

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	45
4.1 Eine Erinnerung an die Quantenmechanik	45
4.2 Heteropolare und homöopolare Bindung	51
4.3 Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+	51
4.4 Das Wasserstoff-Molekül H_2	58
4.4.1 Das Variationsprinzip	58
4.4.2 Die Methode von Heitler-London	59
4.4.3 Kovalent-ionische Resonanz	68
4.4.4 Die Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch	69
4.4.5 Vergleich der Wellenfunktionen	69
4.5 Die Hybridisierung	71
Aufgaben	74

5. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein erster Einblick	81
5.1 Einige Grundbegriffe	81
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der π -Elektronen nach der Hückel-Methode	84
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der π -Elektronen	88
5.4 Slater-Determinanten	92
5.5 Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität	92
5.6 Zusammenfassung	93
Aufgaben	94
6. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein systematischer Zugang*	97
6.1 Grundbegriffe	97
6.2 Molekulare Punktgruppen	101
6.3 Die Auswirkung von Symmetrieoperationen auf Wellenfunktionen	104
6.4 Ähnlichkeitstransformationen und Reduktion der Matrizen	107
6.5 Grundbegriffe der Darstellungstheorie der Gruppen	109
6.5.1 Der Begriff der Klasse	109
6.5.2 Charakter einer Darstellung	110
6.5.3 Die Bezeichnungen für irreduzible Darstellungen	113
6.5.4 Die Reduktion einer Darstellung	114
6.6 Zusammenfassung	117
6.7 Ein Beispiel: das H ₂ O-Molekül	117
Aufgaben	125
7. Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie	129
7.1 Problemstellung und Übersicht	129
7.1.1 Hamilton-Operator und Schrödinger-Gleichung	129
7.1.2 Slater-Determinante und Energie-Erwartungswerte	130
7.2 Die Hartree-Fock-Gleichung. Die „Self-Consistent-Field“ (SCF)-Methode	132
7.3 Das Hartree-Fock-Verfahren bei einer abgeschlossenen Schale	133
7.4 Die unbeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	135
7.5 Die eingeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	136
7.6 Korrelationsenergie	138
7.7 Koopman's Theorem	138
7.8 Konfigurationswechselwirkung	138
7.9 Die 2. Quantisierung*	141
7.10 Dichte-Funktionale	144
7.11 Die Elektronendichte als grundlegende Variable	144
7.12 Die Kohn-Sham Gleichungen	146
7.13 Zusammenfassung der Resultate der Kapitel 4–7	148
Aufgaben	149
8. Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht	153
8.1 Spektralbereiche	153
8.2 Übersicht über die optischen Molekülspektren	154
8.3 Weitere experimentelle Methoden	157
Aufgaben	157

9. Rotationsspektren	159
9.1 Mikrowellen-Spektroskopie	159
9.2 Zweiatomige Moleküle	160
9.2.1 Das Spektrum des starren Rotators (Hantel-Modell)	160
9.2.2 Intensitäten	164
9.2.3 Der nicht-starre Rotator	166
9.3 Isotopie-Effekte	168
9.4 Stark-Effekt	170
9.5 Mehratomige Moleküle	171
9.6 Einige Anwendungen der Rotationsspektroskopie	175
Aufgaben	175
10. Schwingungsspektren	179
10.1 Infrarot-Spektroskopie	179
10.2 Zweiatomige Moleküle, harmonische Näherung	180
10.3 Zweiatomige Moleküle. Der anharmonische Oszillator	183
10.4 Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle.	
Der rotierende Oszillator und die Rotationsstruktur der Banden	190
10.5 Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	196
10.6 Anwendung der Schwingungsspektroskopie	201
10.7 Infrarot-Laser	202
10.8 Mikrowellen-Maser	203
Aufgaben	205
11. Quantenmechanische Behandlung	
von Rotations- und Schwingungsspektren	209
11.1 Das 2-atomige Molekül	209
11.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	209
11.1.2 Rechtfertigung der Vernachlässigungen	215
11.2 Die Rotation drei- und mehratomiger Moleküle	217
11.2.1 Der Ausdruck für die Rotationsenergie	217
11.2.2 Der symmetrische Kreisel	221
11.2.3 Der asymmetrische Kreisel	222
11.3 Die Schwingungen drei- und mehratomiger Moleküle	226
11.4 Symmetrie und Normalkoordinaten	232
11.5 Zusammenfassung	237
Aufgaben	238
12. Raman-Spektren	239
12.1 Der Raman-Effekt	239
12.2 Schwingungs-Raman-Spektren	240
12.3 Rotations-Raman-Spektrum	243
12.4 Kernspin-Einflüsse auf die Rotationsstruktur	247
Aufgaben	251
13. Elektronen-Zustände	255
13.1 Der Aufbau von Bandenspektren	255
13.2 Bindungstypen	256

