

Hermann Haken   Hans Christoph Wolf

---

# Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen  
und theoretischen Grundlagen

Vierte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 306 Abbildungen, 43 Tabellen und 133 Aufgaben

Vollständige Lösungen im Internet unter

[www.springer.de](http://www.springer.de) → Buchkatalog → 3-540-43551-4



Springer

Professor Dr. Dr. h.c. Hermann Haken

Universität Stuttgart  
Institut für Theoretische Physik  
Pfaffenwaldring 57  
70550 Stuttgart  
Deutschland

Professor Dr. Hans Christoph Wolf

Universität Stuttgart  
Physikalisches Institut  
Pfaffenwaldring 57  
70550 Stuttgart  
Deutschland

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

*Haken, Hermann*: Molekülphysik und Quantenchemie :

Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen /

Hermann Haken ; Hans Christoph Wolf. – 4., völlig neubearb. und erw. Aufl. –

Berlin ; Heidelberg ; New York ; Barcelona ; Hongkong ; London ; Mailand ; Paris ; Tokio : Springer, 2003

(Springer-Lehrbuch)

ISBN 3-540-43551-4

ISBN 3-540-43551-4 4. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

ISBN 3-540-63786-9 3. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

ein Unternehmen der BertelsmannSpringer Science+Business Media GmbH

<http://www.springer.de>

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992, 1994, 1998, 2003

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz: K + V Fotosatz, Beerfelden

Einbandgestaltung: *design & production* GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

SPIN: 10859998 56/3141/ba - 5 4 3 2 1 0

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	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
<b>2. Mechanische Eigenschaften von Molekülen, Größe, Masse</b> .....	9
2.1 Größe .....	9
2.2 Form der Moleküle .....	15
2.3 Masse .....	17
2.4 Spezifische Wärme, kinetische Energie .....	19
Aufgaben .....	21
<b>3. Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern</b> .....	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
<b>4. Einführung in die Theorie der chemischen Bindung</b> .....	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

<b>5. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein erster Einblick</b>	83
5.1 Einige Grundbegriffe	83
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der $\pi$ -Elektronen nach der Hückel-Methode	86
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der $\pi$ -Elektronen	90
5.4 Slater-Determinanten	93
5.5 Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität	94
5.6 Zusammenfassung	96
Aufgaben	96
<b>6. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein systematischer Zugang*</b>	99
6.1 Grundbegriffe	99
6.2 Molekulare Punktgruppen	102
6.3 Die Auswirkung von Symmetrieoperationen 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 <sub>2</sub> O-Molekül	119
Aufgaben	127
<b>7. Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie</b>	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
<b>8. Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht</b>	151
8.1 Spektralbereiche	151
8.2 Übersicht über die optischen Molekülspektren	152
8.3 Weitere experimentelle Methoden	155
Aufgaben	155
<b>9. Rotationsspektren</b>	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
<b>10.</b>	<b>Schwingungsspektren</b> .....	<b>177</b>
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
<b>11.</b>	<b>Quantenmechanische Behandlung von Rotations- und Schwingungsspektren</b> .....	<b>207</b>
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
<b>12.</b>	<b>Raman-Spektren</b> .....	<b>237</b>
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
<b>13.</b>	<b>Elektronen-Zustände</b> .....	<b>253</b>
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 <sub>2</sub> .....	269
	Aufgaben .....	269

<b>14. Elektronenspektren von Molekülen</b> .....	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
<b>15. Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie</b> .....	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
<b>16. Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:</b>	
<b>Quantentheoretische Behandlung</b> .....	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 Übergangs Wahrscheinlichkeiten 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
<b>17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik</b> .....	349
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung .....	349
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effektes .....	352
17.3 Zwei-Photonen-Absorption .....	361

<b>18. Magnetische Kernresonanz</b> .....	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-Wechsel Wirkung 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
<b>19. Elektronenspin-Resonanz</b> .....	397
19.1 Grundlagen .....	397
19.2 Der <i>g</i> -Faktor .....	398
19.3 Hyperfeinstruktur .....	399
19.4 Feinstruktur .....	405
19.5 Berechnung von Feinstrukturtensor 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
<b>20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle</b> .....	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
<b>21. Experimente an und mit einzelnen Molekülen</b> .....	449
21.1 Einleitung: Warum? .....	449
21.2 Abbildung mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen .....	450
21.3 Raster-Sonden-Mikroskopie .....	451
21.4 Optische Spektroskopie einzelner Moleküle .....	454

21.4.1	Übersicht .....	454
21.4.2	Experimentelle Methoden .....	455
21.4.3	Einzelmolekülspektroskopie mit relativ geringer spektraler Auflösung, räumliche Selektion .....	456
21.4.4	Messungen mit hoher spektraler Auflösung bei Tieftemperatur, spektrale Selektion .....	457
21.4.5	Einige Messergebnisse .....	460
21.5	Elektrische Leitfähigkeit von Molekülen .....	464
21.5.1	Der molekulare Draht .....	464
21.5.2	Messergebnisse .....	467
<b>22.</b>	<b>Molekulare Elektronik und andere Anwendungen</b> .....	<b>471</b>
22.1	Was ist das? .....	471
22.2	Moleküle als Schalter .....	472
22.3	Molekulare elektrische Leiter .....	477
22.4	Molekulare Drähte .....	482
22.5	Moleküle als Energieleiter .....	484
22.6	Molekulare elektronische Funktionseinheiten .....	489
22.7	Nanoröhrchen .....	492
22.8	Molekulare Speicher, Lochbrennen .....	494
22.9	Elektrolumineszenz .....	497
22.10	Ausblick: Intelligente molekulare Materialien .....	498
	Aufgaben .....	498
<b>Anhang</b>	.....	<b>501</b>
A1.	Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind .....	501
A1.1	Berechnung von Determinanten .....	501
A1.2	Berechnung von Erwartungswerten .....	502
A2.	Berechnung der Dichte von Lichtwellen .....	506
<b>Literaturverzeichnis</b>	.....	<b>509</b>
<b>Sachverzeichnis</b>	.....	<b>517</b>
<b>Fundamental-Konstanten der Atomphysik</b> (Vordere Einbandinnenseite)		
<b>Energie-Umrechnungstabelle</b> (Hintere Einbandinnenseite)		