QUANTENMECHANIK IN DER CHEMIE

Von

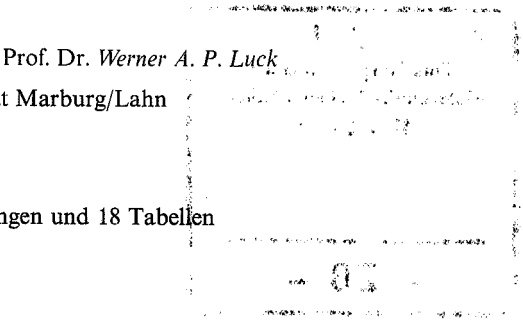
Prof. Dr. **MELVIN W. HANNA**
University of Colorado, Boulder/Col. (USA)

Autorisierte Übersetzung von

WERNER GEORG LUCK, Berlin und
ANETTE HOLTKAMP, Berlin

Mit Anmerkungen von Prof. Dr. *Werner A. P. Luck*
Universität Marburg/Lahn

Mit 59 Abbildungen und 18 Tabellen



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1976

Inhalt

Vorwort des Übersetzer V
Vorwort des Autors VII

1. Mathematische Vorbemerkungen 1
1.1 Koordinatensysteme 1
1.2 Determinanten 5
1.3 Summen- und Produktschreibweise 7
1.4 Vektoren 7
1.5 Komplexe Zahlen 12
1.6 Operatoren 13
1.7 Eigenwertgleichungen 16
1.8 Zusammenfassung 17

2. Klassische Mechanik 18
2.1 Konservative Systeme 18
2.2 Ein Beispiel aus der *Newton*schen Mechanik 20
2.3 Die Bewegungsgleichungen von *Lagrange* und *Hamilton* 22
2.4 Innere Koordinaten und die Bewegung des Massenzentrums 28
2.5 Die Grundlagen der klassischen Mechanik 30
2.6 Zusammenfassung 30

3. Quantenmechanik 31
3.1 Atomspektren, Strahlung des schwarzen Körpers und der lichtelektrische Effekt 31
3.2 Die Formulierungen der Quantenmechanik 44
3.3 Die Postulate der Quantenmechanik 45
3.4 Anwendungen der Postulate auf einfache Systeme 53
3.5 Störungsrechnung 67
3.6 Zusammenfassung 75

4. Spektroskopie und spektroskopische Messungen 76
4.1 Einheiten 77
4.2 Zur Frage der Absorptionsstärke 79
4.3 Überblick über die spektroskopischen Methoden 88
4.4 Zusammenfassung 93

5. Rotation und Schwingung von Molekülen 94
5.1 Das Näherungsmodell des starren Rotators 95
5.2 Reine Rotationsspektroskopie 101
5.3 Intensitäten und Auswahlregeln 102
5.4 Der harmonische Oszillator und die Schwingungsspektroskopie 104
5.5 Schwingungs-Rotations-Spektroskopie 110
5.6 Eine exaktere Theorie der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie 112
5.7 Die *Morse*-Funktion, Dissoziationsenergie und die Anharmonizitätskonstante 119

5.8 Schwingungsspektroskopie komplexer Moleküle 121
5.9 *Raman*-Spektroskopie 124
5.10 Zusammenfassung 124

6. Die elektronische Struktur von Atomen 125
6.1 Das Wasserstoffatom und die wasserstoffähnlichen Ionen 126
6.2 Die physikalische Bedeutung der wasserstoffähnlichen Orbitale 131
6.3 Das Spektrum des atomaren Wasserstoffs: Auswahlregeln 141
6.4 Atomare Einheiten 142
6.5 Das Helium-Atom 143
6.6 Bahndrehimpuls 149
6.7 Elektronenspin 156
6.8 Identische Teilchen und das *Pauli*-Prinzip 158
6.9 Die Theorie unabhängiger Elektronen für komplexe Atome 162
6.10 Das Aufbau-Prinzip und das Periodensystem 166
6.11 Zusammenfassung 174

7. Moleküle und chemische Bindung 175
7.1 Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ 175
7.2 Das Variationsprinzip und die LCAO-Methode 180
7.3 Angeregte Zustände von H_2 187
7.4 Das Wasserstoff-Molekül 189
7.5 Verbesserungen der Wellenfunktion für H_2^+ 194
7.6 MO-Theorie komplexerer zweiatomiger Moleküle 197
7.7 Angeregte Zustände und Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle 206
7.8 Lokalisierte Bindungen, Hybridorbitale und gerichtete Valenz 213
7.9 Die σ-π-Beschreibung von Äthylen und Acetylen 217
7.10 Zusammenfassung 217

8. Die elektronische Struktur konjugierter Systeme 218
8.1 Die LCAO-MO-Methode konjugierter Kohlenwasserstoffe 219
8.2 Die einfache *Hückel*-Methode 221
8.3 Äthylen 222
8.4 Butadien, $CH_2=CH-CH=CH_2$ 224
8.5 Die Vereinfachung quantenmechanischer Berechnungen mit Hilfe von Symmetrieeigenschaften 232
8.6 Elektronenspektren konjugierter Kohlenwasserstoffe 238
8.7 Zusammenfassung 243

9. Magnetische Elektronen- und Kernresonanzspektroskopie 244
9.1 Die Wechselwirkung eines isolierten Teilchens vom Spin 1/2 mit einem angelegten magnetischen Feld 245
9.2 EMR-Spektroskopie – Hyperfein-Wechselwirkungen 247
9.3 Kopplungskonstanten und elektronische Struktur von Molekülen 256
9.4 NMR-Spektroskopie – die chemische Verschiebung 258
9.5 NMR-Spektroskopie – Spin-Spin-Aufspaltung 262
9.6 Linienbreiten, Relaxationszeiten und die Unschärferelation 265
9.7 Zusammenfassung 267

Anhang von Werner A. P. Luck 268
I. Grundlagen des Molekülbaus 268
II. Grundlagen der Schrödinger-Gleichung 275
III. Orthogonalitätsbeziehung der Wellenfunktionen 280
IV. Coulombkräfte als Ursache der Reaktionswärmen 282
V. Prinzipien der MO- und LCAO-Verfahren 287
VI. Einige gruppentheoretische Bemerkungen 289

Sachverzeichnis 297