

Inhalt

Vorwort zur 2. Auflage	XIII
Vorwort zur 1. Auflage	XV
1 Einleitung	1
1.1 Kurzer historischer Überblick	2
1.2 Molekülspektren	4
1.3 Neuere Entwicklungen	8
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	30
2.4.2 Klassifizierung elektronischer Molekülzustände	36
2.4.3 Elektronenkonfigurationen und elektronische Zustände	44
2.4.4 Molekülorbitale und Aufbauprinzip	49
2.4.5 Korrelationsdiagramme	52
2.5 Näherungsverfahren zur Berechnung elektronischer Wellenfunktionen .	55
2.5.1 Das Variationsverfahren	56
2.5.2 Die LCAO-Näherung	57
2.6 Anwendung der Näherungsverfahren auf Einelektronensysteme	60
2.6.1 Eine einfache LCAO-Näherung für das H_2^+ -Molekül	60
2.6.2 Mängel des einfachen LCAO-Verfahrens	63
2.6.3 Verbesserte LCAO-Näherungslösungen	65

2.7	Mehrelektronen-Moleküle	68
2.7.1	Molekülorbitale und Einteilchen-Näherung	68
2.7.2	Das H ₂ -Molekül	71
2.7.3	Die Heitler-London-Näherung	75
2.7.4	Verbesserungen beider Verfahren	76
2.7.5	Äquivalenz von Heitler-London- und MO-Näherung	77
2.7.6	Allgemeiner Ansatz	78
2.8	Moderne Ab-initio-Methoden	78
2.8.1	Die Hartree-Fock-Näherung	79
2.8.2	Konfigurations-Wechselwirkung	81
2.8.3	Ab-initio-Rechnungen und Quantenchemie	82
3	Rotation, Schwingung und Potentialkurven zweiatomiger Moleküle	85
3.1	Quantenmechanische Behandlung	85
3.2	Rotation zweiatomiger Moleküle	87
3.2.1	Der starre Rotator	87
3.2.2	Zentrifugalaufweitung	89
3.2.3	Der Einfluss der Elektronenrotation	91
3.3	Molekülschwingungen	93
3.3.1	Der harmonische Oszillator	93
3.3.2	Der anharmonische Oszillator	96
3.4	Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung	102
3.5	Termwerte des schwingenden Rotators, Dunham-Entwicklung	104
3.5.1	Termwerte für das Morse-Potential	104
3.5.2	Termwerte für ein allgemeines Potential	105
3.5.3	Dunham-Entwicklung	105
3.5.4	Isotopie-Verschiebung	106
3.6	Bestimmung von Potentialkurven aus gemessenen Termwerten	107
3.6.1	Die WKB-Näherung	108
3.6.2	WKB-Näherung und Dunham-Potentialentwicklung	111
3.6.3	Andere Potentialentwicklungen	112
3.6.4	Das RKR-Verfahren	112
3.6.5	Die IPA-Methode	116
3.7	Potentialkurven bei großen Kernabständen	119
3.7.1	Multipolentwicklung	120
3.7.2	Induktionsbeiträge zum Wechselwirkungspotential	121
3.7.3	Lennard-Jones-Potential	126

4	Die Spektren zweiatomiger Moleküle	129
4.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	130
4.1.1	Einstein-Koeffizienten	130
4.1.2	Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente	133
4.1.3	Matrixelemente in Born-Oppenheimer-Näherung	136
4.2	Struktur der Spektren zweiatomiger Moleküle	138
4.2.1	Schwingungs-Rotations-Spektren	138
4.2.2	Reine Schwingungs-Übergänge im gleichen elektronischen Zustand	140
4.2.3	Reine Rotations-Übergänge	142
4.2.4	Schwingungs-Rotations-Übergänge	145
4.2.5	Elektronische Übergänge	147
4.2.6	<i>R</i> -Zentroid-Näherung; das Franck-Condon-Prinzip	148
4.2.7	Die Rotationsstruktur elektronischer Übergänge	154
4.2.8	Auswahlregeln für elektronischen Übergänge	158
4.2.9	Kontinuierliche Spektren	158
4.3	Linienprofile von Spektrallinien	161
4.3.1	Natürliche Linienbreite	162
4.3.2	Doppler-Verbreiterung	164
4.3.3	Voigt-Profile	167
4.3.4	Stoßverbreiterung von Spektrallinien	168
4.4	Mehrphotonen-Übergänge	171
4.4.1	Zwei-Photonen-Absorption	172
4.4.2	Raman-Übergänge	175
4.4.3	Raman-Spektren	178
4.5	Thermische Besetzung von Molekülniveaus	180
4.5.1	Thermische Besetzung von Rotationsniveaus	180
4.5.2	Besetzung von Schwingungs-Rotations-Niveaus	181
4.5.3	Kernspin-Statistik	182
5	Molekülsymmetrien und Gruppentheorie	185
5.1	Symmetrieoperationen und Symmetrieelemente	185
5.2	Grundbegriffe der Gruppentheorie	189
5.3	Molekulare Punktgruppen	191
5.4	Klassifizierung der molekularen Punktgruppen	194
5.4.1	Die Punktgruppen C_n , C_{nv} und C_{nh}	195
5.4.2	Die Punktgruppen D_n , D_{nd} und D_{nh}	198
5.4.3	S_n -Punktgruppen	200
5.4.4	Die Punktgruppen T , T_d , O und O_h	200
5.4.5	Wie findet man die Punktgruppe eines Moleküls?	201