13.3	Einelektronenzustände zweiatomiger Moleküle	256
13.4	Mehrelektronenzustände und elektronische Gesamtzustände von zweiatomigen Molekülen	263
13.5	Als Beispiel: Elektronenzustände von H_2	271
	Aufgaben	271
14.	Elektronenspektren von Molekülen	273
14.1	Schwingungsstruktur der Bandensysteme kleiner Moleküle, Franck-Condon-Prinzip	273
14.2	Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren kleiner Moleküle, Übersicht und Auswahlregeln	280
14.3	Die Rotationsstruktur der Bandenspektren kleiner Moleküle, Fortrat-Diagramme	282
14.4	Dissoziation, Prädissoziation	286
14.5	Anwendung von Bandenspektren kleinerer Moleküle	289
14.6	Elektronische Spektren größerer Moleküle	291
	Aufgaben	297
15.	Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie	299
15.1	Absorption von Licht	299
15.2	Strahlungslose Prozesse	302
15.3	Emission von Licht	303
15.4	Kalte Moleküle	305
15.5	Farbstoff-Laser	308
15.6	Hochauflösende Zweiphotonen-Spektroskopie	309
15.7	Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie	311
15.8	Photoelektronen-Spektroskopie	313
15.9	Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie	316
	Aufgaben	318
16.	Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:	
	Quantentheoretische Behandlung	321
16.1	Eine Übersicht	321
16.2	Zeitabhängige Störungstheorie	322
16.3	Die spontane und induzierte Emission sowie die Absorption von Licht durch Moleküle	327
16.3.1	Die Form des Hamilton-Operators	327
16.3.2	Die Form der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände	330
16.3.3	Die allgemeine Form der Matrixelemente	330
16.3.4	Übergangswahrscheinlichkeiten und Einstein-Koeffizienten	333
16.3.5	Berechnung des Absorptionskoeffizienten	339
16.3.6	Übergangsmomente, Oszillatorenstärke und räumliche Mittelung	340
16.4	Das Franck-Condon-Prinzip	343
16.5	Auswahlregeln	346
16.6	Zusammenfassung von Kapitel 16	350

17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik	351
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung	351
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effektes	354
17.3 Zwei-Photonen-Absorption	363
18. Magnetische Kernresonanz	367
18.1 Grundlagen der Kernspin-Resonanz	367
18.1.1 Kernspins im Magnetfeld	367
18.1.2 Messung von Kernspin-Resonanz	369
18.2 Protonenresonanz in Molekülen	370
18.2.1 Die chemische Verschiebung	370
18.2.2 Feinstruktur, direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung	374
18.2.3 Feinstruktur, indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung zwischen 2 Kernen	375
18.2.4 Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen	376
18.3 Dynamische Prozesse, Relaxationszeiten	379
18.4 Kernspin-Resonanz anderer Kerne	382
18.5 Zwei-dimensionale Kernspinresonanzspektroskopie	382
18.5.1 Die grundlegenden Ideen	382
18.5.2 Quantenmechanische Theorie von COSY	386
18.5.3 Untersuchung dynamischer Prozesse mit Hilfe der 2-dimensionalen Austausch-Spektroskopie, insbesondere NOESY	390
18.6 Anwendungen der Kernspin-Resonanz	393
Aufgaben	394
19. Elektronenspin-Resonanz	399
19.1 Grundlagen	399
19.2 Der g -Faktor	400
19.3 Hyperfeinstruktur	401
19.4 Feinstruktur	407
19.5 Berechnung von Feinstrukturtenor und Spinwellenfunktionen von Triplettzuständen	409
19.6 Doppelresonanzverfahren: ENDOR	417
19.7 Optischer Nachweis magnetischer Resonanz, ODMR	418
19.8 Anwendungen der ESR	422
Aufgaben	423
20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle	427
20.1 Bedeutung für Physik, Chemie und Biologie	427
20.2 Polymere	428
20.3 Molekulare Erkennung, Molekularer Einschluß	432
20.4 Energieübertragung, Sensibilisierung	434
20.5 Moleküle für Photoreaktionen in der Biologie	437
20.6 Moleküle als Grundbausteine des Lebens	440
20.7 Molekulare Funktionseinheiten	443
Aufgaben	447

21. Experimente an und mit einzelnen Molekülen	451
21.1 Einleitung: Warum?	451
21.2 Abbildung einzelner Moleküle mit Röntgen- und Elektronenstrahl-Methoden	452
21.3 Raster-Tunnel- und Raster-Kraft-Mikroskop	453
21.4 Optische Spektroskopie einzelner Moleküle	456
21.4.1 Übersicht	456
21.4.2 Experimentelle Methoden	458
21.4.3 Einzelmolekülspektroskopie mit relativ geringer spektraler Auflösung, räumliche Selektion	459
21.4.4 Messungen mit hoher spektraler Auflösung bei Tieftemperatur, spektrale Selektion	460
21.4.5 Einige Meßergebnisse	463
21.5 Elektrische Leitfähigkeit von Molekülen	467
21.5.1 Der molekulare Draht	467
21.5.2 Meßergebnisse	470
22. Molekulare Elektronik und andere Anwendungen	473
22.1 Was ist Organische oder Molekulare Elektronik?	473
22.2 Moleküle als Schalter	474
22.3 Molekulare elektrische Leiter	479
22.4 Molekulare Drähte	484
22.5 Moleküle als Energieleiter	486
22.6 Molekulare elektronische Funktionseinheiten	491
22.7 Nanoröhrchen	494
22.8 Molekulare Speicher, Lochbrennen	496
22.9 Elektrolumineszenz, Leuchtdioden, Photovoltaik	498
22.10 Ausblick: Intelligente molekulare Materialien	500
Aufgaben	500
Anhang	503
A1 Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind	503
A1.1 Berechnung von Determinanten	503
A1.2 Berechnung von Erwartungswerten	504
A2 Berechnung der Dichte von Lichtwellen	508
Literaturverzeichnis zur Ergänzung und Vertiefung	511
1. Lehrbücher der Physik und Physikalischen Chemie	511
2. Lehrbücher der Atom- und Molekülphysik	511
3. Lehrbücher der Quantentheorie und Quantenchemie	511
4. Spezielle Literatur, soweit nicht bereits erwähnt	512
Sachverzeichnis	519

Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen und theoretischen
Grundlagen

Haken, H.; Wolf, H.C.

2006, XXII, 531 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-30314-5