegebenen Vorläufern des vorliegenden Textes aufmerksam gemacht. Wesentliche Anregungen habe ich auch von seiten meiner Assistenten und Studenten erhalten, die auf Schwierigkeiten in der Darstellung hinwiesen. Für alle diese aufbauende Kritik, die ich weitgehend berücksichtigen konnte, danke ich verbindlich. Ein besonderer Dank gebührt Fr. H. Böckli, welche das oft unansehnliche Manuskript in vorbildlicher Weise ins reine schrieb, und Herrn E. Spalinger für die zeichnerische Ausführung vieler Figuren.

Zürich, Februar 1975

H. Labhart

Bemerkungen zu Teil V

Die Auswahl der in diesem Teil in ihren Grundzügen dargestellten Methoden wurde vor allem in Hinsicht auf Anwendungen in der Chemie getroffen. Es wurde versucht, die wichtigsten Grundlagen klarzustellen und den Lernenden nicht durch Einzelheiten zu verwirren. Dadurch hoffen wir eine tragfähige Basis für das Weiterstudium in verschiedenen Sparten der Molekülspektroskopie vermittelt zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Beschreibung der Strahlung	1
1.2.	Allgemeine Gesetze der Wechselwirkung von Strahlung mit Molekülen	3
1.3.	Eine Gesamtheit von Molekülen im Strahlungsfeld	4
1.4.	Unterteilung des Gebietes der Molekülspektroskopie	6
2.	Magnetische Kernresonanz	7
2.1.	Eigenschaften von Kernen	7
2.2.	Kerne im Magnetfeld	10
2.3.	Experimentelle Anordnungen zur Beobachtung der Kernresonanz	12
2.4.	Das Magnetfeld am Ort der Kerne	14
2.5.	Durch Bindungselektronen vermittelte Wechselwirkung zwischen Kernspins	16
2.6.	Abhängigkeit der Kernresonanzspektren von der Bewegung der Moleküle	16
2.7.	Quadrupoleffekte	18
2.8.	Kernresonanzspektren in flüssiger Lösung	20
2.9.	Signalform und kinetische Phänomene	30
3.	Elektronenspinresonanz	32
3.1.	Freies Elektron im Magnetfeld	32
3.2.	Experimentelles	33
3.3.	Das Elektronenspinresonanz-Spektrum von atomarem Wasserstoff	36
3.4.	Aromatische Radikationen	38
3.5.	Alkyl-Radikale	46
3.6.	Linienform und Relaxationseffekte	47
4.	Übergänge zwischen Rotationszuständen	48
4.1.	Das Rotationsspektrum von linearen Molekülen	48
4.2.	Experimentelles	52
4.3.	Rotationsspektren nicht linearer Moleküle	55
4.4.	Auswertung von Rotationsspektren	57

5.	Übergänge zwischen Vibrationszuständen	59
5.1.	Das Vibrationspektrum eines zweiatomigen Moleküls	59
5.2.	Experimentelles zur IR-Spektroskopie	61
5.3.	Das Rotations-Schwingungsspektrum von zweiatomigen Molekülen	64
5.4.	Infrarotspektren mehratomiger Moleküle	66
5.4.1.	Normalschwingungen und Normalkoordinaten	66
5.4.2.	Gruppenschwingungen	71
5.4.3.	IR-Spektren in kondensierter Phase	75
5.5.	Anwendungen der IR-Spektroskopie	77
5.6.	Raman-Spektren	78
6.	Übergänge zwischen Elektronenzuständen	81
6.1.	Das Spektrum eines Elektrons im eindimensionalen Potentialkasten	81
6.2.	Das Spektrum eines zweiatomigen Moleküls im Gaszustand	83
6.2.1.	Das elektronische Übergangsmoment	84
6.2.2.	Der Franck-Condon-Faktor	86
6.2.3.	Die Rotations-Auswahlregeln	88
6.3.	Spektren von mehratomigen Molekülen in Lösung	88
6.4.	Charakterisierung von Absorptionsbanden in Lösung	92
6.5.	Beobachtungsmaterial und seine Deutung im Hückelmodell	94
6.6.	Desaktivierung von Molekülen in Lösung	105
6.7.	Induzierte Emission, Laser	110
7.	Photoelektronen-Spektroskopie	112
7.1.	Prinzip	112
7.2.	Experimentelles	113
7.3.	UV-Photoelektronenspektren	115
7.4.	Deutung von UV-Photoelektronenspektren im MO-Modell	118
7.5.	X-Photoelektronenspektren (ESCA)	120
8.	Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie	125
8.1.	Prinzip	125

8.2. Experimentelles	126
8.3. Anwendung der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie	128
9. Mössbauer-Spektroskopie	130
9.1. Prinzip und Experimentelles	130
9.2. Anwendungen	131
10. Elektronenstoss-Spektroskopie	132
10.1. Prinzip	133
10.2. Experimentelles	134
10.3. Elektronenenergie-Verlust-Spektren	135
10.4. Elektronen-Transmissions-Spektren	139
Anhang I Zur quantenmechanischen Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung mit Molekülen	141
Anhang II Berechnung von Übergangsmomenten für zweiatomige Moleküle	145
Sachverzeichnis	151
2. Umschlagseite: Internationales Mass-System (SI-Einheiten)	
3. Umschlagseite: Naturkonstanten	