

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
1.1	Einführung . . . . .	13
1.1.1	Notwendigkeit der Quantentheorie . . . . .	13
1.1.2	Historie I . . . . .	15
1.1.3	Klassisches Eigenwertproblem – Die schwingende Saite . . . . .	17
1.1.4	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung . . . . .	19
1.1.5	Historie II . . . . .	21
1.2	Einfache Systeme . . . . .	23
1.2.1	Das Elektron im Potentialkasten . . . . .	23
1.2.2	Der harmonische Oszillator . . . . .	26
1.3	Operatoren und Eigenwertgleichungen . . . . .	30
1.3.1	Operatoren . . . . .	30
1.3.2	Eigenwertgleichungen . . . . .	32
1.3.3	Das Eigenwertproblem für $l_z$ . . . . .	33
1.3.4	Das Eigenwertproblem für $l^2$ . . . . .	35
1.4	Der starre Rotator . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Atome</b>	<b>40</b>
2.1	Einelektronenatome . . . . .	40
2.1.1	Das Zentralfeldproblem . . . . .	40
2.1.2	Das Coulomb-Potential . . . . .	42
2.1.3	Das Wasserstoffatom . . . . .	44
2.1.4	Wasserstoffähnliche Atome . . . . .	49
2.1.5	Der Elektronenspin . . . . .	49
2.2	Mehrelektronenatome . . . . .	51
2.2.1	Allgemeines . . . . .	51
2.2.2	Das allgemeine Zentralfeld . . . . .	52
2.2.3	Mehrere Elektronen, Aufbauprinzip . . . . .	52
2.2.4	Mehrelektronenzustände, Atomterme . . . . .	54
2.2.5	Kopplung von Drehimpulsen . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Elemente der Theorie I</b>	<b>59</b>
3.1	Quantenmechanische Zustände und Operatoren . . . . .	59

3.1.1	Quantenmechanische Zustände . . . . .	59
3.1.2	Der $n$ -dimensionale Vektorraum . . . . .	60
3.1.3	Der Hilbert-Raum . . . . .	61
3.1.4	Realisierungen des Hilbert-Raums . . . . .	62
3.1.5	Orthonormalbasen . . . . .	64
3.1.6	Lineare Operatoren . . . . .	66
3.1.7	Die Operatoren für die Observablen . . . . .	68
3.1.8	Der adjungierte Operator . . . . .	70
3.1.9	Hermitesche Operatoren . . . . .	70
3.2	Messung von Observablen . . . . .	72
3.2.1	Messung einer Observablen . . . . .	72
3.2.2	Mittelwerte . . . . .	73
3.2.3	Impulsmessung und Ortsmessung . . . . .	75
3.2.4	Messung mehrerer Observabler . . . . .	78
3.2.5	Die Unschärferelation . . . . .	79
3.2.6	Vollständige Sätze kommutierender Operatoren . . . . .	81
3.2.7	Messung als Projektion . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Elemente der Theorie II</b>	<b>83</b>
4.1	Störungstheorie . . . . .	83
4.1.1	Der Grundgedanke . . . . .	83
4.1.2	Störungstheorie ohne Entartung . . . . .	84
4.1.3	Ein Beispiel . . . . .	87
4.1.4	Störungstheorie bei Entartung . . . . .	88
4.1.5	Ein Beispiel . . . . .	90
4.2	Variationsrechnung . . . . .	93
4.2.1	Der Grundgedanke . . . . .	93
4.2.2	Das Variationsverfahren . . . . .	94
4.2.3	Ein Beispiel . . . . .	95
4.2.4	Der lineare Variationsansatz . . . . .	96
4.3	Zeitabhängige Theorie . . . . .	98
4.3.1	Allgemeines . . . . .	98
4.3.2	Stationäre Zustände . . . . .	98
4.3.3	Zeitabhängige Störungstheorie . . . . .	100
4.3.4	Auswahlregeln . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Chemische Bindung</b>	<b>105</b>
5.1	Allgemeine Beschreibung . . . . .	105
5.1.1	Die Schrödinger-Gleichung für Moleküle . . . . .	105
5.1.2	Qualitative Aspekte der chemischen Bindung . . . . .	106
5.1.3	Physikalische Ursachen der Bindung . . . . .	108
5.1.4	Das Wasserstoffmolekülion . . . . .	109
5.1.5	Die LCAO-MO-Methode . . . . .	116

