

3 Einige Grundlagen zur Struktur und Symmetrie

Spektroskopische Untersuchungen dienen oft der Aufklärung der Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Bezüglich der Grundlagen von Atom-, Molekül- und Festkörperphysik muss auf entsprechende Lehrbücher verwiesen werden. Hier sollen nur einige Erkenntnisse und Hilfsmittel aus diesen Gebieten anschaulich gemacht werden, die unerlässliches Grundwissen in der Spektroskopie sind.

3.1 Resultate der Quantenmechanik

3.1.1 Der Weg zur Berechnung des Wasserstoffatoms

Max Planck hat 1900 für den Zusammenhang von Energie E und Frequenz ν für die mikroskopischen Oszillatoren eines schwarzen Strahlers die Beziehung

$$E = n h \nu \quad (3.01)$$

vorgeschlagen, wobei n eine ganze Zahl und h die später nach ihm benannte Konstante sind. Der Quantisierung der Energie folgte 1913 die Quantisierung des Elektronenbahndrehimpulses: Niels Bohr postulierte für sein Atommodell, dass sich die Elektronen nur auf den Kreisbahnen mit einem Bahndrehimpuls $p = n \hbar = nh/2\pi$ um den Kern drehen. Der Radius ist damit $r_n = an^2$, wobei $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/Zm_r e^2$ den Bahnradius für $n = 1$ und die Kernladungszahl Z bezeichnet. Die durch $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 \approx 0,529 \cdot 10^{-10} \text{m}$ definierte Naturkonstante wird als Bohr-Radius des Wasserstoffatoms bezeichnet. In a_0 gehen folgende Naturkonstanten ein: Dielektrizitätskonstante, Planck-Konstante/ 2π , Ruhemasse des Elektrons und Elementarladung. Weiterhin postulierte Bohr, dass in diesen Zuständen die Elektronen nicht nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik strahlen sollen. Beim Übergang von einer höheren Kreisbahn n' zu einer niedrigeren n'' soll jedoch nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik die Energie ΔE frei werden, was der Abstrahlung eines Photons mit der Energie $h\nu$ entspricht:

$$\Delta E = \frac{m_r e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = h\nu. \quad (3.02)$$

Die reduzierte Masse m_r des Elektrons in Wechselwirkung mit einem Kern der Masse m_{Kern} ist $m_r = m_e m_{\text{Kern}} / (m_e + m_{\text{Kern}})$. Wir teilen G (3.02) durch hc_0 und vergleichen das Ergebnis mit G (1.2). Es ist offensichtlich, dass der linke Quotient in G (3.02) etwas mit der Rydberg-Konstante zu tun hat. Die Rydberg-Konstante für Kerne mit unendlicher Masse ($m_r = m_e$) wird als R_∞ definiert, während im allgemeinen Fall ein Korrekturfaktor $1 + m_e/m_{\text{Kern}}$ berücksichtigt werden muss:

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c_0} \approx 1,09737315 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ und } R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_{\text{Kern}}}}. \quad (3.03)$$

Setzen wir für m_{Kern} die Ruhemasse des Protons ein, erhalten wir den Wert R_H , der aus den Wasserstoffspektren als $R_H = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt worden ist, vgl. Kapitel 1.

Der Welle-Teilchen-Dualismus der Materie war über Jahrhunderte Gegenstand gegensätzlicher Diskussionen. Die von Newton begründete Auffassung über den *Teilchencharakter* des Lichts war lange Zeit vorherrschend. Erst im 19. Jahrhundert trat das *Wellenbild* der Optik in den Vordergrund. Der photoelektrische Effekt wurde 1906 von Einstein aber wiederum im Teilchenbild erklärt. Das Wellenbild hingegen erfuhr eine Erweiterung von Louis Victor

Prince de Broglie: 1924 schlug er vor, beliebigen Teilchen der Materie, die einen Impuls p haben, eine Wellenlänge λ gemäß $p = h/\lambda$ zuzuordnen. 1926 etablierte Max Born den bis heute gültigen Kompromiss. Er ordnete der Wellenfunktion $\psi(x,y,z,t)$, die als Funktion von Ort und Zeit die Amplitude einer Welle beschreibt, eine grundsätzlich statistische Bedeutung zu. Das Teilchen befindet sich nicht etwa an einem bestimmter Ort (x,y,z) zum Zeitpunkt t . Vielmehr macht das Produkt $\psi\psi^*$ der Wellenfunktion ψ mit ihrer konjugiert komplexen Funktion ψ^* eine Aussage darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Teilchen zur Zeit t am Ort (x,y,z) gefunden wird. Die so definierte Wellenfunktion ist wesentlicher Bestandteil der ebenfalls 1926 von Erwin Schrödinger aufgestellten Wellengleichung. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (3.04)$$

Diese Eigenwertgleichung hat nur für bestimmte Eigenwerte der Energie entsprechende normierbare Lösungen ψ , die Eigenfunktionen genannt werden. E kann als numerischer Faktor aufgefasst werden. Er steht für die Gesamtheit der diskreten Eigenwerte des quantenmechanischen Systems, die einer Beobachtung zugänglich sind. Der Operator \mathcal{H} enthält eine Vorschrift, welche mathematischen Operationen auf die Wellenfunktion auszuführen sind. Das einfachste Beispiel ist ein wechselwirkungsfreies Teilchen der Masse m , das sich in x -Richtung in einem Potential V bewegt. In diesem und anderen Fällen beinhaltet die Vorschrift (der Operator) eine zweifache Differentiation der Wellenfunktion ψ :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (3.05)$$

Der für die Quantenmechanik grundlegende Operator \mathcal{H} ist nach William Rowan Hamilton benannt worden. Hamilton hatte die klassische Mechanik in einer Form dargestellt, die etwa hundert Jahre später für Schrödinger als Grundlage seiner Wellenmechanik diente. Wir stellen den Hamilton-Operator (engl. *Hamiltonian operator* bzw. *hamiltonian*) wie auch andere Operatoren der Einfachheit halber ohne das empfohlene Dach dar.

In der dreidimensionalen Darstellung schreibt man

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \quad (3.06)$$

mit dem Operator ∇^2 (Nabla-Quadrat). Dieser nach Pierre Simon Laplace benannte Operator ∇^2 (engl. *laplacian*), der oft auch als Δ geschrieben wird, ist in räumlichen kartesischen Koordinaten

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.07)$$

und in Kugelkoordinaten (räumliche bzw. sphärische Polarkoordinaten)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3.08)$$

Dabei bezeichnet r den Abstand zum Koordinatenursprung, den wir in den Kern legen werden. Abbildung 3.1 zeigt eine Kugel mit dem Radius r . Der Vektor \mathbf{r} verbindet den Koordinatenursprung in der Mitte der Kugel mit einem Punkt P auf der Kugeloberfläche.

In räumlichen Polarkoordinaten wird der Punkt durch $P(r, \theta, \phi)$ und in kartesischen Koordinaten als $P(x,y,z)$ beschrieben. Für die Umrechnung gilt

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta. \quad (3.09)$$

Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung des Systems:

$$\mathcal{H} \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.10)$$

Damit kommen wir nun zum Wasserstoffatom. Ein Elektron mit der reduzierten Masse m_r und der Ladung $-e$ bewegt sich im elektrischen Feld des Kerns mit der Ladung e . Das entsprechende Coulomb-Potential enthält r als Abstand der Ladungen, und als Hamilton-Operator ergibt sich

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.11)$$

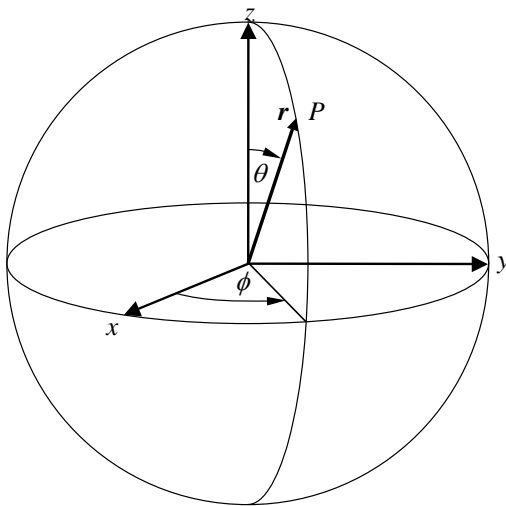


Abb. 3.1 Räumliche Polarkoordinaten (Kugelkoordinaten). Für die Winkel gilt $0 \leq \theta \leq \pi$ und $0 \leq \phi < 2\pi$.

Die gegenüber dem kartesischen Laplace-Operator, G (3.07), komplizierter aussehende Darstellung mit Hilfe der Kugelkoordinaten, G (3.08), gibt für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen eine Vereinfachung des Problems. Man kann als Lösungsansatz Wellenfunktionen einführen, die sich als Produkt von in der Mathematik gut bekannten radialen Funktionen bzw. Kugelfunktionen ausdrücken lassen. Es ist

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) N_{\ell|m|} P_{\ell}^{|m|}(\theta) e^{im\phi} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (3.12)$$

Wir beginnen mit der physikalischen Erklärung des radialen Anteils R dieser Gleichung: n bezeichnet die Hauptquantenzahl, ℓ ist die Bahndrehimpulsquantenzahl mit $\ell < n$ und m (eigentlich m_{ℓ}) ist die Richtungsquantenzahl des Bahndrehimpulses mit $-\ell \leq m \leq \ell$. Für die radiale Wellenfunktion $R_{n\ell}(r)$ wird meist anstelle des Radius r die dimensionslose Größe $\rho = r/a_0$ mit dem Bohr-Wasserstoffradius a_0 verwendet. Für Wasserstoff-ähnliche Kerne mit der Kernladungszahl Z ist anstelle a_0 der Quotient a_0/Z einzusetzen. In den untersten drei Schalen ($n = 1, 2, 3$) stehen für $R(\rho)$:

$$R_{10} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} 2e^{-\rho}, R_{20} = \frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}, R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (3.13)$$

$$R_{30} = \frac{1}{\sqrt{243a_0^3}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}, R_{31} = \frac{1}{\sqrt{486a_0^3}} (4 - \rho) \rho e^{-\frac{\rho}{3}}, R_{32} = \frac{1}{\sqrt{2430a_0^3}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}.$$

Die radialen Wellenfunktionen gehen exponentiell gegen null. Sie können aber, wie R_{20} für $\rho = 2$ bzw. $\rho > 2$ zeigt, auch null werden bzw. negative Werte annehmen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in radialer Richtung berechnen sich aus der Größe $4\pi\rho^2 R_n^2$.

$N_{\ell|m}$ bezeichnet in G (3.12) eine Normierungskonstante. Die nur noch von θ abhängenden Kugelfunktionen $P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta)$ stellen für $m = 0$ die nach Adrien Marie Legendre benannte Polynome dar. Für $m \neq 0$ werden sie als assoziierte Legendre-Funktionen vom Grad ℓ und der Ordnung $|m|$ bezeichnet. Auf der rechten Seite von G (3.12) wird die Kugelflächenfunktion $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = N_{\ell|m} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi)$ verwendet. Für $\ell = 0, 1$ und 2 sind die Funktionen in G (3.11) angegeben. Im Hinblick auf weitere notwendige Umformungen sind neben Kugelkoordinaten auch kartesische Koordinaten in G (3.14) verwendet worden. Man erhält $Y_{\ell m}(x/r, y/r, z/r)$ mit den Gleichungen (3.09) und der Beziehung $\exp(i\phi) = \cos\phi + i \sin\phi$ aus den Darstellungen für $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$.

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \\
 Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}, & Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}, \\
 Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{(x \pm iy)z}{r^2}, & Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \left(\frac{x \pm iy}{r}\right)^2.
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Wir haben nun das Problem, eine anschauliche räumliche Darstellung der Wellenfunktion $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ für ausgewählte Quantenzahlen n, ℓ und m zu finden. Vorerst stört uns dabei noch der komplexe Faktor in den Kugelfunktionen mit $m > 0$. Ein Ergebnis der Quantenmechanik ist, dass in Abwesenheit eines äußeren Feldes die Funktionen $Y_{\ell m}$ eine ℓ -fache Entartung haben, mit anderen Worten: ℓ Funktionen $Y_{\ell m}$ haben den gleichen Energie-Eigenwert. Eine andere Aussage der Quantenmechanik ist, dass die Linearkombination entarteter Funktionen ebenfalls Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen. Man erkennt sofort aus G (3.14), dass durch eine Addition bzw. Subtraktion von Funktionen mit entgegengesetztem Vorzeichen von m der Imaginärteil oder der Realteil zum Verschwinden gebracht werden kann. Es sind zum Beispiel

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_{2p,1} + \psi_{2p,-1}) \quad \text{und} \quad \psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{2p,1} + \psi_{2p,-1}) \tag{3.15}$$

reelle Funktionen. Die Funktionen für $m = 0$ sind ohnehin reell, vgl. G (3.14). Bei der Indizierung der reellen Funktionen haben wir einen Vorgriff auf Kapitel 3.2 gemacht: Funktionen, die zur Bahnquantenzahl $\ell = 0, 1$ bzw. 2 gehören, indizieren wir mit s, p bzw. d. Der Index 2p steht also für $n = 2$ und $\ell = 1$. Als dritte Stelle im Index fügen wir die Koordinate(n) an, von der (denen) die Wellenfunktion abhängt. Setzen wir die entsprechenden Funktionen aus den jeweiligen rechten Seiten der Gleichungen (3.14) in die Summe oder Differenz von zwei Wellenfunktionen mit paritätischen Werten von m , z. B. in G (3.15) ein, erkennt man sofort die entsprechende Koordinate x, y oder z für $\ell = 1$, bzw. $z^2, xz, yz, x^2 - y^2$ oder xy für $\ell = 2$:

$$\begin{aligned}
 \psi_{1s} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{10}, \quad \psi_{2p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21} \frac{x}{r}, \quad \psi_{2p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21} \frac{y}{r}, \quad \psi_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21} \frac{z}{r}, \\
 \psi_{3d_{z^2}} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} R_{30} \frac{3z^2 - r^2}{2r^2}, \quad \psi_{3d_{zx}} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{31} \frac{zx}{r^2}, \quad \psi_{3d_{yz}} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{31} \frac{yz}{r^2}, \\
 \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{32} \frac{x^2 - y^2}{2r^2}, \quad \psi_{3d_{xy}} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{32} \frac{xy}{r^2}.
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Die Gleichungen (3.16) lassen Flächen erkennen, auf denen der Funktionswert null ist. Solche Flächen der Nullstellen der Funktionen werden dargestellt z. B. für $2p_x$ durch $x = 0$, y beliebig, z beliebig, für $3d_{z^2}$ durch $z = \pm 3^{-1/2} r$, x beliebig, y beliebig oder für $3d_{xz}$ durch $x = 0$, y beliebig, z beliebig und $z = 0$, y beliebig, x beliebig.

Die Gleichungen (3.12), (3.13) und (3.16) erlauben nun im Prinzip eine dreidimensionale Darstellung der Werte der Wellenfunktionen für $n = 1, 2$ und 3 . Wir beginnen mit den kugelförmigen s -Orbitalen. $1s$ hat keine, $2s$ hat eine und $3s$ hat zwei radiale Nullstellen. Wir stellen die Orbitale im Schnitt (z : B. $z = 0$) dar, wobei die Graustufe (Schwärzung) in der Abbildung 3.2 mit dem Wert der Wellenfunktion wächst. Ein Problem dieser Darstellung ist beim $3s$ -Orbital ersichtlich: Nach G (3.13) entspricht der mittlere Ring einem negativen Wert der Wellenfunktion, während alle anderen Ringe in der Abbildung positiven Werten entsprechen. Der Unterschied des Vorzeichens kann mit dieser Darstellung nicht vermittelt werden.

Eine einfachere Prozedur müssen wir für die komplizierteren p - und d -Orbitale verwenden. Wir teilen den Raum in möglichst kleine Gebiete auf, in denen sich das Elektron mit ca. 90 % Wahrscheinlichkeit aufhält. In dem restlichen (diese kleinen Gebiete umschließenden und zusammenhängenden) Raum verbleiben nur 10 % der Elektronendichte. Graphisch stellen wir dann dreidimensional die *Grenzflächen* dieser Gebiete oder zweidimensional die Grenzlinien dar. Nur das $1s$ -Orbital ist durch *ein* geschlossenes Gebiet darstellbar. Die voneinander getrennten Gebiete kennzeichnen wir zusätzlich mit dem Vorzeichen der Wellenfunktion in dem Gebiet. Die einfachsten p -Orbitale sind die $2p$ -Orbitale, die einfachsten d -Orbitale sind die $3d$ -Orbitale. Abbildung 3.3 zeigt dreidimensionale Darstellungen dieser Orbitale.

