

Inhalt

1	Grundlagen	13
1.1	Einführung	13
1.1.1	Notwendigkeit der Quantentheorie	13
1.1.2	Historie I	16
1.1.3	Klassisches Eigenwertproblem – Die schwingende Saite	18
1.1.4	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	20
1.1.5	Historie II	22
1.2	Einfache Systeme	24
1.2.1	Das Elektron im Potentialkasten	24
1.2.2	Der harmonische Oszillator	27
1.3	Operatoren und Eigenwertgleichungen	31
1.3.1	Operatoren	31
1.3.2	Eigenwertgleichungen	33
1.3.3	Das Eigenwertproblem für \hat{l}_z	34
1.3.4	Das Eigenwertproblem für \hat{l}^2	36
1.3.5	Der starre Rotator	38
1.4	Einelektronenatome	40
1.4.1	Das Zentralfeldproblem	40
1.4.2	Das Coulomb-Potential	42
1.4.3	Das Wasserstoffatom	44
1.4.4	Wasserstoffähnliche Atome	49
1.4.5	Der Elektronenspin	50
1.5	Mehrerelektronenatome	51
1.5.1	Die Schrödinger-Gleichung für Atome	51
1.5.2	Das allgemeine Zentralfeld	52
1.5.3	Mehrere Elektronen, Aufbauprinzip	53
1.5.4	Mehrerelektronenzustände, Atomterme	55
1.5.5	Kopplung von Drehimpulsen	58
1.6	Chemische Bindung	59
1.6.1	Die Schrödinger-Gleichung für Moleküle	59
1.6.2	Qualitative Aspekte der chemischen Bindung	60
1.6.3	Physikalische Ursachen der Bindung	62
1.6.4	Das Wasserstoffmolekülion	63

1.6.5	Die LCAO-MO-Methode	70
1.6.6	Hybridisierung	73
2	Elemente der Quantenmechanik	79
2.1	Quantenmechanische Zustände und Operatoren	79
2.1.1	Quantenmechanische Zustände	79
2.1.2	Der n -dimensionale Vektorraum	80
2.1.3	Der Hilbert-Raum	82
2.1.4	Realisierungen des Hilbert-Raums	83
2.1.5	Orthonormalbasen	84
2.1.6	Lineare Operatoren	86
2.1.7	Die Operatoren für die Observablen	88
2.1.8	Adjungierter Operator, hermitesche Operatoren	90
2.1.9	Inverser Operator, unitäre Operatoren	92
2.1.10	Projektionsoperatoren	93
2.2	Messung von Observablen	94
2.2.1	Messung einer Observablen	94
2.2.2	Mittelwerte	95
2.2.3	Impulsmessung und Ortsmessung	97
2.2.4	Messung mehrerer Observabler	100
2.2.5	Die Unschärferelation	101
2.2.6	Vollständige Sätze kommutierender Operatoren	103
2.2.7	Messung als Projektion	104
2.3	Störungstheorie	105
2.3.1	Der Grundgedanke	105
2.3.2	Störungstheorie ohne Entartung	105
2.3.3	Ein Beispiel	109
2.3.4	Störungstheorie bei Entartung	110
2.3.5	Ein Beispiel	112
2.4	Variationsrechnung	114
2.4.1	Der Grundgedanke	114
2.4.2	Das Variationsverfahren	115
2.4.3	Ein Beispiel	116
2.4.4	Der lineare Variationsansatz	117
2.5	Zeitabhängige Theorie	119
2.5.1	Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	119
2.5.2	Stationäre Zustände	120
2.5.3	Zeitabhängige Störungstheorie	122
2.5.4	Übergangsmomente und Auswahlregeln	124
3	Qualitative MO-Theorie	127
3.1	π -Elektronensysteme	128
3.1.1	Beschränkung auf π -Elektronen	128

