

EINFÜHRUNG  
IN DIE MOLEKÜLSPEKTROSKOPIE  
DIE SPEKTREN UND STRUKTUREN  
VON EINFACHEN FREIEN RADIKALEN

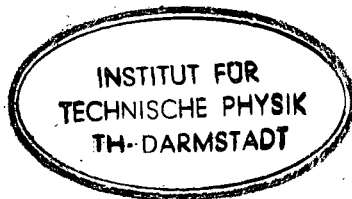
Von

PROF. DR. GERHARD HERZBERG  
National Research Council of Canada, Ottawa

Autorisierte, vom Verfasser durchgesehene und ergänzte Übersetzung von

DR. WERNER BRÜGEL  
Ludwigshafen

Mit 104 Abbildungen und 19 Tabellen



*Ph 594*



**Physikalische Bibliothek**

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG  
DARMSTADT 1973

## Inhalt

<i>Zweck und Ziel der Sammlung</i> . . . . .	V
<i>Geleitwort zur deutschen Ausgabe</i> . . . . .	VI
<i>Aus dem Vorwort der Originalausgabe</i> . . . . .	VII
<b>I. Einleitung</b> . . . . .	1
1. Methoden zur Beobachtung der Spektren freier Radikale . . . . .	3
2. Das Identifizierungsproblem: $\text{CH}_2$ als Beispiel . . . . .	9
<b>II. Zweiatomige Radikale und Ionen</b> . . . . .	14
A. Energieniveaus und Eigenfunktionen . . . . .	14
1. Rotation . . . . .	15
2. Schwingung . . . . .	17
3. Elektronenzustände und Elektroneneigenfunktionen . . . . .	21
4. Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung . . . . .	33
B. Übergänge, Beispiele . . . . .	42
1. Auswahlregeln . . . . .	42
2. Rotationspektren und damit verwandte Spektren . . . . .	45
3. Rotations-schwingungspektren . . . . .	50
4. Elektronenübergänge . . . . .	55
Schwingungsstruktur — Rotationsstruktur . . . . .	55
<b>III. Lineare mehratomige Radikale und Ionen</b> . . . . .	76
A. Schwingungen und Schwingungsniveaus . . . . .	76
B. Rotationsniveaus, Wechselwirkung von Rotation und Schwingung . . . . .	79
1. Nicht-entartete Schwingungsniveaus . . . . .	79
2. Entartete Schwingungsniveaus . . . . .	80
C. Wechselwirkung von Schwingung und Elektronenbewegung (vibronische Wechselwirkung) . . . . .	81
1. Nicht-entartete Elektronenzustände . . . . .	81
2. Entartete Elektronenzustände: Singulett . . . . .	82
3. Entartete Elektronenzustände: Dublett . . . . .	88

D. Übergänge, Beispiele . . . . .	88
1. Rotations- und Rotationsschwingungsspektren . . . . .	88
2. Elektronenübergänge: Auswahlregeln . . . . .	89
3. Schwingungsstruktur von Elektronenübergängen . . . . .	90
4. Rotationsstruktur von Elektronenübergängen . . . . .	97
Singulettbanden — Dublettbanden — Triplettbanden . . . . .	97
E. Elektronenkonfigurationen . . . . .	101
Dihydride — Monohydride — Nicht-Hydride . . . . .	101
<b>IV. Nicht-lineare mehratomige Radikale und Ionen . . . . .</b>	<b>107</b>
A. Elektronenzustände . . . . .	107
1. Klassifizierung . . . . .	107
2. Elektronenkonfigurationen . . . . .	111
Angenäherte Reihenfolge der Orbitalenergien — Molekülwellen-	
funktionen und PAULI-Prinzip — Termmannigfaltigkeit, Stabilität	
und geometrische Struktur . . . . .	111
B. Schwingungsniveaus: Vibronische Wechselwirkung . . . . .	121
1. Nicht-entartete Elektronenzustände . . . . .	121
2. Entartete Elektronenzustände . . . . .	124
Vibronische Rassen — JAHN-TELLER-Theorem — Vibronische Energie-	
niveaus . . . . .	124
C. Rotationsniveaus: Ro-vibronische Wechselwirkungen . . . . .	127
1. Symmetrische Kreiselmoleküle . . . . .	128
Nicht-entartete Schwingungsniveaus in nicht-entarteten Singulett-	
Elektronenzuständen — Entartete Schwingungsniveaus in nicht-ent-	
arteten Singulett-Elektronenzuständen — Entartete Elektronenzu-	
stände — Multiplett-Elektronenzustände — Symmetrieeigenschaften	
von Rotationsniveaus — <i>l</i> -Verdoppelung . . . . .	128
2. Asymmetrische Kreiselmoleküle . . . . .	134
Allgemeine Rotationsenergie-Formeln — Symmetrieeigenschaften	
von Rotationsniveaus — Spinaufspaltung . . . . .	134
3. Quasi-lineare Moleküle . . . . .	138
D. Übergänge, Beispiele . . . . .	141
1. Rotations- und Rotationsschwingungsspektren . . . . .	141
2. Elektronenübergänge . . . . .	142
Erlaubte Elektronenübergänge — Verbotene Elektronenübergänge . . . . .	142
3. Schwingungsstruktur von Elektronenübergängen . . . . .	144
Übergänge zwischen nicht-entarteten Elektronenzuständen — Über-	
gänge zwischen Elektronenzuständen, von denen mindestens einer	
entartet ist — Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedener	
Symmetrie der Gleichgewichtskonformation — Verbotene Über-	
gänge — Isotopieeffekt . . . . .	144

4. Rotationsstruktur von Elektronenübergängen . . . . .	147
Symmetrische Kreiselmoleküle — Asymmetrische Kreiselmoleküle — Übergänge linear-gewinkelt . . . . .	147
<b>V. Dissoziation, Prädissoziation und Rekombination . . . . .</b>	<b>159</b>
A. Kontinuierliche Spektren . . . . .	159
B. Diffuse Spektren: Prädissoziation und Präionisation . . . . .	160
1. Auger-Prozesse . . . . .	160
2. Prädissoziation . . . . .	163
3. Prädissoziationstypen . . . . .	165
4. Auswahlregeln für die Prädissoziation . . . . .	166
5. Metastabile Ionen . . . . .	169
6. Bestimmung von Dissoziationsenergien . . . . .	170
7. Präionisation . . . . .	171
C. Rekombination . . . . .	172
<i>Literatur</i> . . . . .	174
<i>Sachverzeichnis</i> . . . . .	178