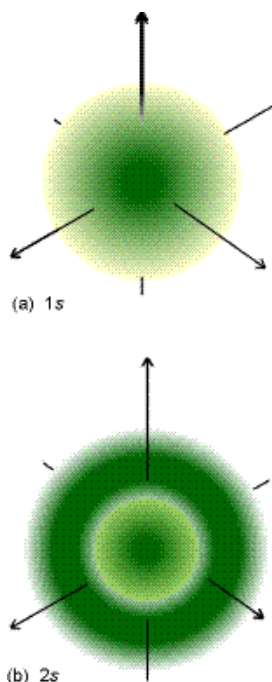
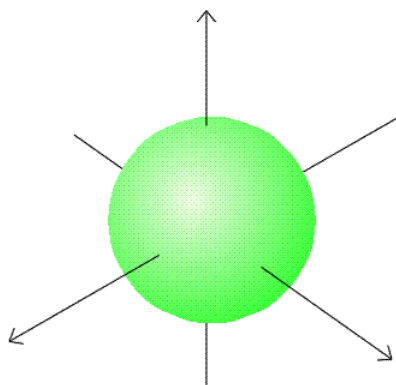


Abb. 3.2 Die s -Orbitale des Wasserstoffatoms, links $1s$, links unten $2s$ mit Graustufen, unten ein beliebiges s -Orbital mit 90 %-Oberfläche (aus Atkins6E, Abb. 13.11+13.12).



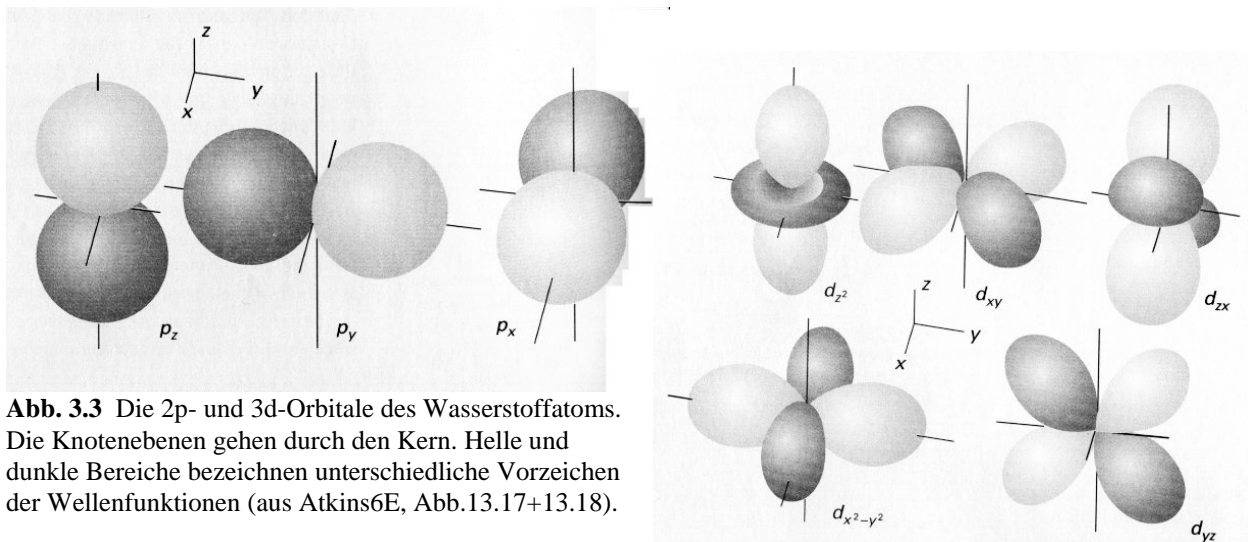


Abb. 3.3 Die 2p- und 3d-Orbitale des Wasserstoffatoms. Die Knotenebenen gehen durch den Kern. Helle und dunkle Bereiche bezeichnen unterschiedliche Vorzeichen der Wellenfunktionen (aus Atkins6E, Abb.13.17+13.18).

Obige Gleichungen gelten nur für das Wasserstoffatom und müssen für Wasserstoff-ähnliche Atome mit einem Elektron in der äußeren Schale etwas erweitert werden. Für die mehre Elektronen in den äußeren Schalen verzichten wir ganz auf eine quantenmechanische Beschreibung. Eine zusammenfassende Darstellung der Aufspaltung der Elektronenniveaus auch für Mehrelektronensysteme und für lineare Moleküle erfolgt in Kapitel 3.2 unter Verzicht der Darstellung der quantenmechanischen Grundlagen.

3.1.2 Von Atom- zu Molekülorbitalen

Das am einfachsten zu berechnende molekulare Gebilde ist das Wasserstoff-Molekül-Ion, das aus einem Elektron und zwei Kernen mit jeweils einem Proton besteht. Doch schon die Behandlung dieses Drei-Teilchen-Problems ist so schwierig, dass zuerst eine Näherung eingeführt wird: Kernzustände werden als unabhängig von Elektronenzuständen betrachtet. Diese als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnete Vereinfachung lässt sich damit begründen, die viel schwereren Kerne auf eine Änderung der Zustände der leichteren Elektronen kaum reagieren. Damit reduziert sich die Betrachtung des Elektrons auf die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Potential zweier Kerne A und B mit dem Abstand R . Das Potential, in dem sich das Elektron bewegt ist durch

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (3.17)$$

zu ersetzen, und im Hamiltonoperator steht die im Rahmen der Näherung als unendlich klein gegenüber der Kernmasse angenommene Elektronenmasse m_e :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right). \quad (3.18)$$

Beim Vergleich von G (3.18) mit G (3.11) muss noch darauf hingewiesen werden, dass für das Molekül-Ion sich die Gesamtenergie aus dem Eigenwert E der Schrödinger-Gleichung und der Kern-Kern-Abstoßung

$$V_{\text{Kern-Kern}}^{\text{Abstoßung}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.19)$$

zusammensetzt. Nehmen wir nun an, dass sich das Elektron sehr nahe am Kern A (bzw. B) aufhält. Dann kann wegen $r_A \ll r_B$ (bzw. $r_B \ll r_A$) der Term $1/r_B$ (bzw. $1/r_A$) vernachlässigt werden, und G (3.18) beschreibt dann ebenso wie G (3.11) Atomorbitale. Demnach sollte sich die Wellenfunktion eines Elektrons im Molekül-Ion, das sich in unmittelbarer Nähe der Kerne aufhält, durch die Überlagerung von zwei Atomorbitalen darstellen lassen:

$$\begin{aligned} \psi &= N[\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)] \text{ und} \\ \psi^2 &= N^2\left[\{\psi_{1s}(A)\}^2 + \{\psi_{1s}(B)\}^2 + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)\right] \text{ mit} \\ \int \psi^2 d\tau &= 1 \quad \text{und} \quad S = \int \psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) d\tau = \frac{1}{2N^2} - 1. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Der Normierungsfaktor N sichert die Einhaltung der für Wellenfunktionen üblichen Normierungsbedingung $\int \psi^2 d\tau = 1$ in Bezug auf das Molekülorbital. S bezeichnet hier das sogenannte Überlappungsintegral. Gleichung (3.20) stellt eine Linearkombination von Atomorbitalen dar (engl. *Linear Combination of Atomic Orbitals* = LCAO). Während die s-Atomorbitale eine Kugelsymmetrie haben, weist das durch G (3.20) definierte Molekülorbital nur eine Rotationssymmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse auf. Solche rotationssymmetrischen Elektronendichten werden generell als σ -Orbitale bezeichnet, vgl. Kapitel 3.2, und die Gesamtbezeichnung für den Zustand in G (3.20) ist 1σ -Orbital.

Als Bindungs-Orbitale werden solche Zustände bezeichnet, deren Besetzung durch ein Elektron eine Verringerung der Gesamtenergie E des Moleküls zur Folge hat. Betrachten wir die Abhängigkeit dieser Energie vom Kern-Kern-Abstand r eines zweiatomigen Moleküls, verringert sie sich von einem festen Wert für $r = \infty$ und $E = 0$ (Konvention für Festlegung der Energieskala) mit abnehmenden r bis zu einem Minimum für $r = r_e$ und $E = -D_e$, vgl. Abb. 3.4. Ursache der Verringerung ist die Anhäufung der Elektronendichte im Kernzwischenraum infolge der zunehmenden Überlappung der beiden Atomorbitale. Im Minimum wird dieser Effekt durch die Abstoßung zwischen den beiden positiv geladenen Kernen gerade kompensiert. Im Rahmen der hier vorgestellten LCAO-Näherung kann für H_2^+ die sogenannte Gleichgewichts-Bindungslänge $r_e = 130$ pm und die sogenannte spektroskopische Dissoziationsenergie mit $D_e = 1,77$ eV bestimmt werden. Die entsprechenden experimentell bestimmten Werte von $r_e = 106$ pm und $D_e = 2,6$ eV zeigen, dass die LCAO-Methode zur Berechnung von Molekülorbitalen schon beim einfachsten Beispiel keine genauen Werte liefert. Das schränkt aber ihre Brauchbarkeit für eine qualitative Erklärung der Molekülorbitale nicht ein.

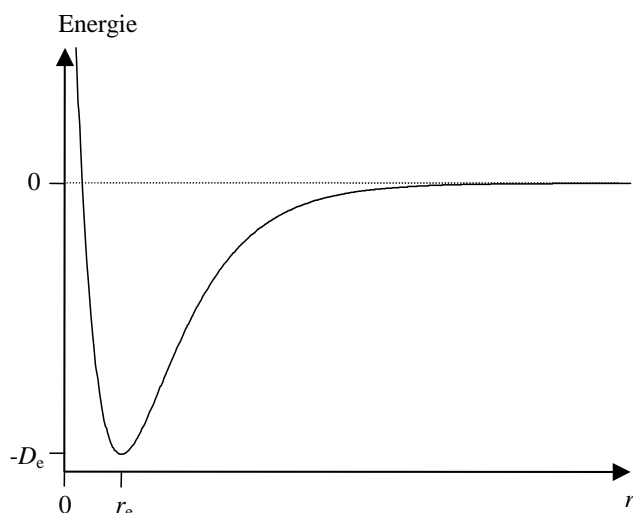


Abb. 3.4 Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls. Der Kern-Kern-Abstand im Potentialminimum wird mit r_e bezeichnet und die minimale Energie liegt um D_e unter dem Wert 0 für das dissoziierte Molekül ($r = \infty$).

Ein Antibindungs-Orbital erhält man, wenn die 1s-Atomorbitale nicht addiert sondern subtrahiert werden:

$$\begin{aligned} \psi' &= N[\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)] \text{ und} \\ \psi'^2 &= N^2 \left[\{\psi_{1s}(A)\}^2 + \{\psi_{1s}(B)\}^2 - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) \right]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Der Term in G (3.21) links unten verringert die Elektronendichte zwischen den Kernen und erhöht die Gesamtenergie im Vergleich zu den separierten Atomen. Das Orbital wird mit $1s\sigma^*$ bezeichnet, wobei σ wiederum für die Rotationssymmetrie steht, und alle Antibindungs-Orbitale mit einem Stern versehen sind.

Für die Beschreibung weiterer Molekülorbitale betrachten wir Moleküle, die aus zwei gleichen Atomen der 2. Periode zusammengesetzt sind. Für $2s\sigma$ und $2s\sigma^*$ -Orbitale gelten gleiche Betrachtungen wie beim H_2^+ . Hinzu kommen die $2p$ -Orbitale, die wir entsprechend G (3.15) mit $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ bezeichnen. Die ausgezeichnete z -Richtung ist im zweiatomigen Molekül mit der Bindungsrichtung identisch. Wegen der Rotationssymmetrie eines zweiatomigen Moleküls sollten sich die Kombinationen der $2p_x$ -Orbitale nicht von den Kombinationen der $2p_y$ -Orbitale, wohl aber von denen der $2p_z$ -Orbitale unterscheiden: $2p_{x,y} + 2p_{x,y}$ ergibt $2p_{x,y}\pi$, $2p_{x,y} - 2p_{x,y}$ ergibt $2p_{x,y}\pi^*$, $2p_z + 2p_z$ ergibt $2p\sigma^*$ und $2p_z - 2p_z$ ergibt $2p\sigma$. Die π -Orbitale haben eine Knotenebene durch die Molekülverbindungsachse in z -Richtung.

Allgemein gibt es in den oberen Schalen neben Bindungs- und Antibindungs-Orbitalen auch Nichtbindungs-Orbitale, die keinen Einfluss auf die Gesamtenergie des Moleküls haben. Bei Beteiligung von d -Elektronen in der dritten und höheren Perioden haben wir es mit δ -Orbitalen zu tun, vgl. Kapitel 3.2.

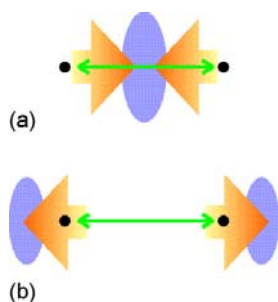


Fig. 14.22 taken from Atkins 6E: A partial explanation of the origin of bonding and antibonding effects. (a) In a bonding orbital, the nuclei are attracted to the accumulation of electron density in the internuclear region. (b) In an antibonding orbital, the nuclei are attracted to an accumulation of electron density outside the internuclear region.

Fig. 14.23 taken from Atkins 6E: A molecular orbital energy level diagram for orbitals constructed from the overlap of H1s orbitals; the separation of the levels corresponds to that found at the equilibrium bond length. The ground electronic configuration of H₂ is obtained by accommodating the two electrons in the lowest available orbital (the bonding orbital).

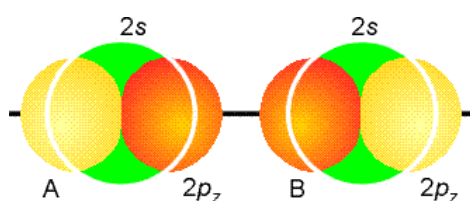
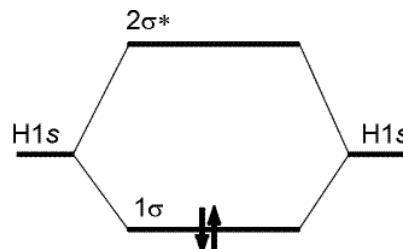


Fig. 14.25 taken from Atkins 6E: According to molecular orbital theory, σ orbitals are built from all orbitals that have the appropriate symmetry. In homonuclear diatomic molecules of Period 2, that means that two $2s$ and two $2p_z$ orbitals should be used. From these four orbitals, four molecular orbitals can be built.

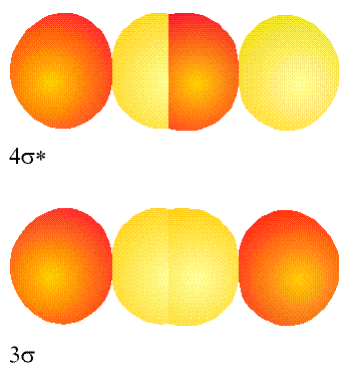


Fig. 14.26 taken from Atkins 6E: A representation of the composition of bonding and antibonding σ orbitals built from the overlap of p orbitals. These illustrations are schematic.

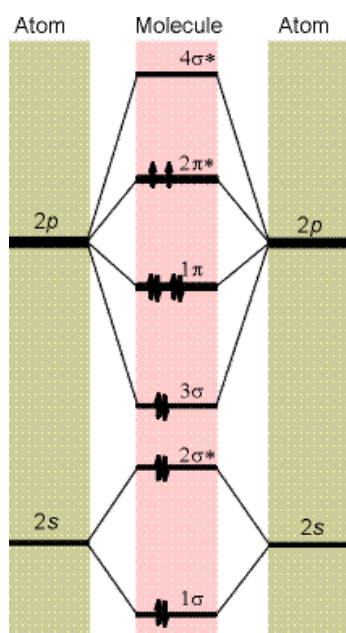


Fig. 14.29 taken from Atkins 6E: The molecular orbital energy level diagram for homonuclear diatomic molecules. As remarked in the text, this diagram should be used for O₂ and F₂.

