

Hermann Haken Hans Christoph Wolf

Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen
und theoretischen Grundlagen

Mit 245 Abbildungen und 43 Tabellen

Physikalische Bibliothek
Fachbereich 5
Technische Hochschule Darmstadt
Hochschulstraße 4
D - 6100 Darmstadt

Springer-Verlag

PB 496/92

Berlin Heidelberg New York London Paris
Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Was ist ein Molekül?	1
1.2 Ziele und Methoden	3
1.3 Historische Bemerkungen	4
1.4 Bedeutung von Molekülphysik und Quantenchemie für andere Disziplinen	6
2. Mechanische Eigenschaften von Molekülen, Größe, Masse	9
2.1 Größe	9
2.2 Form der Moleküle	15
2.3 Masse	17
2.4 Impuls, kinetische Energie	18
3. Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern	21
3.1 Dielektrische Eigenschaften	21
3.2 Unpolare Moleküle	23
3.3 Polare Moleküle	26
3.4 Brechungsindex, Dispersion	29
3.5 Die Anisotropie der Polarisierbarkeit	31
3.6 Moleküle im Magnetfeld, Grundbegriffe und Definitionen	32
3.7 Diamagnetische Moleküle	35
3.8 Paramagnetische Moleküle	36
4. Einführung in die Theorie der chemischen Bindung	39
4.1 Eine Erinnerung an die Quantenmechanik	39
4.2 Heteropolare und homöopolare Bindung	45
4.3 Das Wasserstoff-Molekulation H_2^+	45
4.4 Das Wasserstoff-Molekül H_2	52
4.4.1 Das Variationsprinzip	52
4.4.2 Die Methode von Heitler-London	53
4.4.3 Kovalent-ionische Resonanz	61
4.4.4 Die Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch	62
4.4.5 Vergleich der Wellenfunktionen	63
4.5 Die Hybridisierung	64
5. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein erster Einblick	69
5.1 Einige Grundbegriffe	69
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der π -Elektronen nach der Hückel-Methode	72
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der π -Elektronen	76

5.4	Slater-Determinanten	79
5.5	Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität	80
5.6	Zusammenfassung	82
6.	Symmetrien und Symmetrieeoperationen. Ein systematischer Zugang*	83
6.1	Grundbegriffe	83
6.2	Molekulare Punktgruppen	86
6.3	Die Auswirkung von Symmetrieeoperationen auf Wellenfunktionen ..	90
6.4	Ähnlichkeitstransformationen und Reduktion der Matrizen	93
6.5	Grundbegriffe der Darstellungstheorie der Gruppen	95
6.5.1	Der Begriff der Klasse	95
6.5.2	Charakter einer Darstellung	96
6.5.3	Die Bezeichnungen für irreduzible Darstellungen	99
6.5.4	Die Reduktion einer Darstellung	100
6.6	Zusammenfassung	102
6.7	Ein Beispiel: das H ₂ O-Molekül	103
7.	Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie	113
7.1	Problemstellung und Übersicht	113
7.1.1	Hamilton-Operator und Schrödinger-Gleichung	113
7.1.2	Slater-Determinante und Energie-Erwartungswerte	114
7.2	Die Hartree-Fock-Gleichung. Die „Self-Consistent-Field“ (SCF)-Methode	116
7.3	Das Hartree-Fock-Verfahren bei einer abgeschlossenen Schale	117
7.4	Die unbeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	119
7.5	Die eingeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	120
7.6	Korrelationsenergie	122
7.7	Koopman's Theorem	122
7.8	Konfigurationswechselwirkung	122
7.9	Die 2. Quantisierung*	125
7.10	Zusammenfassung der Resultate der Kap. 4–7	127
8.	Methoden der Molekülspektroskopie	129
8.1	Spektralbereiche	129
8.2	Übersicht über die Molekülspektren	130
9.	Rotationsspektren	135
9.1	Mikrowellen-Spektroskopie	135
9.2	Zweiatomige Moleküle	136
9.2.1	Das Spektrum des starren Rotators (Hantel-Modell)	136
9.2.2	Intensitäten	140
9.2.3	Der nicht-starre Rotator	142
9.3	Isotopie-Effekte	144
9.4	Stark-Effekt	146
9.5	Mehratomige Moleküle	147
10.	Schwingungsspektren	153
10.1	Infrarot-Spektroskopie	153
10.2	Zweiatomige Moleküle, harmonische Näherung	154

