
Molekülphysik

Theoretische Grundlagen und experimentelle
Methoden

Von
Wolfgang Demtröder

Oldenbourg Verlag München Wien

Inhalt

Vorwort	XI
1 Einleitung	1
1.1 Kurzer historischer Überblick	2
1.2 Molekülspektren	4
1.3 Neuere Entwicklungen	7
1.4 Übersicht über das Konzept dieses Buches	10
2 Elektronische Zustände von Molekülen	15
2.1 Adiabatische Näherung und der Begriff des Molekülpotentials	15
2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung eines freien Moleküls	15
2.1.2 Separation von Elektronen- und Kernwellenfunktionen	18
2.1.3 Born-Oppenheimer-Näherung	20
2.1.4 Adiabatische Näherung	22
2.2 Abweichungen von der adiabatischen Näherung	23
2.3 Potentiale, Kurven und Flächen, Molekül-Termdiagramme und Spektren	25
2.4 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	29
2.4.1 Exakte Behandlung des starren H_2^+ -Moleküls	29
2.4.2 Klassifizierung elektronischer Molekülzustände	35
2.4.3 Elektronenkonfigurationen und elektronische Zustände	43
2.4.4 Molekülorbitale und Aufbauprinzip	47
2.4.5 Korrelationsdiagramme	50
2.5 Näherungsverfahren zur Berechnung elektronischer Wellenfunktionen .	53
2.5.1 Das Variationsverfahren	53
2.5.2 Die LCAO-Näherung	55
2.6 Anwendung der Näherungsverfahren auf Einelektronensysteme	58
2.6.1 Eine einfache LCAO-Näherung für das H_2^+ -Molekül	58
2.6.2 Mängel des einfachen LCAO-Verfahrens	60
2.6.3 Verbesserte LCAO-Näherungslösungen	62
2.7 Mehrelektronen-Moleküle	65
2.7.1 Molekülorbitale und Einteilchen-Näherung	65
2.7.2 Das H_2 -Molekül	68

2.7.3	Die Heitler-London-Näherung	71
2.7.4	Verbesserungen beider Verfahren	72
2.7.5	Äquivalenz von Heitler-London- und MO-Näherung	73
2.7.6	Allgemeiner Ansatz	74
2.8	Moderne Ab-initio-Methoden	74
2.8.1	Die Hartree-Fock-Näherung	75
2.8.2	Konfigurations-Wechselwirkung	77
2.8.3	Ab-initio-Rechnungen und Quantenchemie	78
3	Rotation, Schwingung und Potentialkurven zweiatomiger Moleküle	81
3.1	Quantenmechanische Behandlung	81
3.2	Rotation zweiatomiger Moleküle	83
3.2.1	Der starre Rotator	83
3.2.2	Zentrifugalaufweitung	84
3.2.3	Der Einfluss der Elektronenrotation	87
3.3	Molekülschwingungen	88
3.3.1	Der harmonische Oszillator	89
3.3.2	Der anharmonische Oszillator	93
3.4	Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung	97
3.5	Termwerte des schwingenden Rotators, Dunham-Entwicklung	99
3.5.1	Termwerte für das Morse-Potential	99
3.5.2	Termwerte für ein allgemeines Potential	100
3.5.3	Dunham-Entwicklung	101
3.5.4	Isotopie-Verschiebung	102
3.6	Bestimmung von Potentialkurven aus gemessenen Termwerten	102
3.6.1	Die WKB-Näherung	103
3.6.2	WKB-Näherung und Dunham-Potentialentwicklung	106
3.6.3	Andere Potentialentwicklungen	107
3.6.4	Das RKR-Verfahren	107
3.6.5	Die IPA-Methode	111
3.7	Potentialkurven bei großen Kernabständen	114
3.7.1	Multipolentwicklung	115
3.7.2	Induktionsbeiträge zum Wechselwirkungspotential	116
3.7.3	Lennard-Jones-Potential	120
4	Die Spektren zweiatomiger Moleküle	123
4.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	124
4.1.1	Einstein-Koeffizienten	124
4.1.2	Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente	127
4.1.3	Matrixelemente in Born-Oppenheimer-Näherung	130