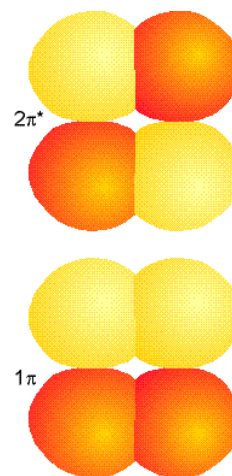


Fig. 14.27 taken from Atkins 6E: A schematic representation of the structure of π bonding and antibonding molecular orbitals.

Abb. 3.5 Abbildungen stellen einige Molekülorbitale und Orbitalenergien dar, die aus AtkinsE6 entnommen sind.

3.1.3 Der harmonische Oszillator

Ein Teilchen führt eine harmonische Bewegung in x -Richtung aus, wenn für die auf das Teilchen wirkende Kraft F bzw. für das Potential V

$$F = -fx \quad \text{bzw.} \quad V = \frac{1}{2} fx^2 \quad (3.22)$$

gelten. f bezeichnet die Schwingungskraftkonstante. Das Einsetzen des Potentials in die Schrödinger-Gleichung, vgl. G (3.04) und G (3.05), ergibt die Webersche Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} fx^2 \psi = E \psi \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + (\varepsilon - y^2) \psi = 0. \quad (3.23)$$

Die Substitutionen, die in G (3.23) zur Weber-Gleichung führen, sind

$$y = \frac{x \sqrt[4]{mf}}{\sqrt{\hbar}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{f}}. \quad (3.24)$$

Macht man von der klassischen Schwingungs-Kreisfrequenz des harmonischen Oszillators

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{Gebrauch, ergibt sich} \quad \varepsilon = \frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}.$$

Während hier der harmonische Oszillator durch die Bewegung *eines* Teilchens im Kraftfeld beschrieben wird, ist das einfachste Beispiel aus der Schwingungsspektroskopie die Schwingung *zweier* Atome eines zweiatomigen Moleküls um dessen Schwerpunkt. Für diesen Fall wäre in G (3.23) die Masse m durch die reduzierte Masse m_r zu ersetzen und $x = r - r_e$ bezeichnet dann die Verschiebung des Atomabstands r gegenüber dem "Gleichgewichtsabstand".

Für die Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.23) wird der Ansatz $\psi = H \exp(-y^2/2)$ gemacht, und es ergibt sich die in der Mathematik wohlbekannte Hermitesche Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} - 2y \frac{\partial H}{\partial y} + (\varepsilon - 1)H = 0. \quad (3.25)$$

Wenn $H(y)$ als Polynom gewählt wird, geht ψ für sehr großes y gegen null. Endliche Lösungen dieser Differentialgleichung existieren nur für $\varepsilon = 2v + 1$ mit $v = 0, 1, 2, \dots$, und damit wird

$$E_v = (2v + 1) \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (3.26)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind in Abb. 3.6 dargestellt. Sie berechnen sich aus

$$\psi_v = N_v H_v(y) \exp(-y^2/2). \quad (3.27)$$

$N_v = [(\hbar\pi/m\omega)^{1/2} 2^v v!]^{-1/2}$ ist ein Faktor zur Einhaltung der Normierungsbedingung $\int \psi^2 dy = 1$. Die Hermiteschen Polynome sind $1, 2y, 4y^2 - 2, 8y^3 - 12y$ und $16y^4 - 48y^2 + 12$ für $v = 0, 1, 2, 3$ und 4 . Die allgemeine Gleichung zur Berechnung dieser Polynome ist:

$$H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)^v e^{-y^2}. \quad (3.28)$$

Bei Einsetzen zweier unterschiedlicher Wellenfunktionen für v und v' in $\int \psi(v) \psi(v') dy$ verschwindet das Integral, wie für orthogonale Wellenfunktionen notwendig ist.

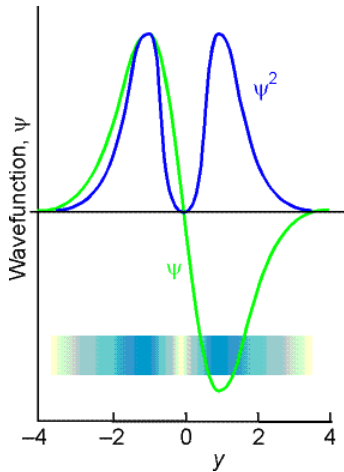


Fig. 12.18 taken from Atkins 6E: The normalized wavefunction and probability distribution (shown also by shading) for the first excited state of a harmonic oscillator.

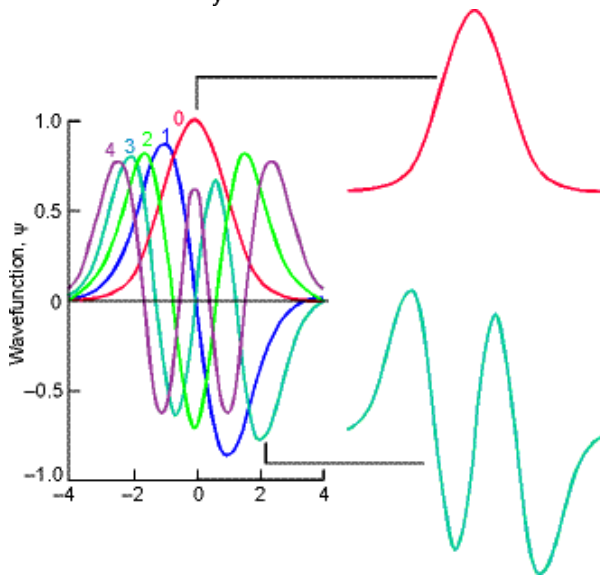


Fig. 12.19 taken from Atkins 6E: The normalized wavefunctions for the first five states of a harmonic oscillator. Even values of v are black; odd values are green. Note that the number of nodes is equal to v and that alternate wavefunctions are symmetrical or antisymmetrical about $y = 0$ (zero displacement).

Fig. 12.20 taken from Atkins 6E: The probability distributions for the first five states of a harmonic oscillator represented by the density of shading. Note how the regions of highest probability (the regions of densest shading) move towards the turning points of the classical motion as v increases.

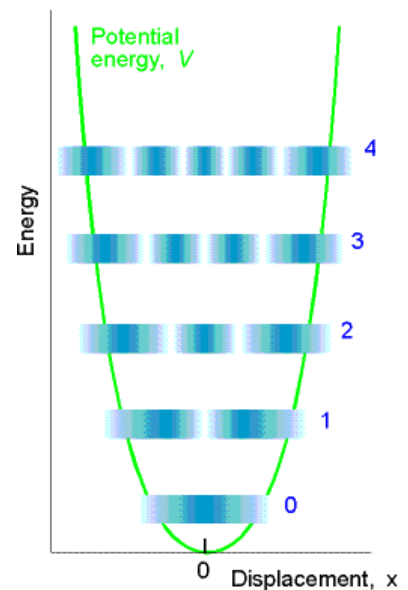


Abb. 3.6 Darstellung der Wellenfunktionen ψ und Wahrscheinlichkeitsdichten ψ^2 des harmonischen Oszillators entnommen aus Atkins6E.

3.1.4 Der starre Rotator

Für die Rotation betrachten wir zwei Spezialfälle, ersten das zweiatomige oder lineare Molekül und zweitens das Molekül mit einem rotationssymmetrischen Trägheitstensor. Kugelkoordinaten sind für die Beschreibung des starren Rotators gut geeignet, da der Radius r einen konstanten Wert hat. Beim linearen Rotator kann die Rotation um die Molekülachse wegen des verschwindenden Trägheitsmoments vernachlässigt werden, und die Rotationsachse stellt sich wegen der Fliehkräfte senkrecht zu Molekülachse ein, d. h. auch $\theta = \pi/2$ ist ein konstanter Wert. Zur Berechnung der Wellenfunktionen und Energieeigenwerte verwenden wir die Schrödinger-Gleichung, G (3.04) und G (3.06), wobei das Potential V wegfällt. Der Laplace-Operator, G (3.08), vereinfacht sich dadurch, dass die Ableitungen bezüglich r (und bei linearen Molekülen bezüglich θ) wegfallen. Insgesamt ergibt sich damit für ein zweiatomiges Molekül mit der reduzierten Masse m_r , dem Trägheitsradius r und dem Trägheitsmoment $I = m_r r^2$ senkrecht zur Molekülverbindungsachse

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_r r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = E\psi. \quad (3.29)$$

Daraus folgt die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi. \quad (3.30)$$

Lösungsansatz ist

$$\psi_J = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(iJ\phi) \quad \text{mit} \quad J = \pm \frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}, \quad (3.31)$$

wobei die Größe J durch die zyklische Randbedingung

$$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(iJ\phi) = \psi_J(\phi) = \psi_J(\phi + 2\pi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(iJ[\phi + 2\pi]) \quad (3.32)$$

auf die Werte

$$J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.33)$$

beschränkt wird. J ist die Rotationsquantenzahl und die zugehörigen Energiewerte ergeben sich als

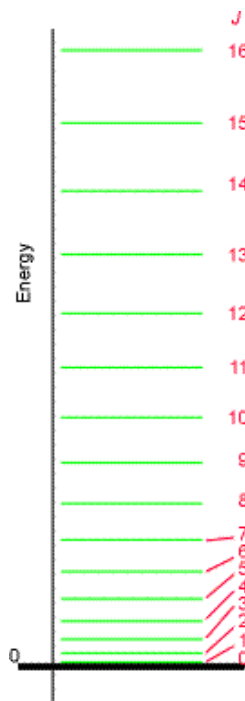
$$E = \frac{J^2 \hbar^2}{2I}. \quad (3.34)$$

Dieses anschaulich hergeleitete Ergebnis stimmt leider nicht mit dem experimentellen Befund überein. Ursache ist, dass wir die Rotationsachse willkürlich festgelegt haben, obwohl alle Achsen senkrecht zur Molekülachse vorkommen können. Eine Übereinstimmung mit Rotationspektren linearer Moleküle wird erzielt, wenn man J^2 durch $J(J+1)$ ersetzt.

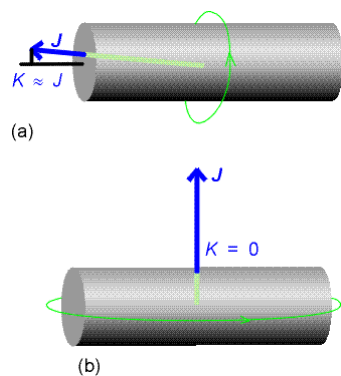
Für die Betrachtung nichtlinearer aber rotationssymmetrischer Moleküle machen wir keine Einschränkung über die Richtung der Rotationsachse und kennzeichnen den Rotationssymmetrischen Trägheitstensor durch das Trägheitsmoment parallel zur Symmetrieachse $I_{\parallel} = I_z = I_A$ und das Trägheitsmoment senkrecht zur Symmetrieachse $I_{\perp} = I_x = I_y = I_B$. Der Laplace-Operator in G (3.08) reduziert sich um den Term, der die Ableitung nach r enthält. Dementsprechend enthält auch die Wellenfunktion nicht den radialen Anteil, der in G (3.12) für die Wellenfunktion der Elektronen steht. Die Kugelfunktionen, vgl. G (3.14), beschreiben nun mit den θ bzw. ϕ -abhängigen Anteilen die Wellenfunktionen für die Rotation des Moleküls um beliebige Achsen. Das Einsetzen dieser Funktionen in den potentialfreien Hamilton-Operator gibt folgende Energiewerte in Abhängigkeit von den Quantenzahlen:

$$E_{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2}{2I_B} [J(J+1) - K^2] + \frac{\hbar^2}{2I_A} K^2, \quad 0 \leq K \leq J. \quad (3.35)$$

Dabei steht die Rotationsquantenzahl J für die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ , die außer null nur positive ganze Zahlen annehmen kann. (Eine Richtungsumkehr der Drehung wie bei obiger Rotation in einer Ebene wird durch eine Addition von 180° zum Winkel θ erreicht.) Die Richtungsquantenzahl m , für die bei den Elektronen $-\ell \leq m \leq \ell$ gilt, wird hier durch k ersetzt, und es wird oft die Konvention $K = |k|$ verwendet. Da K in G (3.35) nur im Quadrat auftritt, könnte dort auch k eingesetzt werden. Für $K = 0$ haben wir es mit einer Rotationsachse senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls zu tun, und es ergibt sich ein Ausdruck analog zu G (3.34), falls in letzterer J^2 durch $J(J+1)$ ersetzt wird. Für $K = J$ dominiert (bei nichtlinearen Molekülen) in G (3.35) für $J \gg 1$ der zweite Term, und die Rotationsachse ist nahezu parallel zur Symmetrieachse.

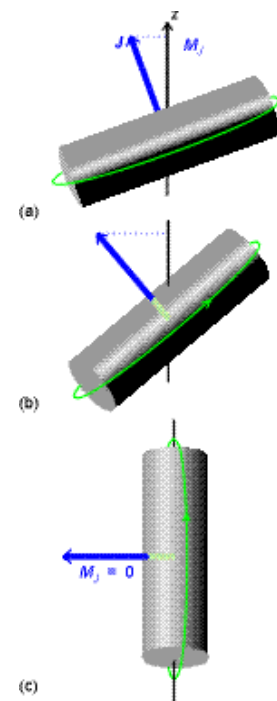


The rotational energy levels of a linear or spherical rotor. Note that the energy separation between neighbouring levels increases as J increases.



The significance of the quantum number K . (a) When $|K|$ is close to its maximum value, J , most of the molecular rotation is around the principal axis. (b) When $K = 0$ the molecule has no angular momentum about its principal axis: it is undergoing end-over-end rotation.

Figures 16.17-16.19 taken from Atkins6E



The significance of the quantum number M_J . All three diagrams correspond to a state with $K = 0$

3.2 Aufspaltung der Elektronenniveaus

Nachdem wir im Kapitel 3.1.1 die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms und in Kapitel 3.1.2 die Kombination von Atom- zu Molekülorbitalen erläutert haben, widmen wir uns in diesem Kapitel den Eigenwerten, ohne weiter von der Quantenmechanik Gebrauch zu machen. Bei Verwendung der Rydberg-Konstante für das Wasserstoffatom R_H , vgl. G (3.03) und darunter, ist

$$E_{n\ell m} = -\frac{hc_0 R_H}{n^2}. \quad (3.50)$$

Die Energie-Eigenwerte hängen nur von der Hauptquantenzahl n , nicht aber von der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ und der Richtungsquantenzahl m des Bahndrehimpulses ab, wenn man geringfügige Aufspaltungen infolge relativistischer und quantenelektrodynamischer Effekte vernachlässigt. Es gilt allgemein für diese Quantenzahlen

$$|m| \leq \ell \leq n - 1. \quad (3.51)$$

Man könnte nun beliebige Übergänge zwischen unterschiedlichen Tripeln von Quantenzahlen erwarten, die den diskreten Frequenzen des Wasserstoffatoms nach G (3.02) entsprechen. Es gelten aber für alle Übergänge Auswahlregeln, die festlegen, welche Übergänge erlaubt sind. Während die Hauptquantenzahl n sich beliebig ändern kann, gilt für die Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ und deren Richtungsquantenzahl m

$$\Delta\ell = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m = 0, \pm 1. \quad (3.52)$$

Das Verbot aller Übergänge $\Delta\ell \neq \pm 1$, ergibt sich aus dem Satz der Erhaltung des Drehimpulses: Ein Photon hat den Spin eins, d. h. den Drehimpuls $1 \cdot \hbar$. Wird ein Photon erzeugt (emittiert) oder vernichtet (absorbiert), muss sich deshalb die Bahndrehimpulsquantenzahl des Elektrons um den Wert eins ändern.