Inhalt		9
5.1.6	Hybridisierung . . . . .	119
5.2	Potentialflächen . . . . .	124
5.2.1	Trennung von Kern- und Elektronenbewegung . . . . .	124
5.2.2	Geometrieoptimierung . . . . .	127
<b>6</b>	<b><math>\pi</math>-Elektronensysteme</b>	<b>131</b>
6.1	Beschränkung auf $\pi$ -Elektronen . . . . .	131
6.2	Die HMO-Methode . . . . .	132
6.2.1	Einführende Beispiele . . . . .	132
6.2.2	Informationen aus den Eigenvektoren . . . . .	138
6.2.3	Informationen aus den Eigenwerten . . . . .	141
6.2.4	Gruppentheoretische Kennzeichnung der MOs . . . . .	142
6.2.5	Mehrelektronenzustände . . . . .	145
6.3	Spezielle Verbindungsklassen . . . . .	146
6.3.1	Unverzweigte lineare $\pi$ -Elektronensysteme . . . . .	146
6.3.2	Unverzweigte zyklische $\pi$ -Elektronensysteme . . . . .	148
6.3.3	Alternierende und nichtalternierende Kohlenwasserstoffe . . . . .	151
6.3.4	Systeme mit Heteroatomen . . . . .	152
6.4	Anwendungen . . . . .	155
6.4.1	Zusammensetzung der MOs aus Fragmentorbitalen . . . . .	155
6.4.2	$\sigma$ -Komplexe . . . . .	156
6.4.3	Erhaltung der Orbitalsymmetrie . . . . .	158
6.4.4	Elektronenanregung . . . . .	159
<b>7</b>	<b>Allvalenzelektronensysteme</b>	<b>163</b>
7.1	Beschränkung auf Valenzelektronen . . . . .	163
7.2	Die EHT-Methode . . . . .	164
7.2.1	Das Säkularproblem . . . . .	164
7.2.2	Überlappungsintegrale . . . . .	165
7.2.3	Parametrisierung . . . . .	167
7.2.4	Ein Beispiel . . . . .	169
7.2.5	Informationen aus den Eigenvektoren . . . . .	172
7.2.6	Informationen aus den Eigenwerten . . . . .	174
7.3	Spezielle Verbindungsklassen . . . . .	175
7.3.1	Typen der Orbitalwechselwirkung . . . . .	175
7.3.2	Das Wasserstoffmolekül . . . . .	177
7.3.3	Zweiatomige Moleküle der Elemente der zweiten Periode . . . . .	178
7.3.4	Die Hydride der Elemente der zweiten Periode . . . . .	180
7.3.5	Kohlenwasserstoffe . . . . .	183
7.3.6	Elektronenmangel- und -überschußverbindungen . . . . .	185
7.4	Spezielle Aspekte . . . . .	187
7.4.1	Symmetrieadaptierte Orbitale . . . . .	187

7.4.2	Lokalisierte Orbitale . . . . .	188
7.4.3	Fragmentorbitale . . . . .	191
7.4.4	Walsh-Diagramme . . . . .	193
<b>8</b>	<b>Koordinationsverbindungen</b>	<b>195</b>
8.1	Ligandenfeldtheorie . . . . .	195
8.1.1	Das Ligandenfeld . . . . .	195
8.1.2	Qualitative Aufspaltung der Orbitale . . . . .	196
8.1.3	Das Ligandenfeldpotential . . . . .	199
8.1.4	Quantitative Aufspaltung der <i>d</i> -Orbitale . . . . .	203
8.1.5	Ein <i>d</i> -Elektron im Ligandenfeld . . . . .	205
8.1.6	Die Methode des schwachen Feldes . . . . .	206
8.1.7	Die Methode des starken Feldes . . . . .	208
8.1.8	Konsequente Behandlung . . . . .	210
8.2	Spezielle Aspekte . . . . .	213
8.2.1	high-spin- und low-spin-Komplexe . . . . .	213
8.2.2	Elektronenanregung . . . . .	214
8.2.3	Symmetrierniedrigung . . . . .	217
8.3	MO-Theorie . . . . .	219
8.3.1	$\sigma$ -bindende Liganden . . . . .	219
8.3.2	$\sigma$ - und $\pi$ -bindende Liganden . . . . .	224
8.3.3	Komplexfragmente, Isolobalität . . . . .	226
<b>9</b>	<b>Theorie der Mehrelektronensysteme</b>	<b>229</b>
9.1	Allgemeine Mehrteilchensysteme . . . . .	229
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung für Mehrteilchensysteme . . . . .	229
9.1.2	Systeme unabhängiger Teilchen . . . . .	231
9.1.3	Systeme identischer Teilchen . . . . .	232
9.1.4	Antisymmetrische Zustandsfunktionen . . . . .	234
9.1.5	Entwicklung nach Slater-Determinanten . . . . .	235
9.2	Der Hartree-Fock-Formalismus . . . . .	238
9.2.1	Das Modell der unabhängigen Teilchen . . . . .	238
9.2.2	Der Energiemittelwert für eine Slater-Determinante . . . . .	240
9.2.3	Ableitung der Hartree-Fock-Gleichung . . . . .	243
9.2.4	Energiegrößen im Hartree-Fock-Formalismus . . . . .	247
9.2.5	Der Hartree-Formalismus . . . . .	248
9.2.6	Systeme mit abgeschlossenen Schalen . . . . .	249
9.2.7	Beschränkte und unbeschränkte Hartree-Fock-Theorie . . . . .	251
9.2.8	Die Korrelationsenergie . . . . .	253
9.3	Atome und Moleküle . . . . .	255
9.3.1	Atome . . . . .	255
9.3.2	Der Roothaan-Hall-Formalismus . . . . .	257
9.3.3	Zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen . . . . .	259