4.2	Struktur der Spektren zweiatomiger Moleküle	131
4.2.1	Schwingungs-Rotations-Spektren	131
4.2.2	Reine Schwingungs-Übergänge im gleichen elektronischen Zustand	133
4.2.3	Reine Rotations-Übergänge	134
4.2.4	Schwingungs-Rotations-Übergänge	137
4.2.5	Elektronische Übergänge	139
4.2.6	<i>R</i> -Zentroid-Näherung; das Franck-Condon-Prinzip	140
4.2.7	Die Rotationsstruktur elektronischer Übergänge	146
4.2.8	Kontinuierliche Spektren	149
4.3	Linienprofile von Spektrallinien	152
4.3.1	Natürliche Linienbreite	153
4.3.2	Doppler-Verbreiterung	155
4.3.3	Voigt-Profile	158
4.3.4	Stoßverbreiterung von Spektrallinien	159
4.4	Mehrphotonen-Übergänge	162
4.4.1	Zwei-Photonen-Absorption	162
4.4.2	Raman-Übergänge	166
4.4.3	Raman-Spektren	168
4.5	Thermische Besetzung von Molekülniveaus	171
4.5.1	Thermische Besetzung von Rotationsniveaus	171
4.5.2	Besetzung von Schwingungs-Rotations-Niveaus	172
4.5.3	Kernspin-Statistik	172
5	Molekülsymmetrien und Gruppentheorie	175
5.1	Symmetrieoperationen und Symmetrieelemente	175
5.2	Grundbegriffe der Gruppentheorie	179
5.3	Molekulare Punktgruppen	181
5.4	Klassifizierung der molekularen Punktgruppen	184
5.4.1	Die Punktgruppen C_n , C_{nv} und C_{nh}	184
5.4.2	Die Punktgruppen D_n , D_{nd} und D_{nh}	187
5.4.3	S_n -Punktgruppen	189
5.4.4	Die Punktgruppen T , T_d , O und O_h	190
5.4.5	Wie findet man die Punktgruppe eines Moleküls?	191
5.5	Symmetrietypen und Darstellungen von Gruppen	192
5.5.1	Die Darstellung der C_{2v} -Gruppe	194
5.5.2	Die Darstellung der C_{3v} -Gruppe	196
5.5.3	Charaktere und Charaktertafeln	197
5.5.4	Summe, Produkt und Reduktion von Darstellungen	198

6	Rotation und Schwingungen mehratomiger Moleküle	205
6.1	Transformation vom Laborsystem in das molekülfeste Koordinatensystem	206
6.2	Molekülrotation	209
6.2.1	Der starre Rotator	209
6.2.2	Der symmetrische Kreisel	213
6.2.3	Quantenmechanische Behandlung der Rotation	214
6.2.4	Zentrifugalaufweitung des symmetrischen Kreisels	217
6.2.5	Der asymmetrische Kreisel	218
6.3	Schwingungen mehratomiger Moleküle	223
6.3.1	Normalschwingungen	224
6.3.2	Beispiel: Berechnung der Streckschwingungen eines linearen Moleküls AB_2	226
6.3.3	Entartete Schwingungen	228
6.3.4	Quantenmechanische Behandlung	230
6.3.5	Nichtharmonische Schwingungen	232
6.3.6	Kopplungen zwischen Schwingung und Rotation	234
7	Elektronische Zustände mehratomiger Moleküle	239
7.1	Molekülorbitale	239
7.2	Hybridisierung	242
7.3	Dreiatomige Moleküle	247
7.3.1	Das BeH_2 -Molekül	247
7.3.2	Das H_2O -Molekül	249
7.3.3	Das CO_2 -Molekül	252
7.4	AB_2 -Moleküle und Walsh-Diagramme	254
7.5	Moleküle mit mehr als drei Atomen	256
7.5.1	Das NH_3 -Molekül	257
7.5.2	Formaldehyd	258
7.6	π -Elektronen-Systeme	259
7.6.1	Butadien	260
7.6.2	Benzol	261
8	Die Spektren mehratomiger Moleküle	263
8.1	Reine Rotationsspektren	263
8.1.1	Lineare Moleküle	264
8.1.2	Symmetrische Kreisel-Moleküle	265
8.1.3	Asymmetrische Kreisel-Moleküle	267
8.1.4	Intensitäten der Rotationsübergänge	268
8.1.5	Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus	270
8.1.6	Statistische Gewichte und Kernspin-Statistik	271
8.1.7	Linienprofile der Absorptionslinien	274