Betrachten wir nun im Alkaliatom das äußere Elektron, das oft als Valenzelektron oder Leuchtelektron bezeichnet wird. Unterschiede zum Wasserstoffatom ergeben sich dadurch, dass einerseits die Ladung des Kerns um die Kernladungszahl Z erhöht und andererseits das elektrische Feld des Kernes durch die inneren Elektronenschalen nach außen abgeschirmt wird. Die um den Faktor Z erhöhte Kernladung wirkt nur in unmittelbarer Nähe des Kerns unvermindert auf Raumelemente der Elektronenladung. Würde sich ein äußeres Elektron räumlich weit außerhalb der inneren Elektronen befinden, wäre die Kernladung durch die Abschirmung bis auf eine Elementarladung kompensiert. Bei Betrachtung der radialen Ladungsverteilung von s-Elektronen auf höheren Bahnen, vgl. R_{20} und R_{30} in G (3.13), ist leicht zu erkennen, dass sie eine nicht verschwindende Ladungsdichte am Kernort ($\rho = 0$) haben. Die radialen Ladungsverteilungen in Gleichung (3.13) zeigen auch, dass sich ihr Schwerpunkt in der Reihenfolge s-Elektronen (R_{20} und R_{30}), p-Elektronen (R_{21} und R_{31}), d-Elektronen (R_{32}) nach außen verschiebt. Damit schirmen die inneren Elektronen ein s-Elektron am schwächsten und ein d-Elektron am stärksten von der Kernladung ab, und die Energiewerte liegen bei gleicher Hauptquantenzahl für s-Elektronen am niedrigsten ($s < p < d$). Diesem Sachverhalt wird durch eine effektive Hauptquantenzahl $n_{\text{eff}}(n, \ell)$ oder durch den Quantendefekt $\Delta(n, \ell)$ Rechnung getragen. Zum Beispiel gilt für die Energierme des Natriumatoms

$$E_{n\ell} = -\frac{R_{\text{Na}} hc_0}{n_{\text{eff}}^2} = -\frac{R_{\text{Na}} hc_0}{(n - \Delta)^2}. \quad (3.53)$$

Die Quantendefekte Δ nehmen in der Reihe der Alkaliatome von Lithium bis Cäsium zu, nehmen mit wachsender Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ ab und hängen nur wenig von der Hauptquantenzahl n ab. Letzteres demonstrieren einige aus den Natriumspektren bestimmte Werte für den Quantendefekt $\Delta(n, \ell)$: 1,37 (3, 0), 1,36 (4, 0), 1,35 (5, 0), 0,88 (3, 1), 0,87 (4, 1), 0,86 (5, 1), 0,010 (3, 2), 0,011 (4, 2), 0,013 (5, 2), 0,000 (4, 3) und $-0,001$ (5, 3).

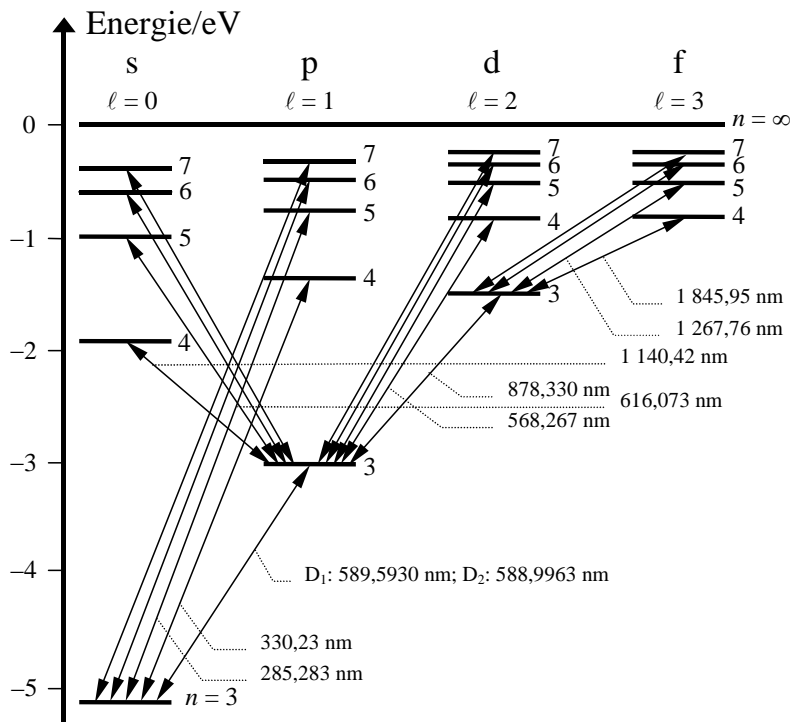


Abb. 3.7 Termschema und Spektralserien des Natriumatoms. Es wurden die Niveaus mit $7 < n < \infty$ weggelassen und die Wellenlängen der Übergänge nur für die untersten Niveaus jeder Serie angegeben. Die Prinzipalserie (p-Serie) hat als gemeinsames unteres Niveau den Grundzustand des Leuchtelektrons $n = 3, \ell = 0, E = -5,12 \text{ eV}$. Die s- und d-Serien gehen vom Zustand $n = 3$ und $\ell = 1$ aus. Für die oberen Niveaus der s-, p-, d- und f-Serien sind $\ell = 0, 1, 2$ und 3 charakteristisch.

Aus G (3.53) und den Quantendefekten $\Delta(n, \ell)$ ergibt sich das in Abb. 3.7 dargestellte Termschema des Natriumatoms. Die Übergänge berücksichtigen die Auswahlregel (3.52). Die übereinander angeordneten Niveaus mit $\ell = 0, 1, 2$ und 3 sind Spektralserien zugeordnet, die mit s, p, d und f bezeichnet worden sind. Diese für die Elektronenterme allgemein gültigen Bezeichnungen haben ihren Ursprung in den Wörtern scharf, **p**rincipal, **d**iffus und **f**undamental. Die Principal-Serie beinhaltet alle Übergänge zwischen Zuständen mit $\ell = 1$ und dem Grundzustand. Da letzterer der bei Raumtemperatur fast ausschließlich besetzte Zustand ist, dominiert die Principal-Serie die Absorptionsspektren. Zwei Nebenserien haben ausgehend von Zuständen mit $\ell = 0$ und $\ell = 2$ das niedrigste Niveau mit $\ell = 1$ als unteren Zustand gemeinsam. Im Emissionsspektrum erscheinen sie als scharfe und diffuse Nebenserien. Diffus wird die letztere Nebenserie durch eine weitere in Abb. 3.8 erläuterte Feinstruktur. Übergänge zwischen Zuständen mit $\ell = 3$ und dem niedrigsten Zustand von $\ell = 2$ gehören zur Bergmann-Serie (Fundamental-Serie), der man früher eine für den Atombau fundamentale Bedeutung zugemessen hatte.

Ausgehend von dieser Bezeichnung der Spektralserien wird ein Elektron als s-Elektron, p-Elektron, d-Elektron oder f-Elektron bezeichnet, wenn es die Bahndrehimpuls-Quantenzahl $\ell = 0, 1, 2$ oder 3 hat. Für $\ell = 4, 5, 6$ usw. fährt man in alphabetischer Reihenfolge g, h, i usw. fort. Bei den noch zu behandelten Mehrelektronensystemen addieren sich die Bahndrehimpuls-Quantenzahlen der einzelnen Elektronen zu einer Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl L . Die Zustände L werden analog als S-, P-, D- und F-Zustände für $L = 0, 1, 2$ und 3 bezeichnet.

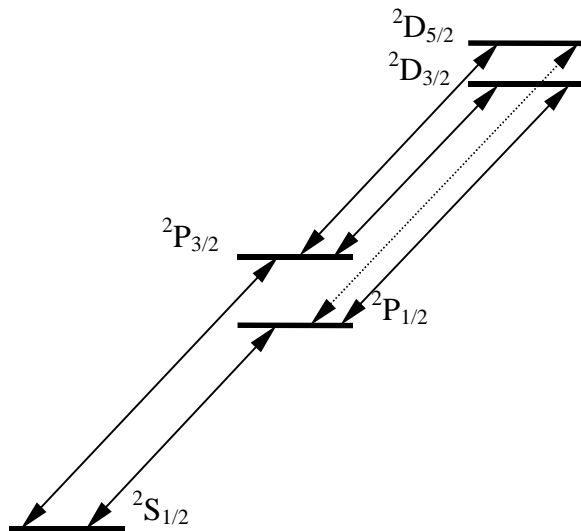


Abb. 3.8 Feinstrukturaufspaltung der Alkaliatome. Der Energieunterschied der Aufspaltung infolge des unterschiedlichen Gesamtdrehimpulses ist stark vergrößert dargestellt. $P \leftrightarrow D$ enthält neben dem Linientripel der diffusen Nebenserie einen gestrichelt dargestellten verbotenen Übergang.

Für den Eigendrehimpuls von Elektronen und Kernen hat sich der englische Ausdruck „Spin“ eingebürgert (engl. *spin* = Dreh). Im Stern-Gerlach-Versuch (siehe Kap. 5 bzw. Abb. 5.1) wurde nachgewiesen, dass das Elektron den Spin $|s| = \frac{1}{2}$ mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ hat. (Der hier eingeführte Spin s und der weiter unten eingeführte Gesamtspin S dürfen keinesfalls mit den Termsymbolen s und S des vorigen Absatzes verwechselt werden.) Durch Überlagerung von Bahndrehimpuls und Spin ergibt sich für ein einzelnes Elektron der Gesamtdrehimpuls $j = \ell + s$. Die Richtung der Vektoren zueinander wird durch die quantenmechanische Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ für die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl j bei optischen Übergängen festgelegt. Sie lässt nur eine parallele bzw. antiparallele Einstellung von Spin und Bahndrehimpuls zu, und es gilt $j = \ell \pm \frac{1}{2}$. Dadurch spalten alle Energierterme mit Ausnahme der Zustände mit $\ell = 0$ zweifach auf. Diese sogenannte Feinstrukturaufspaltung als Folge der Wechselwirkung von Bahn- und Spinmomenten in atomaren Feldern nimmt mit zunehmendem n und ℓ ab. Alle Linien, an denen ein s -Zustand und ein anderer Zustand beteiligt sind, spalten zu einem Dublett auf. Das gilt für die Hauptserie und die scharfe Nebenserie. Für die Aufspaltung der D-Linie des Natriumspektrums sind schon in Abb. 3.7 die zwei Wellenlängen angegeben. Für die diffuse Nebenserie sind beide beteiligten Niveaus aufgespalten und prinzipiell vier Übergänge möglich. Einer davon ist verboten. Es bleibt ein Triplet übrig, wobei der Übergang mit $\Delta j = 0$ eine relativ geringe Intensität hat, da sich ℓ und s gleichzeitig ändern müssen, siehe Abb. 3.8.

Mehrelektronensysteme erfordern eine Unterscheidung zwischen der Bezeichnung des Elektrons, z. B. $2p$ für $n = 2$ und $\ell = 1$, und der Bezeichnung des Zustands mit großen Buchstaben. Beim Einelektronensystem bedeutet die Bezeichnung $2^2P_{3/2}$ (sprich zwei-Dublett-P-drei halbe) $n = 2$, $(2s + 1) = (2S + 1) = 2$, $\ell = L = 1$ und $j = J = 3/2$. Mehrere Elektronen koppeln in verschiedener Weise. Bei sehr schweren Atomen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung der einzelnen Elektronen wesentlich stärker als die Wechselwirkung zwischen Bahnmomenten (oder Spinmomenten) benachbarter Elektronen. Es summieren sich die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen j zu einem Gesamtdrehimpuls J , und man spricht von einer jj -Kopplung. Beim Quecksilber zeigt sich zwar in der intensiven Interkombinationslinie der Quecksilberhochdrucklampen bei 253,7 nm noch eine Eigenschaft der jj -Kopplung aber die andere für leichte Atome typische LS -Kopplung kann ebenfalls beobachtet werden.

Für leichte Atome besteht ein Interkombinationsverbot zwischen Singulett- und Triplett-Termen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkungen einzelner Elektronen sind geringer als die gegenseitige Kopplung der Bahnmomente oder Spinmoment benachbarter Elektronen. Der Gesamtdrehimpuls des Systems ergibt sich aus der Summe von L und S . Man spricht von der LS -Kopplung, die nach ihrer Entdeckung in den Erdalkalispektren durch Henry Norris Russell und Frederick Albert Saunders im Jahre 1925 auch Russell-Saunders-Kopplung genannt wird.

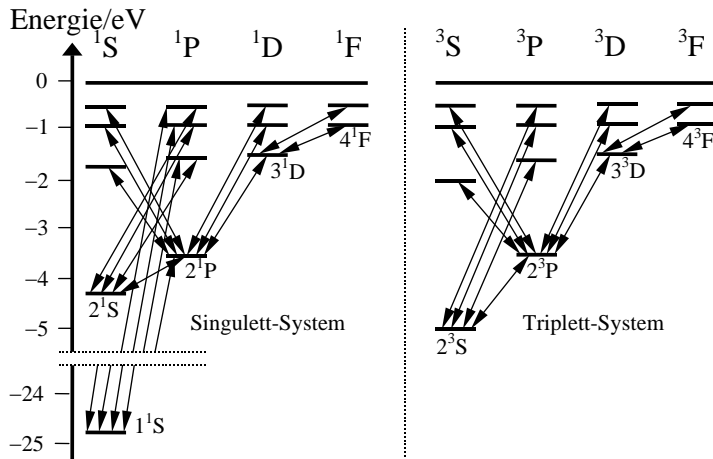


Abb. 3.9 Termschema des Heliumatoms. Der 1^1S -Zustand hat die Energie $-24,77$ eV, während der 2^3S -Zustand bei $-5,00$ eV liegt. Die hier dargestellten Übergänge betreffen ein Elektron, während das andere im Zustand $1s$ verbleibt.

Abbildung 3.9 zeigt Singulett- und Triplett-Terme des Heliumatoms für $1 \leq n \leq 5$. Auf eine Darstellung der Triplett-Aufspaltung wurde verzichtet. Im Triplett-Zustand addieren sich die Elektronenspins zu einem Gesamtspin eins, der drei Einstellungsmöglichkeiten (1, 0, -1) in einem mit dem Gesamtdrehimpuls verknüpften inneren magnetischen Feld hat. Das Spektrum der intensivsten Übergänge liegt im infraroten und sichtbaren Bereich. Der Singulett-Zustand hat entgegengerichtete Elektronenspins mit dem Gesamtspin null. Die intensivsten Übergänge zwischen den Singulett-Termen liegen im ultravioletten Bereich. Bei dem Übergang eines Elektrons zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Termsystem müsste sich auch dessen Spin ändern. Solche Übergänge sind verboten und treten dementsprechend nur selten auf. Wegen der nicht beobachtbaren Interkombination ist man früher von zwei chemisch sehr ähnlichen und physikalisch verschiedenen Spezies von Heliumatomen ausgegangen und hat sie Parhelium ($S = 0$) und Orthohelium genannt.

Allgemein gilt bei den leichten Atomen für den resultierenden Bahndrehimpuls L , den resultierenden Spin S und den resultierenden Gesamtdrehimpuls J mit i als laufenden Index für die Elektronen

$$\begin{aligned}
 L &= \sum_i \ell_i \quad \text{mit } \Delta L = \pm 1, \\
 S &= \sum_i s_i \quad \text{und} \\
 J &= L + S \quad \text{mit } \Delta J = \pm 1 \text{ oder } \Delta J = 0 \text{ für } J \neq 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.54}$$

G (3.54) enthält die Summation von Vektoren, ohne eine Aussage über die Richtungen der zu summierenden Vektoren zu machen. Deshalb ist sie für die Berechnung der Summen wenig geeignet. Es kommt der Umstand zu Hilfe, dass die Bahndrehimpulse ℓ_i der einzelnen Elektronen um den Gesamtbahndrehimpuls L präzessieren. Deshalb kann die vektorielle Addition der ℓ_i durch die Addition entsprechender Richtungsquantenzahlen ersetzt werden. Wir bezeichnen mit $m_i^\ell = \ell_i, \ell_i - 1, \dots, -\ell_i$ die $2\ell_i + 1$ Richtungsquantenzahlen des Bahndrehimpulses

des i -ten Elektrons. Den Index ℓ der Richtungsquantenzahl des Bahndrehimpulses mussten wir hier einführen, weil noch ein ähnlicher Sachverhalt für den Eigendrehimpuls ausgedrückt werden soll: Beim Gesamtspin ersetzen wir die Summe der einzelnen Spins in G (3.54) durch die Summe der Richtungsquantenzahlen der Spins $m_i^s = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$.

