

Hermann Haken Hans Christoph Wolf

Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen
und theoretischen Grundlagen

Dritte, überarbeitete und erweiterte Auflage
Mit 300 Abbildungen, 43 Tabellen,
133 Aufgaben und vollständigen Lösungen



Springer

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 Spezifische Wärme, kinetische Energie	19
Aufgaben	21
3. Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern	25
3.1 Dielektrische Eigenschaften	25
3.2 Unpolare Moleküle	27
3.3 Polare Moleküle	30
3.4 Brechungsindex, Dispersion	33
3.5 Die Anisotropie der Polarisierbarkeit	35
3.6 Moleküle im Magnetfeld, Grundbegriffe und Definitionen	36
3.7 Diamagnetische Moleküle	39
3.8 Paramagnetische Moleküle	40
Aufgaben	42
4. Einführung in die Theorie der chemischen Bindung	47
4.1 Eine Erinnerung an die Quantenmechanik	47
4.2 Heteropolare und homöopolare Bindung	53
4.3 Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+	53
4.4 Das Wasserstoff-Molekül H_2	60
4.4.1 Das Variationsprinzip	60
4.4.2 Die Methode von Heitler-London	61
4.4.3 Kovalent-ionische Resonanz	70
4.4.4 Die Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch	70
4.4.5 Vergleich der Wellenfunktionen	71
4.5 Die Hybridisierung	73
Aufgaben	76

5. Symmetrien und Symmetrioperationen. Ein erster Einblick	83
5.1 Einige Grundbegriffe	83
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der $7r$ -Elektronen nach der Hückel-Methode	86
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der $7r$ -Elektronen	90
5.4 Slater-Determinanten	93
5.5 Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität	94
5.6 Zusammenfassung	96
Aufgaben	96
6. Symmetrien und Symmetrioperationen. Ein systematischer Zugang*	99
6.1 Grundbegriffe	99
6.2 Molekulare Punktgruppen	102
6.3 Die Auswirkung von Symmetrioperationen auf Wellenfunktionen	106
6.4 Ähnlichkeitstransformationen und Reduktion der Matrizen	109
6.5 Grundbegriffe der Darstellungstheorie der Gruppen	111
6.5.1 Der Begriff der Klasse	111
6.5.2 Charakter einer Darstellung	112
6.5.3 Die Bezeichnungen für irreduzible Darstellungen	115
6.5.4 Die Reduktion einer Darstellung	116
6.6 Zusammenfassung	118
6.7 Ein Beispiel: das H_2O -Molekül	119
Aufgaben	127
7. Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie	133
7.1 Problemstellung und Übersicht	133
7.1.1 Hamilton-Operator und Schrödinger-Gleichung	133
7.1.2 Slater-Determinante und Energie-Erwartungswerte	134
7.2 Die Hartree-Fock-Gleichung. Die „Self-Consistent-Field“ (SCF)-Methode	136
7.3 Das Hartree-Fock-Verfahren bei einer abgeschlossenen Schale	137
7.4 Die unbeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	139
7.5 Die eingeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	140
7.6 Korrelationsenergie	142
7.7 Koopman's Theorem	142
7.8 Konfigurationswechselwirkung	142
7.9 Die 2. Quantisierung*	145
7.10 Zusammenfassung der Resultate der Kap. 4-7	147
Aufgaben	147
8. Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht	151
8.1 Spektralbereiche	151
8.2 Übersicht über die optischen Molekülspektren	152
8.3 Weitere experimentelle Methoden	155
Aufgaben	155
9. Rotationsspektren	157
9.1 Mikrowellen-Spektroskopie	157
9.2 Zweiatomige Moleküle	158
9.2.1 Das Spektrum des starren Rotators (Hantel-Modell)	158

9.2.2	Intensitäten	162
9.2.3	Der nicht-starre Rotator	164
9.3	Isotopie-Effekte	166
9.4	Stark-Effekt	168
9.5	Mehratomige Moleküle	169
9.6	Einige Anwendungen der Rotationsspektroskopie	173
	Aufgaben	173
10.	Schwingungsspektren	177
10.1	Infrarot-Spektroskopie	177
10.2	Zweiatomige Moleküle, harmonische Näherung	178
10.3	Zweiatomige Moleküle. Der anharmonische Oszillator	181
10.4	Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle. Der rotierende Oszillator und die Rotationsstruktur der Banden	188
10.5	Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	194
10.6	Anwendung der Schwingungsspektroskopie	199
10.7	Infrarot-Laser	200
10.8	Mikrowellen-Maser	201
	Aufgaben	203
11.	Quantenmechanische Behandlung von Rotations- und Schwingungsspektren	207
11.1	Das 2-atomige Molekül	207
11.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	207
11.1.2	Rechtfertigung der Vernachlässigungen	213
11.2	Die Rotation drei- und mehratomiger Moleküle	215
11.2.1	Der Ausdruck für die Rotationsenergie	215
11.2.2	Der symmetrische Kreisel	219
11.2.3	Der asymmetrische Kreisel	220
11.3	Die Schwingungen drei- und mehratomiger Moleküle	224
11.4	Symmetrie und Normalkoordinaten	231
11.5	Zusammenfassung	236
	Aufgabe	236
12.	Raman-Spektren	237
12.1	Der Raman-Effekt	237
12.2	Schwingungs-Raman-Spektren	238
12.3	Rotations-Raman-Spektren	241
12.4	Kernspin-Einflüsse auf die Rotationsstruktur	245
	Aufgaben	249
13.	Elektronen-Zustände	253
13.1	Der Aufbau von Bandenspektren	253
13.2	Bindungstypen	254
13.3	Einelektronenzustände zweiatomiger Moleküle	254
13.4	Mehrelektronenzustände und elektronische Gesamtzustände von zweiatomigen Molekülen	261
13.5	Als Beispiel: Elektronenzustände von H ₂	269
	Aufgaben	269