Inhalt		11
9.3.4	Effektive Rumpfpotentiale . . . . .	263
9.3.5	Berücksichtigung der Korrelationsenergie . . . . .	265
9.3.6	Semiempirische Methoden . . . . .	268
9.4	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	270
9.4.1	Allgemeines . . . . .	270
9.4.2	Das Thomas-Fermi-Energiefunktional . . . . .	271
9.4.3	Die Beiträge zur Energie . . . . .	273
9.4.4	Kohn-Sham-Orbitale . . . . .	274
9.4.5	Die Energiefunktionale . . . . .	275
<b>10</b>	<b>Vom Molekül zum Festkörper</b>	<b>277</b>
10.1	Der eindimensionale Fall . . . . .	277
10.1.1	Von Molekülorbitalen zu Kristallorbitalen . . . . .	277
10.1.2	Vom diskreten Energieniveauschema zum Energieband . . . . .	280
10.1.3	Zustandsdichten . . . . .	282
10.1.4	Ein Beispiel . . . . .	283
10.2	Mehrere Dimensionen . . . . .	285
10.2.1	Der zweidimensionale Fall . . . . .	285
10.2.2	Der dreidimensionale Fall . . . . .	287
<b>A</b>	<b>Molekülsymmetrie</b>	<b>289</b>
A.1	Symmetriepunktgruppen . . . . .	289
A.1.1	Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen . . . . .	289
A.1.2	Produkte von Symmetrieoperationen . . . . .	293
A.1.3	Die Punktgruppen . . . . .	294
A.1.4	Systematische Bestimmung der Punktgruppe . . . . .	297
A.2	Elemente der Gruppentheorie . . . . .	300
A.2.1	Allgemeine Definitionen, Rechenregeln . . . . .	300
A.2.2	Beispiele . . . . .	301
A.2.3	Die Gruppenmultiplikationstafel . . . . .	302
A.2.4	Untergruppen . . . . .	303
A.2.5	Konjugierte Elemente, Klassen konjugierter Elemente . . . . .	304
A.2.6	Isomorphie, Homomorphie . . . . .	306
A.2.7	Direkte Produkte von Gruppen . . . . .	308
A.3	Darstellungen . . . . .	308
A.3.1	Einführung . . . . .	308
A.3.2	Definitionen . . . . .	312
A.3.3	Äquivalente und inäquivalente Darstellungen . . . . .	313
A.3.4	Reduzible und irreduzible Darstellungen . . . . .	314
A.3.5	Charaktere . . . . .	316
A.3.6	Die Charaktertafeln der Punktgruppen . . . . .	319
A.3.7	Direkte Produkte von Darstellungen . . . . .	320
A.4	Anwendungen . . . . .	322

A.4.1	Symmetriekennzeichnung molekularer Elektronenzustände . . . . .	322
A.4.2	Bestimmung der Symmetrie aller MOs eines Moleküls . . . . .	324
A.4.3	Bestimmung der Symmetrie aller Schwingungen eines Moleküls . . . . .	326
A.4.4	Auswahlregeln . . . . .	328
<b>B</b>	<b>Charaktertafeln</b>	<b>333</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>343</b>
	<b>Sachverzeichnis</b>	<b>345</b>