Die Multiplizität der Terme (Singulett, Dublett, Triplett usw.) ist $2S + 1$. Man kann sie in analoger Weise beschreiben: S präzisiert um die Richtung von J (gleiches gilt für L). Daraus ergeben sich als Richtungsquantenzahlen des Gesamtspins $M^S = S, S - 1, \dots, -S$, die die $2S + 1$ -fache Multiplizität der Terme erzeugen. Das gilt für $L \geq S$, andernfalls ist die Multiplizität nur $2L + 1$. Welche Multiplizitäten bei einer gegebenen Elektronenkonfiguration nun auftreten können, ergibt sich aus der Gesamtzahl N der Elektronen in der äußeren Hülle. Der resultierend Spin für N Elektronen mit dem Spin $s = \frac{1}{2}$ kann den maximalen Wert $N/2$ und um ganze Zahlen geringere positive Werte annehmen. Damit ist die maximale Multiplizität $2S + 1 = N + 1$, und um zwei geringere positive Werte können ebenfalls auftreten, d. h. Duplett für Alkaliatome, Triplett und Singulett für Zweielektronen-Atome, Quartett und Duplett für Dreielektronen-Atome usw. Der Gesamtspin der Elektronen einer Schale wächst mit zunehmender Zahl der Elektronen, bis die Schale halbvoll ist. Danach sinkt der Gesamtspin und wird null für eine volle Schale. Das ergibt sich aus dem 1925 von Linus Pauling begründeten Ausschließungsprinzip: Nicht mehr als zwei Elektronen können ein Orbital besetzen, und wenn zwei Elektronen in einem Orbital sind, muss ihr Spin gepaart (plus und minus) sein. Mit anderen Worten: Zwei Elektronen eines quantenmechanischen Systems dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Den Grundzustand von Atomen kann man mir der 1927 von Friedrich Hund empirisch gefundene Regel bestimmen. Man betrachte nur die Elektronen in der äußeren Schale (bzw. in den äußeren nicht abgeschlossenen Schalen von Übergangsmetallen). Der Term mit dem für die gegebene Elektronenzahl größtmöglichen Wert von S und dem größten bei diesem S möglichen Wert von L hat die kleinste Energie. Damit sind S und L festgelegt. Für den Gesamtdrehimpuls gilt $J = L - S$ für eine weniger als halbvolle, $J = S$ für eine halbvolle Unterschale, bei der $L = 0$ ist, und $J = L + S$ für eine mehr als halbvolle Unterschale. Für den Grundzustand vereinfachen sich damit die Vektorsummen in G (3.54) zu einfachen Summen:

$$\begin{aligned}
 S &= \text{Max} \left(\sum_i m_i^s \right), \\
 L &= \text{Max} \left(\sum_i m_i^\ell \right) \text{ unter Beachtung des maximalen } S \\
 &\text{und je nach } \frac{\text{Zahl der Elektronen in der Schale}}{\text{Zahl der Zustände in der Schale}} < \frac{1}{2}, = \frac{1}{2} \text{ oder } > \frac{1}{2} \\
 J &= L - S, \quad J = S \quad \text{oder} \quad J = L + S.
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Für die Grundzustände in Tabelle 3.1 stehen als vorangestellter Index die sich aus $2S + 1$ ergebende Multiplizitäten, als Buchstaben S, P, D, F, G, H, I, K, L die Gesamtbahndrehimpulse $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ und als nachgestellter Index der Gesamtdrehimpuls J .

1	H	$^2S_{1/2}$	$1s^1$	36	Kr	1S_0	$(4s)4p^6$	71	Lu	$^2D_{3/2}$	$(5p)5d^16s^2$
2	He	1S_0	$1s^2$	37	Rb	$^2S_{1/2}$	$(4p)5s^1$	72	Hf	3F_2	$(5p)5d^26s^2$
3	Li	$^2S_{1/2}$	$(1s)2s^1$	38	Sr	1S_0	$(4p)5s^2$	73	Ta	$^4F_{3/2}$	$(5p)5d^36s^2$
4	Be	1S_0	$(1s)2s^2$	39	Y	$^2D_{3/2}$	$(4p)4d^15s^2$	74	W	5D_0	$(5p)5d^46s^2$
5	B	$^2P_{1/2}$	$(2s)2p^1$	40	Zr	3F_3	$(4p)4d^25s^2$	75	Re	$^6S_{5/2}$	$(5p)5d^56s^2$
6	C	3P_0	$(2s)2p^2$	41	Nb	$^6D_{1/2}$	$(4p)4d^45s^1$	76	Os	5D_4	$(5p)5d^66s^2$
7	N	$^4S_{3/2}$	$(2s)2p^3$	42	Mo	7S_3	$(4p)4d^55s^1$	77	Ir	$^4F_{9/2}$	$(5p)5d^76s^2$
8	O	3P_2	$(2s)2p^4$	43	Tc	$^6S_{5/2}$	$(4p)4d^55s^2$	78	Pt	3D_3	$(5p)5d^96s^1$
9	F	$^2P_{3/2}$	$(2s)2p^5$	44	Ru	5F_5	$(4p)4d^75s^1$	79	Au	$^2S_{1/2}$	$(5d)6s^1$
10	Ne	1S_0	$(2s)2p^6$	45	Rh	$^4F_{9/2}$	$(4p)4d^85s^1$	80	Hg	1S_0	$(5d)6s^2$
11	Na	$^2S_{1/2}$	$(2p)3s^1$	46	Pd	1S_0	$(4p)4d^{10}$	81	Tl	$^2P^{\circ}_{1/2}$	$(5d)6s^26p^1$
12	Mg	1S_0	$(2p)3s^2$	47	Ag	$^2S_{1/2}$	$(4d)5s^1$	82	Pb	3P_0	$(5d)6s^26p^2$
13	Al	$^2P_{1/2}$	$(3s)3p^1$	48	Cd	1S_0	$(4d)5s^2$	83	Bi	$^4S^{\circ}_{3/2}$	$(5d)6s^26p^3$
14	Si	3P_0	$(3s)3p^2$	49	In	$^2P_{1/2}$	$(4d)5s^25p^1$	84	Po	3P_2	$(5d)6s^26p^4$
15	P	$^4S_{3/2}$	$(3s)3p^3$	50	Sn	3P_0	$(4d)5s^25p^2$	85	At	$^2P^{\circ}_{3/2}$	$(5d)6s^26p^5$
16	S	3P_2	$(3s)3p^4$	51	Sb	$^4S_{3/2}$	$(4d)5s^25p^3$	86	Rn	1S_0	$(5d)6s^26p^6$
17	Cl	$^2P_{3/2}$	$(3s)3p^5$	52	Te	3P_2	$(4d)5s^25p^4$	87	Fr	$^2S_{1/2}$	$(5d)6s^26p^67s^1$
18	Ar	1S_0	$(3s)3p^6$	53	I	$^2P^{\circ}_{3/2}$	$(4d)5s^25p^5$	88	Ra	1S_0	$(5d)6s^26p^67s^2$
19	K	$^2S_{1/2}$	$(3p)4s^1$	54	Xe	1S_0	$(4d)5s^25p^6$	89	Ac	$^2D_{3/2}$	$(5d)6s^26p^66d^17s^2$
20	Ca	1S_0	$(3p)4s^2$	55	Cs	$^2S_{1/2}$	$(4d)5s^25p^66s^1$	90	Th	3F_2	$(5d)6s^26p^66d^27s^2$
21	Sc	$^2D_{3/2}$	$(3p)3d^14s^2$	56	Ba	1S_0	$(4d)5s^25p^66s^2$	91	Pa	$^4K_{11/2}$	$(5d)5f^26s^26p^66d^17s^2$
22	Ti	3F_2	$(3p)3d^24s^2$	57	La	$^2D_{3/2}$	$(4d)5s^25p^65d^16s^2$	92	U	$^5L^{\circ}_6$	$(5d)5f^36s^26p^66d^17s^2$
23	V	$^4F_{3/2}$	$(3p)3d^34s^2$	58	Ce	$^1G^{\circ}_4$	$(4d)4f^15s^25p^65d^16s^2$	93	Np	$^6L_{11/2}$	$(5d)5f^46s^26p^66d^17s^2$
24	Cr	7S_3	$(3p)3d^54s^1$	59	Pr	$^4I^{\circ}_{9/2}$	$(4d)4f^35s^25p^66s^2$	94	Pu	7F_0	$(5d)5f^66s^26p^67s^2$
25	Mn	$^6S_{5/2}$	$(3p)3d^54s^2$	60	Nd	5I_4	$(4d)4f^45s^25p^66s^2$	95	Am	$^8S^{\circ}_{7/2}$	$(5d)5f^76s^26p^67s^2$
26	Fe	5D_4	$(3p)3d^64s^2$	61	Pm	$^6H^{\circ}_{5/2}$	$(4d)4f^55s^25p^66s^2$	96	Cm	$^9D^{\circ}_2$	$(5d)5f^76s^26p^66d^17s^2$
27	Co	$^4F_{9/2}$	$(3p)3d^74s^2$	62	Sm	7F_0	$(4d)4f^65s^25p^66s^2$	97	Bk	$^6H^{\circ}_{15/2}$	$(5d)5f^96s^26p^67s^2$
28	Ni	3F_4	$(3p)3d^84s^2$	63	Eu	$^8S^{\circ}_{7/2}$	$(4d)4f^75s^25p^66s^2$	98	Cf	5I_8	$(5d)5f^{10}6s^26p^67s^2$
29	Cu	$^2S_{1/2}$	$(3p)3d^{10}4s^1$	64	Gd	$^9D^{\circ}_2$	$(4d)4f^75s^25p^65d^16s^2$	99	Es	$^4I^{\circ}_{15/2}$	$(5d)5f^{11}6s^26p^67s^2$
30	Zn	1S_0	$(3p)3d^{10}4s^2$	65	Tb	$^6H^{\circ}_{15/2}$	$(4d)4f^95s^25p^66s^2$	100	Fm	3H_6	$(5d)5f^{12}6s^26p^67s^2$
31	Ga	$^2P_{1/2}$	$(4s)4p^1$	66	Dy	5I_8	$(4d)4f^{10}5s^25p^66s^2$	101	Md	$^2F^{\circ}_{3/2}$	$(5d)5f^{13}6s^26p^67s^2$
32	Ge	3P_0	$(4s)4p^2$	67	Ho	$^4I^{\circ}_{15/2}$	$(4d)4f^{11}5s^25p^66s^2$	102	No	1S_0	$(6p)7s^2$
33	As	$^4S_{3/2}$	$(4s)4p^3$	68	Er	3H_6	$(4d)4f^{12}5s^25p^66s^2$	103	Lr	$^2D_{3/2}$	$(6p)6d^17s^2$
34	Se	3P_2	$(4s)4p^4$	69	Tm	$^2F^{\circ}_{7/2}$	$(4d)4f^{13}5s^25p^66s^2$	104	-	3F_2	$(6p)6d^27s^2$
35	Br	$^2P_{3/2}$	$(4s)4p^5$	70	Yb	1S_0	$(5p)6s^2$				

Tab. 3.1 Atomzahl, Atom, der Grundzustand und die Besetzung der Elektronenniveaus im Grundzustand. Die Elektronenschalen sind in der Reihenfolge 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, 6s, 6p, 6d und 7s aufgeschrieben. Die letzte in dieser Folge voll besetzte Schale ist den folgenden Schalen in Klammern vorangestellt. Die Potenz bezeichnet die Anzahl der Elektronen in der jeweiligen Schale.

Um die Hund-Regel zu erläutern, bestimmen wir die Grundzustände für zwei Beispiele aus der in der Tabelle 3.1 angegebenen Besetzung der Elektronenniveaus:

Für Schwefel sind die Schalen bis 3s voll besetzt. Die 3p-Schale enthält 4 Elektronen. Da in einer 3p-Schale maximal 6 Elektronen mit $m^{\ell} = 1, 0, -1$ und $m^s = 1/2, -1/2$ Platz finden, können zur Erreichung eines maximalen Gesamtspins 3 Elektronen die Quantenzahl $m^s = 1/2$ haben, für das vierte Elektron ist $m^s = -1/2$, und der Gesamtspin wird damit $S = 1$ und für die Multiplizität ergibt sich $2S + 1 = 3$ (Triplet- und Singulett-Terme). Versuchen wir mit dieser Festlegung für die Spins den Gesamtdrehimpuls zu optimieren, ergibt sich aus den Richtungsquantenzahlen des Bahndrehimpulses der 4 Elektronen $m^{\ell} = 1, 0, -1, 1$ als Summe der Gesamtdrehimpuls $L = 1$, also ein P-Term. Da die 4 Elektronen die Schale mehr als zur Hälfte (= 3), belegen ist $J = L + S = 2$. Der Grundzustand des Schwefelatoms ist also 3P_2 .

Als zweites Beispiel betrachten wir Uran. Die Schalen bis 5d sowie die Schalen 6s, 6p und 7s sind voll besetzt. Es befinden sich 3 Elektronen auf der 5f- ein Elektron auf der 6d-Schale. Alle können eine positive Richtungsquantenzahl des Spins haben, was $S = 2$ und die Multiplizität 5 ergibt. Die maximalen Richtungsquantenzahlen des Bahndrehimpulses sind dann $m^{\ell} = 3, 2, 1$ für die 5f-Elektronen und $m^{\ell} = 2$ für das 6d-Elektron. Das ergibt mit $L = 8$ einen L-Zustand. Man beachte wieder den Unterschied zwischen der Bezeichnung der Zustände mit geraden Buchstaben und der Bezeichnung von Quantenzahlen mit kursiven Buchstaben. Wegen der weniger als zur Hälfte (= 7) gefüllten Schale ist $J = L - S = 6$. Der Grundzustand des Uranatoms ist also 5L_6 .

Lineare Moleküle haben ein axiales elektrisches Feld um die Kern-Kern-Achse. Diese Achse ist deshalb dominierend für eine Richtungsquantelung des Bahndrehimpulses. Neben der Hauptquantenzahl n und der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ wird das Elektron durch die Richtungsquantenzahl λ gekennzeichnet. Der Betrag des Bahndrehimpulses in Richtung der Kern-Kern-Achse ist dementsprechend

$$|\lambda| = \lambda \hbar \quad \text{mit} \quad \lambda = \ell, \ell - 1, \dots -\ell \quad \text{und} \quad |\lambda| \leq \ell \leq n - 1. \quad (3.56)$$

wobei positive und negative λ -Werte im allgemeinen die gleiche Energie haben. Eine solche Entartung kann jedoch z. B. durch Molekülrotation aufgehoben werden. Für $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ wird wiederum s, p, d, f, ..., und für $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ werden die kleinen griechischen Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ verwendet. Das $p\pi$ -Elektron hat also die Quantenzahlen $\ell = 1$ und $\lambda = 1$.

Für die Elektronen in der äußeren Schale eines Moleküls ist im Gegensatz zu den inneren Schalen oder atomaren Systemen nur eine schwache $\ell\ell$ -, ss - oder jj -Kopplung untereinander festzustellen. Die Präzession der einzelnen Bahnmomente um die Kern-Kern-Achse erzeugt eine $\lambda\lambda$ -Kopplung. Die Komponenten λ addieren sich, und es gilt für die Vektoraddition

$$A = \sum_i \ell_i \quad \text{und} \quad |A| = \hbar \quad \text{mit} \quad \Delta = 0, \pm 1, \quad (3.57)$$

die wiederum durch die Addition der Richtungsquantenzahlen λ ersetzt werden kann. Für $A = 0, 1, 2, 3, \dots$ werden die großen griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ als Termsymbole verwendet.

Die Spins setzen sich wie bei den Atomen, vgl. G. (54) zunächst vektoriell zu einem Gesamtspin S zusammen. S präzessiert um A und die entsprechende Komponente von S in Richtung von A wird durch die Richtungsquantenzahlen $\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$ beschrieben. Wiederum darf die Richtungsquantenzahl Σ nicht mit dem Zustand Σ verwechselt werden. Der resultierende Drehimpuls ist $\Omega = A + \Sigma$. Jeder zu einem Wert von A gehörende Term spaltet $2S + 1$ -fach auf (für $A < S$ nur $2A + 1$ -fach). Ω ist aber nicht der Gesamtdrehimpuls des Moleküls. Den entscheidende Beitrag für den Gesamtdrehimpuls liefert die Molekülrotation.