10.3	Zweiatomige Moleküle. Der anharmonische Oszillator	157
10.4	Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle. Der rotierende Oszillator und die Rotationsstruktur der Banden	164
10.5	Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	170
10.6	Anwendung der Schwingungsspektroskopie	175
10.7	Infrarot-Laser	176
10.8	Mikrowellen-Maser	177
11.	Quantenmechanische Behandlung	
	von Rotations- und Schwingungsspektren	179
11.1	Das 2-atomige Molekül	179
	11.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	179
	11.1.2 Rechtfertigung der Vernachlässigungen	185
11.2	Die Rotation drei- und mehratomiger Moleküle	187
	11.2.1 Der Ausdruck für die Rotationsenergie	187
	11.2.2 Der symmetrische Kreisel	191
	11.2.3 Der asymmetrische Kreisel	192
11.3	Die Schwingungen drei- und mehratomiger Moleküle	196
11.4	Symmetrie und Normalkoordinaten	203
11.5	Zusammenfassung	208
12.	Raman-Spektren	209
12.1	Der Raman-Effekt	209
12.2	Schwingungs-Raman-Spektren	210
12.3	Rotations-Raman-Spektren	213
12.4	Kernspin-Einflüsse auf die Rotationsstruktur	217
13.	Elektronen-Zustände	223
13.1	Der Aufbau von Bandenspektren	223
13.2	Bindungstypen	224
13.3	Einelektronenzustände zweiatomiger Moleküle	224
13.4	Mehrelektronenzustände und elektronische Gesamtzustände von zweiatomigen Molekülen	231
14.	Elektronenspektren von Molekülen	239
14.1	Schwingungsstruktur der Bandensysteme kleiner Moleküle, Franck-Condon-Prinzip	239
14.2	Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren kleiner Moleküle, Übersicht und Auswahlregeln	246
14.3	Die Rotationsstruktur der Bandenspektren kleiner Moleküle, Fortrat-Diagramme	248
14.4	Dissoziation, Prädissoziation	252
14.5	Anwendung von Bandenspektren	255
14.6	Elektronische Spektren größerer Moleküle	256
15.	Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie	263
15.1	Absorption von Licht	263
15.2	Strahlungslose Prozesse	265
15.3	Emission von Licht	266

15.4 Kalte Moleküle	268
15.5 Farbstoff-Laser	271
15.6 Photoelektronen-Spektroskopie	272
16. Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:	
Quantentheoretische Behandlung	275
16.1 Eine Übersicht	275
16.2 Zeitabhängige Störungstheorie	276
16.3 Die spontane und induzierte Emission sowie die Absorption von Licht durch Moleküle	281
16.3.1 Die Form des Hamilton-Operators	281
16.3.2 Die Form der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände	284
16.3.3 Die allgemeine Form der Matrixelemente	285
16.3.4 Übergangswahrscheinlichkeiten und Einstein-Koeffizienten ..	287
16.3.5 Berechnung des Absorptionskoeffizienten	294
16.3.6 Übergangsmomente, Oszillatorenstärke und räumliche Mittelung	295
16.4 Das Franck-Condon-Prinzip	297
16.5 Auswahlregeln	301
16.6 Zusammenfassung von Kap. 16	304
17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik	307
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung	307
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effekts	310
17.3 Zwei-Photonen-Absorption	319
18. Magnetische Kernresonanz	323
18.1 Grundlagen der Kernspin-Resonanz	323
18.1.1 Kernspins im Magnetfeld	323
18.1.2 Messung von Kernspin-Resonanz	325
18.2 Protonenresonanz in Molekülen	326
18.2.1 Die chemische Verschiebung	326
18.2.2 Feinstruktur, direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung	330
18.2.3 Feinstruktur, indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung zwischen 2 Kernen	330
18.2.4 Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen	332
18.3 Dynamische Prozesse, Relaxationszeiten	335
18.4 Kernspin-Resonanz anderer Kerne	338
18.5 Zweidimensionale Kernspin-Resonanz	338
18.6 Anwendungen der Kernspin-Resonanz	340
19. Elektronenspin-Resonanz	341
19.1 Grundlagen	341
19.2 Der g-Faktor	342
19.3 Hyperfeinstruktur	343
19.4 Feinstruktur	349

19.5 Berechnung von Feinstrukturtensor und Spinwellenfunktionen von Triplettzuständen	350
19.6 Doppelresonanzverfahren: ENDOR	358
19.7 Optischer Nachweis magnetischer Resonanz	359
19.8 Anwendungen der ESR	363
20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle	365
20.1 Bedeutung für Physik, Chemie und Biologie	365
20.2 Polymere	366
20.3 Molekulare Erkennung, Molekularer Einschluß	370
20.4 Energieübertragung, Sensibilisierung	372
20.5 Moleküle für Photoreaktionen in der Biologie	374
20.6 Moleküle als Grundbausteine des Lebens	376
20.7 Molekulare Funktionseinheiten	380
21. Molekulare Elektronik	385
21.1 Was ist das?	385
21.2 Molekulare Leiter	386
21.3 Moleküle als Schalter	388
21.4 Moleküle als Energieleiter	389
21.5 Molekulare Speicher	392
21.6 Ausblick: Intelligente molekulare Materialien	394
Anhang	395
A1. Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind	395
A1.1 Berechnung von Determinanten	395
A1.2 Berechnung von Erwartungswerten	396
A2. Berechnung der Dichte von Lichtwellen	400
Literaturverzeichnis	403
Sachverzeichnis	407
Fundamental-Konstanten der Atomphysik (Vordere Einbandinnenseite)	
Energie-Umrechnungstabelle (Hintere Einbandinnenseite)	