3.1.2	Die HMO-Methode	129
3.1.3	Informationen aus Eigenvektoren und Eigenwerten	134
3.1.4	Symmetriekennzeichnung der Molekülorbitale	138
3.1.5	Symmetriekennzeichnung der Mehrelektronenzustände	141
3.1.6	Unverzweigte lineare π -Elektronensysteme	142
3.1.7	Unverzweigte zyklische π -Elektronensysteme	143
3.1.8	Erhaltung der Orbitalsymmetrie	146
3.1.9	Elektronenanregung	148
3.2	Allvalenzelektronensysteme	151
3.2.1	Beschränkung auf Valenzelektronen	151
3.2.2	Die EHT-Methode	152
3.2.3	Ein Beispiel	156
3.2.4	Typen der Orbitalwechselwirkung	160
3.2.5	Zweiatomige Moleküle	162
3.2.6	Lokalisierte Orbitale	165
3.2.7	Fragmentorbitale	168
3.2.8	Elektronenanregung	170
3.2.9	Elektronenmangel- und -überschußverbindungen	173
3.2.10	Walsh-Diagramme	175
3.3	Koordinationsverbindungen	177
3.3.1	Der Grundgedanke der Ligandenfeldtheorie	177
3.3.2	Qualitative Aufspaltung der Orbitale	178
3.3.3	Das Ligandenfeldpotential	181
3.3.4	Quantitative Aufspaltung der d -Orbitale	184
3.3.5	Ein d -Elektron im Ligandenfeld	186
3.3.6	Mehrere d -Elektronen im Ligandenfeld	188
3.3.7	Elektronenanregung	194
3.3.8	high-spin- und low-spin-Komplexe	196
3.3.9	Symmetrierniedrigung	198
3.3.10	Einbeziehung von σ -bindenden Ligandorbitalen	200
3.3.11	Einbeziehung von π -bindenden Ligandorbitalen	206
3.3.12	Komplexfragmente, Isolobalität	208
3.4	Vom Molekül zum Festkörper	211
3.4.1	Von Molekülorbitalen zu Kristallorbitalen	211
3.4.2	Vom diskreten Energieniveauschema zum Energieband	213
3.4.3	Zustandsdichten	216
3.4.4	Ein Beispiel	217
3.4.5	Mehrere Dimensionen	219
4	Quantitative Theorie der Mehrelektronensysteme	223
4.1	Allgemeine Mehrteilchensysteme	223
4.1.1	Die Schrödinger-Gleichung für Mehrteilchensysteme	223
4.1.2	Systeme unabhängiger Teilchen	225
4.1.3	Systeme identischer Teilchen	227

4.1.4	Antisymmetrische Zustandsfunktionen	228
4.1.5	Entwicklung nach Slater-Determinanten	230
4.2	Der Hartree-Fock-Formalismus	233
4.2.1	Das Modell der unabhängigen Teilchen	233
4.2.2	Der Energiemittelwert für eine Slater-Determinante	234
4.2.3	Ableitung der Hartree-Fock-Gleichung	238
4.2.4	Energiegrößen im Hartree-Fock-Formalismus	241
4.2.5	Der Hartree-Formalismus	243
4.2.6	Systeme mit abgeschlossenen Schalen	244
4.2.7	Beschränkte und unbeschränkte Hartree-Fock-Theorie	246
4.2.8	Die Korrelationsenergie	247
4.3	Atome und Moleküle	250
4.3.1	Atome	250
4.3.2	Der Roothaan-Hall-Formalismus	252
4.3.3	Zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen	254
4.3.4	Effektive Rumpfpotentiale	258
4.3.5	Berücksichtigung der Korrelationsenergie	260
4.3.6	Semiempirische Methoden	262
4.4	Dichtefunktionaltheorie	264
4.4.1	Der Grundgedanke	264
4.4.2	Das Thomas-Fermi-Energiefunktional	266
4.4.3	Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	268
4.4.4	Der Kohn-Sham-Formalismus	269
4.4.5	Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen	271
4.4.6	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	273
4.5	Berücksichtigung der Kernbewegung	276
4.5.1	Trennung von Kern- und Elektronenbewegung	276
4.5.2	Potentialflächen, Geometrieoptimierung	279
4.5.3	Moleküldynamik	282
A	Molekülsymmetrie	285
A.1	Symmetriepunktgruppen	285
A.1.1	Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen	285
A.1.2	Produkte von Symmetrieeoperationen	289
A.1.3	Die Punktgruppen	290
A.1.4	Systematische Bestimmung der Punktgruppe	293
A.2	Elemente der Gruppentheorie	296
A.2.1	Allgemeine Definitionen, Rechenregeln	296
A.2.2	Beispiele	297
A.2.3	Die Gruppenmultiplikationstafel	298
A.2.4	Untergruppen	299
A.2.5	Konjugierte Elemente, Klassen konjugierter Elemente	300
A.2.6	Isomorphie, Homomorphie	302

Inhalt	11	
A.2.7	Direkte Produkte von Gruppen	304
A.3	Darstellungen	304
A.3.1	Einführung	304
A.3.2	Definitionen	308
A.3.3	Äquivalente und inäquivalente Darstellungen	309
A.3.4	Reduzible und irreduzible Darstellungen	310
A.3.5	Charaktere	312
A.3.6	Die Charaktertafeln der Punktgruppen	315
A.3.7	Direkte Produkte von Darstellungen	316
A.4	Anwendungen	318
A.4.1	Symmetriekennzeichnung molekularer Elektronenzustände	318
A.4.2	Bestimmung der Symmetrie aller MOs eines Moleküls	320
A.4.3	Bestimmung der Symmetrie aller Schwingungen eines Moleküls	322
A.4.4	Auswahlregeln	324
B	Charaktertafeln	329
Literaturverzeichnis		339
Sachverzeichnis		341