Als Beispiel sei die Bezeichnung des Grundzustands des Wasserstoffmoleküls H_2 angegeben: $(1s\sigma)^2 \ ^1\Sigma_0$. Das bedeutet $n = 1$ für $s\sigma$ -Elektronen, 2 Elektronen, Singulett wegen $S = 0$, Σ -Zustand wegen $A = 0$, $\Omega = 0$.

Für nichtlineare Moleküle werden die Zustände oft mit Buchstaben a, b usw. bzw. A, B usw. bezeichnet, die sich an die im folgenden Kapitel erläuterten irreduziblen Darstellungen anlehnen.

3.3 Einige Anwendungen der Gruppentheorie

Die Gruppentheorie ist eine mathematisch begründete Lehre von der Struktur und den Darstellungen von Gruppen. In den Naturwissenschaften ist sie die Basis für detaillierte Betrachtungen von Symmetrieeigenschaften. Selbst wenn man die mathematische Definition einer Gruppe nicht kennt, kann man durch leicht überschaubare Anwendungen der Regeln der Gruppentheorie sehr nützliche Schlussfolgerungen über Eigenschaften erhalten, die mit der Symmetrie des betrachteten Systems zusammenhängen. Die wichtigsten Grundlagen für einige simple Anwendungen der Gruppentheorie in der Spektroskopie werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

3.3.1 Punktgruppen

Eine Symmetrieeoperation soll den Austausch von Koordinaten in einer solchen Weise bewirken, dass das Aussehen eines räumlichen Gebildes unverändert bleibt. Ein solches Gebilde kann eine geometrische Figur wie ein Würfel oder ein Tetraeder sein, wie in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Rotationen um die angezeigten Achsen gehören zu den Symmetrieeoperationen, die Würfel bzw. Tetraeder in sich selbst überführen.

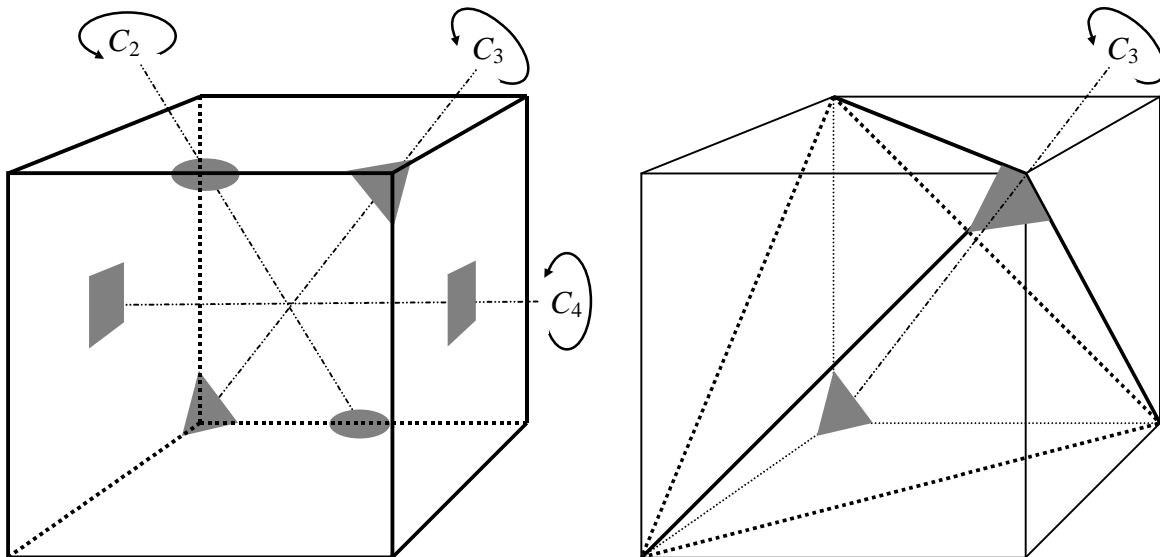
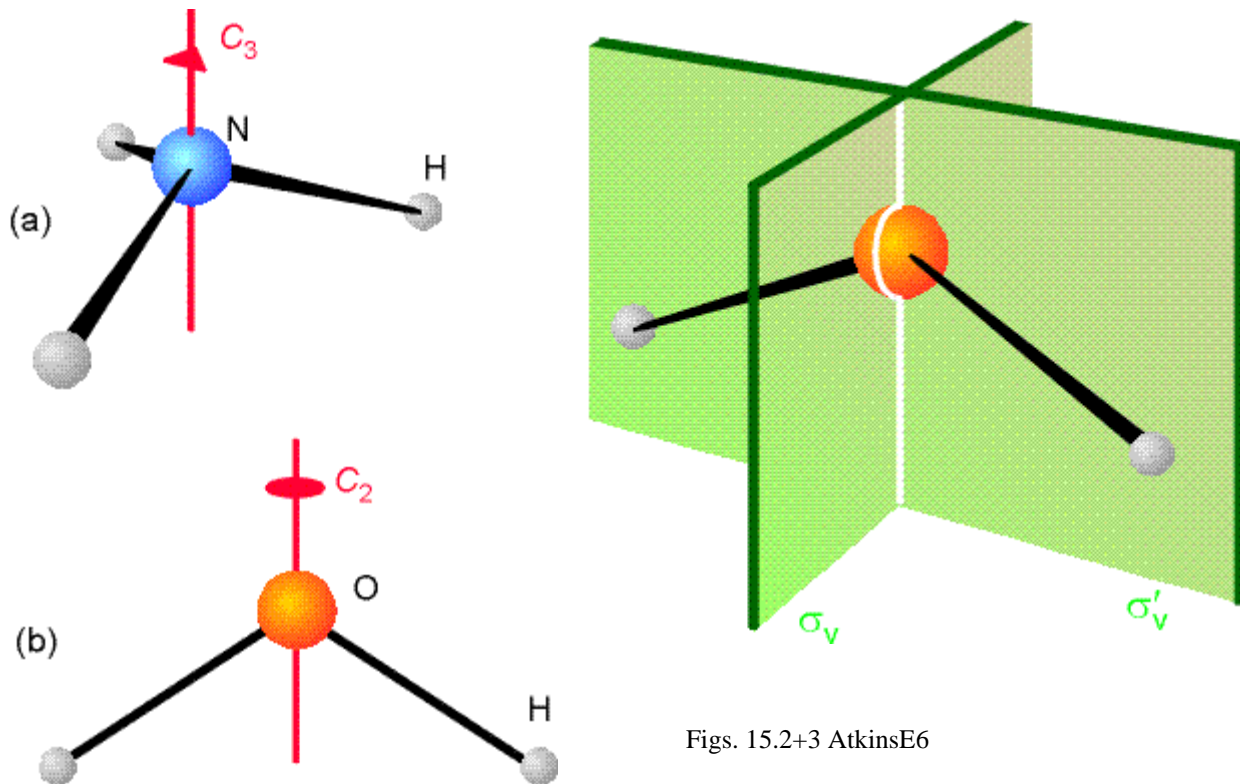


Abb. 3.10 Symmetrieeigenschaften von Figuren, die eine kubische Symmetrie, d. h. mehr als eine Hauptdrehachse haben: Der Würfel und der vom Würfel eingeschlossene Tetraeder. Die Hauptdrehachsen beim Würfel sind drei C_4 -Achsen, beim Tetraeder sind es vier C_3 -Achsen, von denen in den beiden Bildern jeweils nur eine dargestellt ist.

Zur Betrachtung der Symmetrieeigenschaften von Orbitalen, aus Atomen bestehenden Molekülen oder Kristallbausteinen beginnen wir mit der Erläuterung von Symmetrieeoperationen am Beispiel von Molekülen. Ammoniak- und Wassermolekül können die Wasserstoffatome durch eine Drehung um eine Symmetrieachse so vertauschen, so dass nach der Drehung Lage und Form des Moleküls unverändert sind. Die unterschiedlichen Atome einer Sorte, in diesem Fall die Wasserstoffatome, sind bei einer solchen Symmetrieeoperation nicht unterscheidbar.



Figs. 15.2+3 AtkinsE6

Beim Wasser ist offensichtlich, dass zwei Spiegelungsebenen, die parallel (vertikal) zur Drehachse liegen, ebenfalls eine geeignete Symmetrieebene darstellen.

Zwei Symmetrieebenen wären ausreichend, um alle notwendigen Operationen zu beschreiben. Das sind Drehung bezüglich einer Achse um den Winkel $2\pi/n$ und Spiegelung an einer Ebene. Um die Verwendung von Produkten der Operatoren bei der Ausführung zu vermeiden, werden jedoch noch weitere Operatoren verwendet, die Moleküle und Kristallbausteine mit sich selbst zur Deckung bringen können. Diese Operatoren erfüllen dann auch (in jeder Punktgruppe) die Forderungen, die man mit dem mathematischen Begriff einer Gruppe verbindet: Durch Verknüpfung zweier Operationen ergibt sich eine Operation, die ebenfalls dieser Gruppe angehört. Die Gesamtheit der Symmetrieebenen bilden

C_n	Drehung um den Winkel $2\pi/n$,
σ	Spiegelung an einer Symmetrie-Ebene,
S_n	Drehspiegelung,
i	Inversion am Symmetriezentrum,
E	das neutrale Element.

Eine Drehung (engl. *rotation*) um den Winkel $2\pi/n$ berücksichtigt die Zahl n identischer Lagen (Zähligkeit n , engl. *n-fold axis of symmetry*) bei einer Rotation um 360° . Die am häufigsten anzutreffende Zweizähligkeit ($n = 2$) bedeutet also, dass eine 180° -Rotation durchgeführt werden muss, um Deckung zu erreichen. Gibt es in einer Gruppe mehrere C_n -Achsen mit unterschiedlicher Zähligkeit, wird die Achse mit dem höchsten Wert von n als die Hauptsymmetrieachse bezeichnet und gewöhnlich in die z -Richtung gelegt.

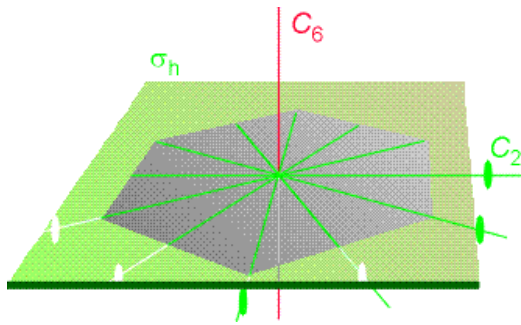


Fig. 15.9 taken from AtkinsE6: A molecule with a mirror plane perpendicular to a C_n axis, and with n twofold axes in the plane, belongs to the group D_{nh} .

Eine Spiegelung σ kann bezüglich der Hauptsymmetrieachse senkrecht sein und wird dann als horizontale Spiegelung (engl. *horizontal reflection*) mit σ_h bezeichnet. Liegt die Hauptsymmetrieachse in der Spiegelungsebene, ist es eine vertikale

Spiegelung σ_v . Falls eine vertikale Spiegelebene zusätzlich den Winkel zwischen zwei C_2 -Achsen halbiert, wird sie als diagonale Spiegelebene (Diederebene, engl. *dihedral plane*) σ_d bezeichnet. Vertikale und horizontale Spiegelungsebenen sind in den Abbildungen AtkinsD2 15.3 bzw. 6, 9 und 15.9 dargestellt. Diederebenen gibt es z. B. Ethan, wenn die beiden CH_3 -Gruppen genau auf Lücke stehen (Punktgruppe D_{3d}). Abbildung 3.11 zeigt eine Darstellung des Ethanmoleküls mit der C-C-Bindungsrichtung senkrecht zur Zeichenebene.

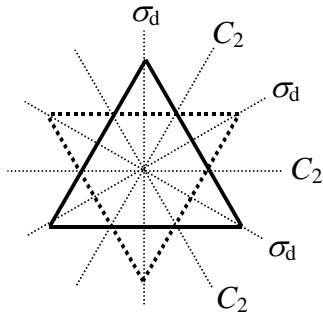
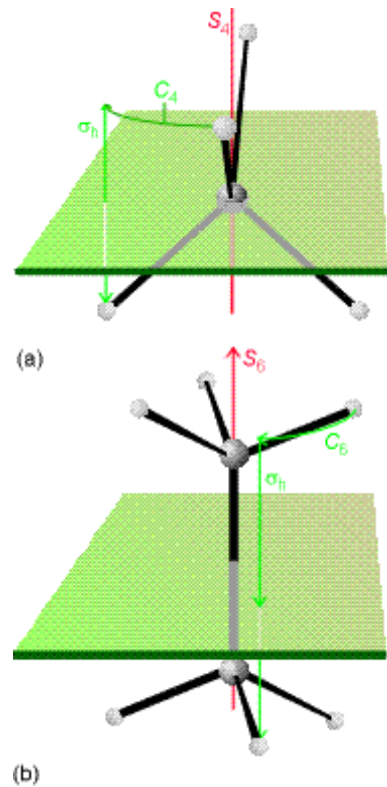


Abb. 3.11 Die C_2 -Achsen und σ_d -Ebenen des auf Lücke stehenden Ethanmoleküls. Wasserstoffatome befinden sich an den Spitzen der Dreiecke, die hintere CH_3 -Gruppe ist gestrichelt. Die beiden Kohlenstoffatome befinden sich hintereinander in der Mitte der Dreiecke.

Fig. 15.6 taken from AtkinsE6:
 (a) A CH_4 molecule has a fourfold improper rotation axis (S_4): the molecule is indistinguishable after a 90° rotation followed by a reflection across the horizontal plane, but neither operation alone is a symmetry operation.
 (b) The staggered form of ethane has an S_6 axis composed of a 60° rotation followed by a reflection.



Eine Drehspiegelung S_n (engl. *improper rotation* oder *rotary reflection*) besteht aus der Aufeinanderfolge zweier Operationen: Drehung um den Winkel $2\pi/n$ plus Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht zur Drehachse steht. Eine Inversion (engl. *inversion*) ist dann vorhanden, wenn durch Vorzeichenwechsel aller Koordinaten (Inversionszentrum in den Koordinatenursprung gelegt) das Molekül oder der Kristallbaustein mit sich selbst zur Deckung gebracht werden kann. Das gilt zum Beispiel für das Benzolmolekül, bei dem das Inversionszentrum in der Mitte des Rings liegt. Die Operation der Inversion kann man sich auch als Kombination von Drehung und Spiegelung mittels S_2 vorstellen.

Das neutrale Element E (engl. *identity*) bringt alle Atome und natürlich auch jedes Molekül mit sich selbst zur Deckung. Es muss aus mathematischen Gründen in jeder Gruppe enthalten sein und ist das einzige Element in der Gruppe C_1 , der zum Beispiel das Molekül Fluor-Chlor-Brom-Jod-Methan zuzuordnen ist.

Da alle Symmetrieeoperationen von endlichen Molekülen einen Punkt (nicht Atom) erhalten, werden die Symmetriegruppen der Moleküle Punktgruppen genannt. Es sind zwei Bezeichnungen der Punktgruppen gebräuchlich: Die von Schönflies eingeführte Benennung mit Großbuchstaben (C , D , S , T , O) und tiefgestellten Indizes (die Zahl bezeichnet die Zähligkeit der Drehung und die kleinen Buchstaben v , h und d bezeichnen die Art der Spiegelungsebenen) wird für Moleküle bevorzugt. Das Internationale (oder Hermann-Mauguin-) System wird vorwiegend für Kristall-Betrachtungen verwendet. 32 der Symmetriepunktgruppen von Molekülen ergeben durch Kombination mit Parallelverschiebungen 230 mögliche Raumgruppen von Kristallen.

Tab. 3.2 Bezeichnung der kristallographischen Punktgruppen. Im internationalen (oder Hermann-Mauguin-) System zur Bezeichnung der Punktgruppen bedeutet die Zahl (n) das Vorhandensein einer n -zähligen Drehachse, m bezeichnet eine Spiegelebene. Ein Schrägstrich / bedeutet dass die Spiegelebene senkrecht zur Drehachse liegt. Sehr wichtig ist die Unterscheidung zwischen Symmetrieelementen der gleichen Art, aber aus unterschiedlichen Klassen, z.B. in $4/mmm$, wo drei Klassen von einer Spiegelebene vorliegen (σ_v , σ_h und σ_d). Ein Strich über einer Zahl zeigt, dass dieses Element mit einer Inversion kombiniert ist.