8.2	Schwingungs-Rotationsübergänge	274
8.2.1	Auswahlregeln und Intensitäten von Schwingungsübergängen	275
8.2.2	Fundamental-Übergänge	279
8.2.3	Oberton- und Kombinationsbanden	280
8.2.4	Rotationsstruktur der Schwingungsbanden	283
8.3	Elektronische Übergänge	286
8.4	Fluoreszenz- und Raman-Spektren	288
9	Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung, Störungen in Molekülspektren	293
9.1	Was ist eine Störung?	293
9.1.1	Quantitative Behandlung von Störungen	295
9.1.2	Adiabatische und diabatische Basis	297
9.1.3	Störungen zwischen zwei Niveaus	298
9.2	Die Hund'schen Kopplungsfälle	299
9.3	Diskussion der verschiedenen Störungen	302
9.3.1	Elektrostatistische Wechselwirkung	303
9.3.2	Spin-Bahn-Kopplung	305
9.3.3	Rotationsstörungen	307
9.3.4	Vibronische Kopplung	310
9.3.5	Renner-Teller-Kopplung	312
9.3.6	Jahn-Teller-Effekt	314
9.3.7	Prädissoziation	316
9.3.8	Autoionisation	317
9.4	Strahlungslose Übergänge	320
10	Moleküle in äußeren Feldern	325
10.1	Diamagnetische und paramagnetische Moleküle	326
10.2	Zeeman-Effekt in linearen Molekülen	328
10.3	Beeinflussung der Spin-Bahn-Kopplung durch ein äußeres Magnetfeld	335
10.4	Moleküle in elektrischen Feldern, Stark-Effekt	338
11	Van-der-Waals-Moleküle und Cluster	343
11.1	Van-der-Waals-Moleküle	345
11.2	Cluster	349
11.2.1	Alkali-Cluster	352
11.2.2	Edelgas-Cluster	355
11.2.3	Wasser-Cluster	356
11.2.4	Cluster mit kovalenter Bindung	357
11.3	Herstellung von Clustern	358

12	Experimentelle Techniken in der Molekülphysik	361
12.1	Mikrowellen-Spektroskopie	362
12.2	Infrarot- und Fourier-Spektroskopie	366
12.3	Klassische Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich	372
12.4	Laserspektroskopie	379
12.4.1	Laser-Absorptionsspektroskopie	379
12.4.2	Spektroskopie im Laserresonator	383
12.4.3	Absorptionsmessungen mit Hilfe der Abklingzeit eines Resonators	384
12.4.4	Photo-akustische Spektroskopie	385
12.4.5	Lasermagnetische Resonanz-Spektroskopie	386
12.4.6	Laser-induzierte Fluoreszenz	387
12.4.7	Laserspektroskopie in Molekularstrahlen	389
12.4.8	Doppler-freie nichtlineare Laserspektroskopie	393
12.4.9	Mehrphotonenspektroskopie	398
12.4.10	Doppelresonanz-Techniken	400
12.4.11	Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie	403
12.4.12	Zeitaufgelöste Laserspektroskopie	404
12.4.13	Femto-Chemie	408
12.4.14	Kohärente Kontrolle	410
12.5	Photoelektronen-Spektroskopie	412
12.5.1	Experimentelle Anordnungen	413
12.5.2	Photoionisationsprozesse	414
12.5.3	ZEKE-Spektroskopie	415
12.5.4	Winkelverteilung der Photoelektronen	417
12.5.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie XPS	417
12.6	Massenspektroskopie	419
12.6.1	Magnetische Massenspektrometer	419
12.6.2	Quadrupol-Massenspektrometer	421
12.6.3	Flugzeit-Massenspektrometer	422
12.7	Radiofrequenz-Spektroskopie	423
12.8	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie	425
12.9	Elektronenspin-Resonanz	428
12.10	Schlussbemerkung	430
	Literatur	435
	Index	453