14. Elektronenspektren von Molekülen	271
14.1 Schwingungsstruktur der Bandensysteme kleiner Moleküle, Franck-Condon-Prinzip	271
14.2 Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren kleiner Moleküle, Übersicht und Auswahlregeln	278
14.3 Die Rotationsstruktur der Bandenspektren kleiner Moleküle, Fortrat-Diagramme	280
14.4 Dissoziation, Prädissoziation	284
14.5 Anwendung von Bandenspektren kleinerer Moleküle	287
14.6 Elektronische Spektren größerer Moleküle	288
Aufgaben	294
15. Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie	297
15.1 Absorption von Licht	297
15.2 Strahlungslose Prozesse	300
15.3 Emission von Licht	301
15.4 Kalte Moleküle	303
15.5 Farbstoff-Laser	306
15.6 Hochauflösende Zweiphotonen-Spektroskopie	307
15.7 Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie	309
15.8 Photoelektronen-Spektroskopie	310
15.9 Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie	313
Aufgaben	315
16. Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:	
Quantentheoretische Behandlung	317
16.1 Eine Übersicht	317
16.2 Zeitabhängige Störungstheorie	318
16.3 Die spontane und induzierte Emission sowie die Absorption von Licht durch Moleküle	323
16.3.1 Die Form des Hamilton-Operators	323
16.3.2 Die Form der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände	326
16.3.3 Die allgemeine Form der Matrixelemente	327
16.3.4 Übergangswahrscheinlichkeiten und Einstein-Koeffizienten ..	329
16.3.5 Berechnung des Absorptionskoeffizienten	336
16.3.6 Übergangsmomente, Oszillatorenstärke und räumliche Mittelung	337
16.4 Das Franck-Condon-Prinzip	340
16.5 Auswahlregeln	343
16.6 Zusammenfassung von Kap. 16.	347
17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik	349
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung	349
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effektes	352
17.3 Zwei-Photonen-Absorption	361

18. Magnetische Kernresonanz	365
18.1 Grundlagen der Kernspin-Resonanz	365
18.1.1 Kernspins im Magnetfeld	365
18.1.2 Messung von Kernspin-Resonanz	367
18.2 Protonenresonanz in Molekülen	368
18.2.1 Die chemische Verschiebung	368
18.2.2 Feinstruktur, direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung	372
18.2.3 Feinstruktur, indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung zwischen 2 Kernen	372
18.2.4 Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen	374
18.3 Dynamische Prozesse, Relaxationszeiten	377
18.4 Kernspin-Resonanz anderer Kerne	380
18.5 Zwei-dimensionale Kernspinresonanzspektroskopie	380
18.5.1 Die grundlegenden Ideen	380
18.5.2 Quantenmechanische Theorie von COSY	384
18.5.3 Untersuchung dynamischer Prozesse mit Hilfe der 2-dimensionalen Austausch-Spektroskopie, insbesondere NOESY	388
18.6 Anwendungen der Kernspin-Resonanz	391
Aufgaben	392
19. Elektronenspin-Resonanz	397
19.1 Grundlagen	397
19.2 Der g -Faktor	398
19.3 Hyperfeinstruktur	399
19.4 Feinstruktur	405
19.5 Berechnung von Feinstrukturtenor und Spinwellenfunktionen von Triplettzuständen	407
19.6 Doppelresonanzverfahren: ENDOR	415
19.7 Optischer Nachweis magnetischer Resonanz, ODMR	416
19.8 Anwendungen der ESR	420
Aufgaben	421
20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle	425
20.1 Bedeutung für Physik, Chemie und Biologie	425
20.2 Polymere	426
20.3 Molekulare Erkennung, Molekularer Einschluß	430
20.4 Energieübertragung, Sensibilisierung	432
20.5 Moleküle für Photoreaktionen in der Biologie	435
20.6 Moleküle als Grundbausteine des Lebens	438
20.7 Molekulare Funktionseinheiten	441
Aufgaben	445
21. Molekulare Elektronik und andere Anwendungen	449
21.1 Was ist das?	449
21.2 Molekulare Leiter	450
21.3 Moleküle als Schalter	452
21.4 Moleküle als Energieleiter	454

21.5 Molekulare Speicher	456
21.6 Spektroskopie einzelner Moleküle in kondensierter Phase	458
21.7 Elektrolumineszenz, Leuchtdioden	461
21.8 Ausblick: Intelligente molekulare Materialien	462
Aufgaben	462
Anhang	465
A1. Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind	465
A1.1 Berechnung von Determinanten	465
A1.2 Berechnung von Erwartungswerten	466
A2. Berechnung der Dichte von Lichtwellen	470
Lösungen zu den Aufgaben	473
Literaturverzeichnis	549
Sachverzeichnis	555
Fundamental-Konstanten der Atomphysik (Vordere Einbandinnenseite)	
Energie-Umrechnungstabelle (Hintere Einbandinnenseite)	