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m\bar{3}$				
O	432	O_h	$m\bar{3}m$						

Eine Symmetriegruppe kann man in folgender Weise definieren:

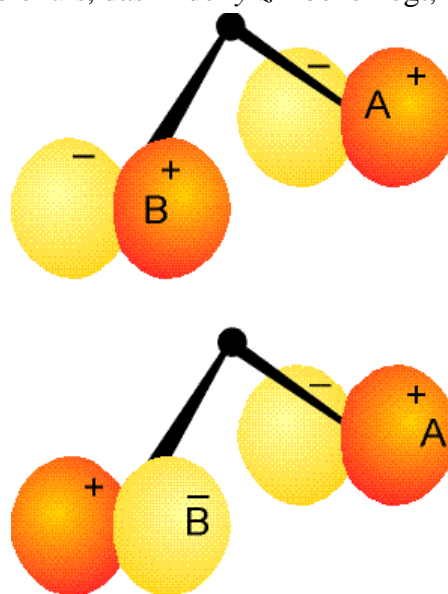
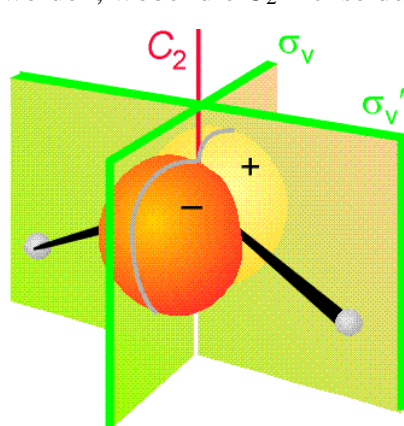
- Die Symmetriegruppe eines Moleküls beinhaltet alle Symmetrieeoperationen, die das Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen. ((Folien von Charaktertafeln zeigen))
- Die Anzahl der Elemente einer Symmetriegruppe ergibt deren Ordnung. Jedes Element der Gruppe kommt in einer und nur einer Klasse vor (z.B. C_3 , σ_v). Die Zahl der Klassen einer Gruppe entspricht der Zahl der Symmetrietypen (Rassen), die durch einen Charakter beschrieben werden.
- Der Charakter ist die Spur einer Matrix, in diesem Fall sind die Charaktere die Spuren der irreduziblen Matrizen-Darstellungen einer Punktgruppe. Die Zahl der irreduziblen Darstellungen (auch Symmetrietypen genannt) entspricht der Zahl der Klassen einer Gruppe. Der Charakter macht eine Aussage darüber, ob der Symmetrietyp bezüglich der Klasse einer Symmetrieeoperation symmetrisch (+1), antisymmetrisch (-1) oder entartet ist (0, $\pm 2, \dots$). Antisymmetrisch heißt, dass bei einer entsprechenden Operation eine Koordinate (die sich nach diesem Typ transformiert) ihr Vorzeichen ändert.
- Die Symmetrietypen werden in der Form A_{g1} bezeichnet. Dabei sind
 A bzw. B symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich $C_{n \max}$,
 E bzw. T zweifach bzw. dreifach entartet und
 g bzw. u symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich einer Inversion i .

3.3.2 Brücke zu den Anwendungen

Tab. 3.3 Die Charaktertafel der Gruppe C_{2v}

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	$\sigma(xz)_v$	$\sigma'(yz)_v$		
A_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tabelle 3.3 zeigt die Charaktertafel der Gruppe C_{2v} , die u.a. Eigenschaften der Moleküle H_2O und SO_2 beschreibt. Das soll an den Eigenschaften eines Orbitals des Zentralatoms, an einem aus Atomorbitalen zusammengesetzten Molekülorbital, an der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung, an einer Translation und zuletzt an einer Rotation gezeigt werden, wobei die C_2 -Achse des Moleküls, das in der y - z -Ebene liegt, in z -Richtung zeigt.



Betrachtungen des Vorzeichens der Wellenfunktion ψ ergeben für das p_x -Orbitale des Zentralatoms die Symmetrierasse B_1 und für das LCAO-Orbital $\psi = \psi_A - \psi_B$, das aus den beiden p_x -Orbitalen der Sauerstoffatome des SO_2 gebildet wird, die Symmetrierasse A_2 .

Figs 15.24 and 15.22 taken from AtkinsE6

Für die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung betrachten wir Abbildung 3.12. Die sogenannte Gleichgewichtszposition, Abb. 3.12a, gehört immer zur Symmetrierasse A_1 . Die Auslenkung bei der symmetrischen Schwingung, Abb. 3.12b, gehört ebenfalls zu A_1 , während die durch Auslenkung der Atome bei der antisymmetrischen Schwingung entstandene Geometrie, Abb. 3.12c, der Symmetrierasse B_2 zuzuordnen ist.

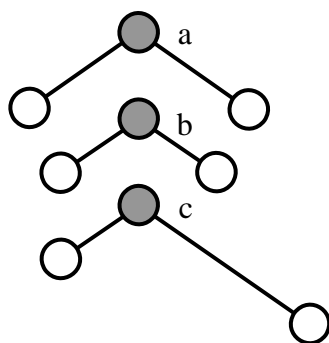


Abb. 3.12 Momentaufnahmen eines dreiatomigen zur Gruppe C_{2v} gehörigen Moleküls bei den Valenzschwingungen. a stellt den „Gleichgewichtszustand“, b eine Auslenkung bei der symmetrischen und c eine Auslenkung bei der antisymmetrischen Schwingung dar.

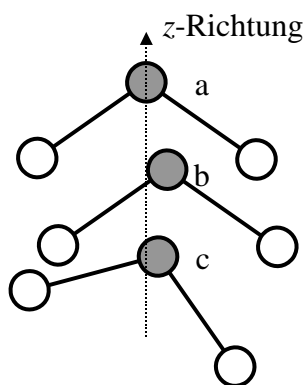


Abb. 3.13 Auslenkungen eines dreiatomigen zur Gruppe C_{2v} gehörigen Moleküls bei einer Verschiebung in y -Richtung und einer Rotation um die x -Richtung. a stellt den „Originalzustand“, b die Verschiebung und c die Rotation dar.

Die Gleichgewichtsposition, Abb. 3.13a, gehört immer zur Symmetrierasse A_1 . Die Translation in y -Richtung, Abb. 3.13b, lässt sich nur durch eine Spiegelung in der x - z -Ebene in sich überführen, während alle anderen Symmetrieoperationen das Vorzeichen der Translation umkehren. Analoges gilt für die Rotation um die x -Achse, Abb. 3.13c. Demnach gehören y -Translation und x -Rotation zur Symmetrierasse B_2 , wie in der Charaktertafel, Tabelle 3.3, ausgewiesen ist.

Die Intensität einer Spektrallinie (Absorption, Emission, nicht Raman) ist wie in Kapitel 2.5 gezeigt proportional zum Quadrat des Dipolmoments des Übergangs vom Zustand 2 in den Zustand 1, G (2.56),

$$M_{21} = q \int \psi_2^* \hat{r} \psi_1 d\tau, \quad (3.62)$$

wobei ψ_1 die Wellenfunktion des Zustands 1 und ψ_2^* die entsprechende konjugiert komplexe Größe des Zustands 2 und $q \hat{r}$ der Vektoroperator des Dipolmoments sind. Der Dipoloperator ist also der mit einer Ladung q multiplizierte Translationsoperator. Symmetriebetrachtungen können zwar den Wert von M_{21} nicht bestimmen, sie können aber eine Aussage darüber machen, ob das Integral bzw. das Dipolmoment des Übergangs null oder von null verschieden ist. Damit ergeben sich spektroskopische Auswahlregeln mit der Aussage, ob es sich um erlaubte oder verbotene Übergänge handelt. Es sei hier schon vorweggenommen, dass Übergänge erlaubt sind, wenn die Symmetrierasse des Integrals in G (3.62) A_1 , A_g oder A_{g1} ist, also nur die Werte eins als Charaktere enthält.

Die Symmetrierasse des Integrals in G (3.62) bestimmt man durch Multiplikation der Symmetrierassen der Wellenfunktionen mit der Symmetrierasse einer Translation. Die Vorschrift zur Bildung des Produkts dreier Symmetrierassen, die wir nur hier mit den Buchstaben X, Y und Z bezeichnen und die 3 Klassen beinhalten, ist

$$X(x_1, x_2, x_3) \times Y(y_1, y_2, y_3) \times Z(z_1, z_2, z_3) = (x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, x_3 y_3 z_3) \quad (3.63)$$

Man sieht aus G (3.63), dass die Totalsymmetrische Symmetrierassen A_1 , A_g und A_{g1} , die nur die Werte eins als Charaktere enthalten, das Eins-Element dieser Multiplikation darstellen.

Als Beispiel wird der Übergang eines Elektrons aus einem a_1 - in ein b_1 -Orbital des Wassermoleküls in der Gruppe C_{2v} betrachtet. Es sei daran erinnert, dass die Orbitale in mehr als zweiatomigen Molekülen durch die Symmetrierasse bezeichnet werden, der sie zugehören. Das a_1 -Elektron gehört zur Symmetrierasse A_1 , die das Eins-Element der Multiplikation

darstellt. Deshalb muss das Produkt des zur Rasse B_1 gehörenden Elektrons b_1 mit der Rasse einer Translation als Ergebnis A_1 haben, damit das Produkt über alle drei Rassen ebenfalls A_1 ist. Man sieht leicht, dass das nur dann möglich ist, wenn die Translation ebenfalls zur Rasse B_1 gehört. Die Charaktertafel für C_{2v} , Tabelle 3.3, zeigt, dass die x -Translation zur Rasse B_1 gehört. Also ist der Übergang von einem a_1 - in ein b_1 -Orbital des Wassermoleküls erlaubt.

Allgemein gilt für die Symmetrieeigenschaften der Orbitale:

- Der Symmetriotyp des Gesamtzustands ist gleich dem Produkt der Symmetriotypen der einzelnen Elektronen.
- Der Symmetriotyp eines Elektrons entspricht dem Symmetriotyp des Orbitals, in dem sich das Elektron befindet.
- Befinden sich zwei Elektronen in einem Orbital, unterscheiden sie sich nur durch ihren Spin. Das Produkt der Symmetriotypen dieser gepaarten Elektronen ergibt den total-symmetrischen Typ, der das Eins-Element der Multiplikation darstellt. Für den Symmetriotyp des Gesamtzustands sind demnach nur äußere nicht abgeschlossene Orbitale zu berücksichtigen.

G (3.62) gilt nicht für Raman-Übergänge. Während das elektrische Dipolmoment den Symmetriotyp einer Translation hat, transformiert sich der für Raman-Übergänge wichtige Polarisationsensor wie das dyadische Tensorprodukt identischer Vektoren, das die Tensorelemente $x_i x_j$, oder anders ausgedrückt, x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz und yz enthält. Die Plausibilität dieser Aussage wird durch folgende Darstellung erkenntlich:

$$\mu_j^{\text{induziert}} = \alpha_{ij} E_i = e \Delta x_j \quad \text{mit} \quad E_i = -\frac{\Delta U}{\Delta x_i} \quad \text{folgt} \quad \alpha_{ij} = -e \frac{\Delta x_i \Delta x_j}{\Delta U}. \quad (3.64)$$

3.3.3 Symmetriebetrachtungen zur Anregung von Normalschwingungen

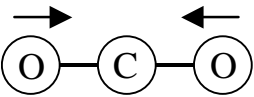
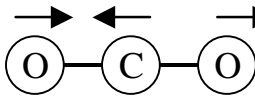
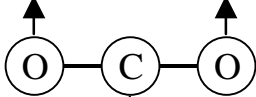
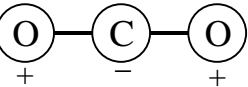
Bevor wir zeigen, wie mit Hilfe der Gruppentheorie die Anregung von Normalschwingungen betrachtet werden kann, müssen Normalkoordinaten und Normalschwingungen mehratomiger Moleküle definiert werden. Einfach ist es für zweiatomige Moleküle, vgl. Kapitel 3.1.3. Es gibt nur eine Schwingung und die Normalkoordinate ist parallel zur Bindungsrichtung. Allgemein kann man für mehratomige Moleküle (N -atomiges Molekül) die Normalkoordinaten und Normalschwingungen durch folgende Festlegungen veranschaulichen:

- Es gibt $3N-6$ Normalschwingungen für nichtlineare Moleküle ohne freie innere Rotation. Treten entartete Schwingungen auf, sind diese mehrfach zu zählen. Das wird am Beispiel der zweifach entarteten Knickschwingung des CO_2 erläutert werden, wo für eine Schwingungsfrequenz zwei Schwingungen stehen. Ist das Molekül linear, gibt es $3N-5$ Normalschwingungen und jede freie innere Rotation reduziert die Zahl der Schwingungen um eins. Die Zahl der Normalkoordinaten entspricht stets der Zahl der Normalschwingungen.
- Im sogenannten "Gleichgewicht" sind alle Normalkoordinaten null. (Dieses "Gleichgewicht" ist ein klassisches Bild, in dem alle Schwingungen bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes eingefroren sind. Man kann sich auch die schwingenden Atome als mit Stahlfedern verbundene Massen vorstellen, wobei im "Gleichgewicht" das System zur Ruhe gekommen ist. Das Gleichgewicht ist eine nützliches Bild, aber es existiert selbst im niedrigsten Energiezustand nicht, wie im Kapitel 3.1.3 gezeigt wurde.)

- Werden ausgehend von den Gleichgewichts-Koordinaten Atome in Richtung einer Normalkoordinate ausgelenkt, erfolgt eine Anregung ausschließlich für die zugehörige Normalschwingung.

Wir betrachten als Beispiel die Schwingungen des CO₂-Moleküls. Es ist linear, hat demnach $3N-5 = 4$ Schwingungen: die symmetrische ($\tilde{\nu}_s = 1340 \text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrische ($\tilde{\nu}_{as} = 2349 \text{ cm}^{-1}$) Valenzschwingung und zwei Deformationsschwingungen mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}_\delta = 667 \text{ cm}^{-1}$. Die Molekülachse wird in Tabelle 3.4 in z -Richtung gelegt, die y -Richtung zeigt nach oben und die x -Richtung in die Darstellungsebene hinein. Damit sind (von links nach rechts) bei der symmetrischen Schwingung mit der Kreisfrequenz ω_s die x - und y -Komponenten null. Bei der anti-symmetrischen Schwingung ω_{as} sind ebenfalls die x - und y -Komponenten null. Bei der in der Darstellungsebene verlaufenden Knickschwingung $\omega_{\delta(y)}$ sind die x - und z -Komponenten null, und bei der senkrecht zur Darstellungsebene verlaufenden Knickschwingung $\omega_{\delta(x)}$ die y - und z -Komponenten null. Wir bezeichnen die zu den Atomen O, C, O gehörigen Koordinaten mit den Indizes 1, 2, 3, die Koordinaten im sogenannten "Gleichgewichtszustand" mit dem Index 0 sowie die Koordinaten für die symmetrische Schwingung, anti-symmetrische Schwingung und die Knickschwingungen mit den Indizes s, as, $\delta(y)$, $\delta(x)$. Die Zeitabhängigkeiten der vier Schwingungen (Schwingungsamplitude mit Index 0) sind in der ersten Zeile der Tabelle 3.4 dargestellt.

Tab. 3.4 Veranschaulichung der Normalkoordinaten der Schwingungen von CO₂.

			
$\alpha = \alpha_0 \cos \omega_s t$ $z_1^s = z_1^0 + \alpha$ $z_2^s = z_2^0$ $z_3^s = z_3^0 - \alpha$ $x_i = y_i = 0$	$\beta = \beta_0 \cos \omega_{as} t$ $z_1^{as} = z_1^0 + \beta$ $z_2^{as} = z_2^0 - c\beta$ $z_3^{as} = z_3^0 + \beta$ $x_i = y_i = 0$	$\gamma = \gamma_0 \cos \omega_{\delta(y)} t$ $y_1^{\delta(y)} = \gamma$ $y_2^{\delta(y)} = -c\gamma$ $y_3^{\delta(y)} = \gamma$ $z_i = z_i^0, x_i = 0$	$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \cos \omega_{\delta(x)} t$ $x_1^{\delta(x)} = \mathcal{G}$ $x_2^{\delta(x)} = -c\mathcal{G}$ $x_3^{\delta(x)} = \mathcal{G}$ $z_i = z_i^0, y_i = 0$

In Tabelle 3.4 steht für die Auslenkung der Koordinate des Kohlenstoffatoms ein Proportionalitätsfaktor c , der aus der Forderung nach Erhalt des Schwerpunktes für die drei Schwingungstypen mit den Indizes as, $\delta(y)$, $\delta(x)$ einheitlich bestimmt wird. Z. B. gilt für die Erhaltung des Schwerpunktes bei der asymmetrischen Schwingung (as) mit den Massen m_O und m_C für Sauerstoffatom und Kohlenstoffatom $2\beta m_O - c\beta m_C = 0$, woraus mit den bekannten Verhältnissen der Massen von Sauerstoffatom zu Kohlenstoffatom (ca. 16/12) der Wert $c \approx 8/3$ folgt.

Mit der Darstellung in Tabelle 3.4 ergibt sich nun folgende Aussage: Die symmetrische Normalschwingung (s) hat die Normalkoordinate α , und die anti-symmetrische Normalschwingung (as) hat die Normalkoordinate β . Die senkrecht aufeinander stehenden Normalkoordinaten γ und \mathcal{G} gehören zu den beiden Knickschwingungen $\delta(y)$ und $\delta(x)$. Dabei haben wir es mit einer entarteten Normalschwingung zu tun, das heißt, die beiden Schwingungen $\delta(y)$ und $\delta(x)$ haben die gleiche Kreisfrequenz ω_δ . Das ist sicher plausibel, folgt aber nicht aus obigen Betrachtungen.

Mit der Erkenntnis aus G (3.64) und den Symmetrieeigenschaften von Normalkoordinaten bzw. Normalschwingungen ergibt sich folgende Vorgehensweise:

- Man benutze die Charaktertafeln und betrachte die Symmetrieeigenschaften des Integrals $\int \psi_2^* x_i \psi_1 d\tau$ (Absorptionsspektren) bzw. $\int \psi_2^* x_i x_j \psi_1 d\tau$ (Raman-Streuung). Das Integral, im ersteren Fall das Dipolmoment des Übergangs, G (2.56 und 3.62) ist ungleich null, wenn es totalsymmetrisch ist, d.h. wenn das Produkt der drei Symmetrietypen von $\psi_2^* x_i \psi_1$ bzw. $\psi_2^* x_i x_j \psi_1$ den Symmetriotyp A_1, A_g oder A_{1g} ergibt (oder enthält, falls ein Symmetriotyp eine höhere Ordnung als eins hat). Ist ψ_1 der Grundzustand und entspricht deshalb der Symmetrieklasse den Symmetriotyp A_1, A_g oder A_{1g} , ist das Integral dann ungleich Null, wenn x_i (bzw. $x_i x_j$) vom gleichen Symmetriotyp wie ψ_2 ist.
- Als Wigner-Theorem wird folgender Satz bezeichnet: Wenn ein System eine gewisse Gruppe von Symmetrieoperationen besitzt, dann muss jede physikalische Beobachtungsgröße dieses Systems ebenfalls dieselbe Symmetrie besitzen. Deshalb wird eine harmonische Schwingung für beliebiges ν dem Symmetriotyp zugeordnet, den ihre Normalkoordinate hat. Die geraden Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators sind symmetrisch, die ungeraden antisymmetrisch bezüglich der Normalkoordinate. Falls eine Translation (x, y, z , sind ungerade Funktionen) nach dem Symmetriotyp einer Normalkoordinate transformiert wird, ist die Translation antisymmetrisch zur Normalkoordinate und wegen $\Delta\nu = 1$ ist das Integral totalsymmetrisch.

- Die Symmetriebetrachtungen werden oft durch folgende einfache Regeln ersetzt:

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0 \Rightarrow \text{IR-aktiv}, \quad \frac{d\alpha}{dq} \neq 0 \Rightarrow \text{Raman-aktiv},$$

wobei die Betrachtungen für alle Schwingungen bzw. deren Normalkoordinaten q einzeln erfolgen müssen.

- Die Dimension des Schwingungsunterraumes eines Symmetrietyps gibt die Summe der uneigentlichen und eigentlichen Schwingungen an ($\sum_i \text{Dim}\{U_i\} = 3N$). Nach Abzug der Translation(en) und Rotation(en) ergibt sich die Zahl der eigentlichen Schwingungen, unter weiterer Beachtung der Entartung die Zahl der Grundschwingungen.

Berechnung der Dimension des Schwingungsunterraumes

$$\text{Dim}\{U_i\} = \frac{h_i}{h} \sum_k h_k \text{Spur}(k) \chi_{ik} \quad (3.65)$$

mit

- χ_{ik} als Wert der Charaktertabelle für i -te Darstellung und k -te Klasse,
- $h_i \equiv \chi_{i1}$ als Dimension der i -ten Darstellung (= 1 für A, B; 2 für E; 3 für T),
- h_k als Ordnung der k -ten Klasse (Zahl vor Klassenbezeichnung in Charaktertabelle entspricht der Anzahl der Elemente der Klasse) und
- $h = \sum_k h_k$ als Ordnung der Gruppe (Anzahl der Elemente einer Molekülpunktgruppe).

Den Vektor $\text{Spur}(k)$, die Spur der k -ten Klasse, kann man in folgender Weise bestimmen: Man wählt $3N$ kartesische Koordinaten (x, y, z für jedes Atom) und prüft, wie viel Koordinaten bei der entsprechenden Symmetrieoperationen in sich übergehen, dabei ihr Vorzeichen erhalten (+) oder ihr Vorzeichen wechseln (-). $\text{Spur}(k)$ ist die Summe der mit Vorzeichen versehenen invarianten Koordinaten.

Bequemer ist folgender Weg: Man bestimmt die Zahl der Atome $n(k)$, die bei einer Operation der Klasse k festbleiben und bildet

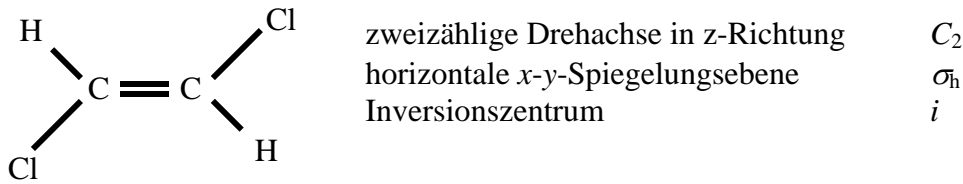
$$\text{Spur}(k) = n(k) \times \alpha(k) \quad (3.66)$$

mit der Tabelle

k	E	σ	C_2	C_3	C_4	C_6	i	S_3	S_4	S_6	$C(\beta)$	$S(\beta)$
$\alpha(k)$	3	1	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	$1+2\cos\beta$	$-1+2\cos\beta$

Beispiel 1:

Legt man das Molekül trans-Dichlorethylen in die x - y -Ebene, ergeben sich folgende Symmetrieelemente:



Diese Symmetrieelemente bilden gemeinsam mit dem Identitätselement E die Gruppe C_{2h} , für die in der Literatur eine Charaktertafel zu finden ist, die dem fett eingerahmten Teil der folgenden Tabelle entspricht:

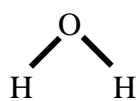
C_{2h} $2/m$	E	C_2	i	σ_h			Dim $\{U_i\}$	eigentliche Schw.	Anregung / Polarisation
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy	6	5	Raman-aktiv, polaris.
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz	3	1	Raman-akt., depolar.
A_u	1	1	-1	-1	z		3	2	IR-aktiv
B_u	1	-1	-1	1	x, y		6	4	IR-aktiv
Spur	18	0	0	6			$\Sigma=18$	$\Sigma=12$	

Die unterste Zeile enthält in der zweiten bis fünften Spalte die Spur der Darstellung, die offensichtlich nicht nur von den Eigenschaften der Gruppe sondern auch von der Zahl N der Atome im Molekül abhängt, vgl. G (3.66). Für die Gruppe gilt $h_i \equiv 1, h_k \equiv 1, h = 4$. Damit ergibt sich für die Dimension des Schwingungsunterraumes aus G (3.65) die Gleichung $\text{Dim}\{U_i\} = (1/4) \sum_k \text{Spur}(k) \chi_{ik}$ für die 8. Spalte der Tabelle. Die Summe der Dimensionen entspricht erwartungsgemäß $3N$. In jeder irreduziblen Darstellung (Zeile) ergibt sich aus der Dimension des Schwingungsunterraumes durch Abzug der in dieser Zeile enthaltenen Translationen und Rotationen die Zahl der eigentlichen Schwingungen. Die Summe aller eigentlichen Schwingungen eines nichtlinearen Moleküls ohne freie innere Rotationen ist $3N - 6$. Die letzte Spalte in obiger Tabelle enthält Aussagen über die Anregung entsprechend den zuvor erläuterten Regeln; z. B. sind die 5 Schwingungen in der Symmetriegruppe A_g Raman-aktiv, da in dieser Gruppe die Elemente x^2, y^2, z^2, xy transformiert werden. Auf die Polarisation der Raman-schwingung wird am Ende dieses Kapitels eingegangen.

Für Moleküle mit Symmetriezentrum existiert ein Alternativverbot mit der Aussage, dass die zu einer irreduziblen Darstellung gehörigen optisch aktiven Schwingungen IR-aktiv oder Raman-aktiv sind. (Wie in Beispiel 3 gezeigt wird, können sie auch optisch überhaupt nicht aktiv sein.) Man kann aus den Charaktertafeln von C_{2h} (siehe Beispiel 1 oben) oder von beliebigen anderen Gruppen mit der Klasse i entnehmen, dass Elemente der Translation (x, y, z) nicht mit Elementen des dyadischen Tensorprodukts identischer Vektoren ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) gemeinsam in einer irreduziblen Darstellung vorkommen. Daraus ergibt sich auch, dass zu A_g und A_{1g} gehörige Schwingungen stets nur Raman-aktiv sind.

Beispiel 2:

Legt man das H₂O-Molekül in die x - z -Ebene, ergeben sich folgende Symmetrieelemente:



zweizählige Drehachse in z -Richtung

vertikale x - z -Spiegelungsebene

vertikale y - z -Spiegelungsebene

C_2 in z -Richtung

$\sigma_v = \sigma(xz)$

$\sigma'_v = \sigma(yz)$

Diese Elemente bilden gemeinsam mit E die die Gruppe C_{2v} mit der (fett eingerahmten) Charaktertafel:

C_{2v} <i>2mm</i>	E	C_2	$\sigma(xz)$ v	$\sigma'(yz)$ v			Dim{ U_i }	eigentliche Schw.	Anregung / Polarisation
A_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2	3	2	IR+Raman polar.
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	1	0	
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	3	1	IR+Raman depol.
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	2	0	
Spur	9	-1	3	1			$\Sigma=9$	$\Sigma=3$	

Zur Berechnung der Spur wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Da das Wassermolekül aus drei Atomen besteht, ist die Summe der Dimensionen der Schwingungsunterräume 9 und die Summe der eigentlichen Schwingungen 3.

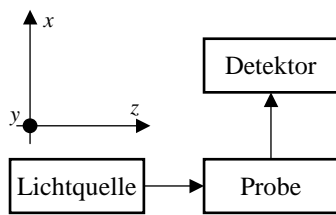
Beispiel 3:

Das auf Lücke stehende Ethanmolekül ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Symmetrieelemente sind C_2 , C_3 , σ_d , i und die Drehspiegelung S_6 . Zusammen mit E ergibt das die Gruppe D_{3d} mit der (fett eingerahmten) Charaktertafel:

D_{3d} <i>$\bar{3}m$</i>	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$			Dim{ U_i }	eigentliche Schw.	Anregung / Polarisation
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	3	3	Raman, polaris.
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z		1	0	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy, xz, yz)	8	6	Raman, depolar.
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1			1	1	nicht aktiv
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z		3	2	IR-aktiv
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)		8	6	IR-aktiv
Spur	24	0	0	0	0	4			$\Sigma=24$	$\Sigma=18$	

Bei der Berechnung der Dimension des Schwingungsunterraumes ist zu berücksichtigen, dass $h = 12$ gilt und dass sowohl h_i als auch h_k nicht nur den Wert eins annehmen. Die interne Rotation um die C-C-Verbindungsachse wurde hier nicht in Betracht gezogen. Die Beispiele 1-3 haben gezeigt, dass Symmetriebetrachtungen eine Aufteilung der Normalschwingungen in IR-aktive, Raman-aktive und nicht aktive Schwingungen ermöglichen. Außerdem kann man mit den Charaktertafeln Aussagen über den (auch experimentell messbaren) Depolarisationsgrad der Raman-Streuung machen, wie im folgenden Kapitel 3.3.3 gezeigt wird. Daraus ergibt sich ein weiteres Hilfsmittel für die Zuordnung von Linien im Raman-Spektrum zu Normalschwingungen.

3.3.3 Polarisation der Raman-Streuung



Beim Streuexperiment stellt das von einer Quelle in z -Richtung ausgestrahlte Licht eine in der x - y -Ebene schwingende transversale Welle dar. Das von der Probe in x -Richtung gestreute Licht schwingt nur noch in der y -Richtung. Es ist deshalb in der zur Streurichtung senkrechten y - z -Ebene linear polarisiert.

Wenn die Polarisierbarkeit P eines Moleküls isotrop ist ($\alpha^I = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$, z. B. bei CH_4), entspricht die Richtung des induzierten Dipolmomentes der Richtung der eingestrahlten elektrischen Welle \mathbf{E} , und das gestreute Licht ist linear polarisiert. Wenn die Polarisierbarkeit α_{ij} jedoch durch einen anisotropen Tensor beschrieben wird, ist P nur dann parallel zu \mathbf{E} , wenn \mathbf{E} parallel zu einer Hauptachse von α_{ij} in einem Einkristall ist. Bei anderer Anordnung des Einkristalls und ebenso bei flüssiger oder gasförmiger Materie ist das im rechten Winkel beobachtete Streulicht nicht vollständig polarisiert.

Der Grad der Depolarisation p_n einer Normalschwingung n wird als Verhältnis der Intensität $I_{\text{senkrecht}}$ des gestreuten und in der x - z -Ebene (senkrecht zur x - y -Ebene) polarisierten Lichtes zur Intensität I_{parallel} des gestreuten und in der x - y -Ebene polarisierten Lichtes definiert. Es gilt für unpolarisiert eingestrahltes Licht, vgl. Max Born: Optik S.381:

$$p_n = \frac{I_{\text{senkrecht}}}{I_{\text{parallel}}} = \frac{2\Omega}{\Omega_0 + \frac{7}{3}\Omega} \quad (3.67)$$

Dabei werden der für den Schwingungs-Raman-Effekt gültige Polarisationsensor α_{ij} durch das Quadrat des isotropen Anteils (Spur von α_{ij}) mit

$$\Omega_0 = \left(\frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \right)^2 \quad (3.68)$$

und einem Anisotropie-Parameter

$$\Omega = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2)}{30} \quad (3.69)$$

beschrieben, vgl. Max Born: Optik S.399. Ω_0 und Ω sind invariant gegenüber Koordinatentransformationen. Die Matrixelemente α_{ij} transformieren sich wie $x_i x_j$, vgl. G (3.64). Enthält also der Symmetrietyp, zu dem eine Normalschwingung gehört, keine der Größen x^2 , y^2 , z^2 , dann wird der isotrope Anteil nicht angeregt (kein Beitrag zu Ω_0), und aus G (3.67) folgt ein Depolarisationsgrad von $6/7$. Das entspricht der maximalen Depolarisation. Nur die Darstellungen A_{1g} oder A_1 können alle quadratischen Tensorelemente enthalten, so dass die Raman-Linie vollständig polarisiert ist. Für isotrope Moleküle ist dann die Depolarisation null. Alles übrige liegt dazwischen.

Literatur

H. Haken und H.C. Wolf: Atom- und Quantenphysik, 8. Aufl. Springer 2004, ISDN3-540-02621-5

H. Haken, H.C. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, 4. Aufl. 2003, ISDN 3-540-43551-4

P.W. Atkins: Physical Chemistry, 6th edition including a CD version, Oxford 1999

P.W. Atkins: Physikalische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH 2001, ISBN 3-527-30236-0

Max Born: Optik, Springer Verlag