5.5	Symmetrietypen und Darstellungen von Gruppen	203
5.5.1	Die Darstellung der C_{2v} -Gruppe	204
5.5.2	Die Darstellung der C_{3v} -Gruppe	206
5.5.3	Charaktere und Charaktertafeln	207
5.5.4	Summe, Produkt und Reduktion von Darstellungen	208
6	Rotation und Schwingungen mehratomiger Moleküle	215
6.1	Transformation vom Laborsystem in das molekülfeste Koordinatensystem	216
6.2	Molekülrotation	219
6.2.1	Der starre Rotator	219
6.2.2	Der symmetrische Kreisel	223
6.2.3	Quantenmechanische Behandlung der Rotation	224
6.2.4	Zentrifugalaufweitung des symmetrischen Kreisels	227
6.2.5	Der asymmetrische Kreisel	228
6.3	Schwingungen mehratomiger Moleküle	233
6.3.1	Normalschwingungen	234
6.3.2	Beispiel: Berechnung der Streckerschwingungen eines linearen Moleküls AB_2	237
6.3.3	Entartete Schwingungen	238
6.3.4	Quantenmechanische Behandlung	240
6.3.5	Nichtharmonische Schwingungen	242
6.3.6	Kopplungen zwischen Schwingung und Rotation	244
7	Elektronische Zustände mehratomiger Moleküle	249
7.1	Molekülorbitale	249
7.2	Hybridisierung	252
7.3	Dreiatomige Moleküle	257
7.3.1	Das BeH_2 -Molekül	257
7.3.2	Das H_2O -Molekül	259
7.3.3	Das CO_2 -Molekül	262
7.4	AB_2 -Moleküle und Walsh-Diagramme	264
7.5	Moleküle mit mehr als drei Atomen	266
7.5.1	Das NH_3 -Molekül	267
7.5.2	Formaldehyd	268
7.6	π -Elektronen-Systeme	269
7.6.1	Butadien	270
7.6.2	Benzol	271

8	Die Spektren mehratomiger Moleküle	273
8.1	Reine Rotationsspektren	273
8.1.1	Lineare Moleküle	274
8.1.2	Symmetrische Kreisel-Moleküle	276
8.1.3	Asymmetrische Kreisel-Moleküle	277
8.1.4	Intensitäten der Rotationsübergänge	278
8.1.5	Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus	280
8.1.6	Statistische Gewichte und Kernspin-Statistik	282
8.1.7	Linienprofile der Absorptionslinien	284
8.2	Schwingungs-Rotationsübergänge	284
8.2.1	Auswahlregeln und Intensitäten von Schwingungsübergängen	285
8.2.2	Fundamental-Übergänge	289
8.2.3	Oberton- und Kombinationsbanden	291
8.2.4	Rotationsstruktur der Schwingungsbanden	293
8.3	Elektronische Übergänge	295
8.4	Fluoreszenz- und Raman-Spektren	299
9	Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung, Störungen in Molekülspektren	305
9.1	Was ist eine Störung?	305
9.1.1	Quantitative Behandlung von Störungen	308
9.1.2	Adiabatische und diabatische Basis	309
9.1.3	Störungen zwischen zwei Niveaus	311
9.2	Die Hund'schen Kopplungsfälle	312
9.3	Diskussion der verschiedenen Störungen	314
9.3.1	Elektrostatische Wechselwirkung	315
9.3.2	Spin-Bahn-Kopplung	317
9.3.3	Rotationsstörungen	319
9.3.4	Vibronische Kopplung	322
9.3.5	Renner-Teller-Kopplung	324
9.3.6	Jahn-Teller-Effekt	326
9.3.7	Prädissoziation	328
9.3.8	Autoionisation	329
9.4	Strahlungslose Übergänge	332
10	Moleküle in äußeren Feldern	337
10.1	Diamagnetische und paramagnetische Moleküle	338
10.2	Zeeman-Effekt in linearen Molekülen	340
10.3	Beeinflussung der Spin-Bahn-Kopplung durch ein äußeres Magnetfeld	347
10.4	Moleküle in elektrischen Feldern, Stark-Effekt	350

11	Van-der-Waals-Moleküle und Cluster	355
11.1	Van-der-Waals-Moleküle	357
11.2	Cluster	361
11.2.1	Alkali-Cluster	364
11.2.2	Edelgas-Cluster	367
11.2.3	Wasser-Cluster	367
11.2.4	Cluster mit kovalenter Bindung	368
11.3	Herstellung von Clustern	370
12	Experimentelle Techniken in der Molekülphysik	373
12.1	Mikrowellen-Spektroskopie	374
12.2	Infrarot- und Fourier-Spektroskopie	378
12.3	Klassische Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich	384
12.4	Laserspektroskopie	392
12.4.1	Laser-Absorptionsspektroskopie	392
12.4.2	Spektroskopie im Laserresonator	396
12.4.3	Absorptionsmessungen mit Hilfe der Abklingzeit eines Resonators	397
12.4.4	Ionisations-Spektroskopie	399
12.4.5	Photo-akustische Spektroskopie	400
12.4.6	Lasermagnetische Resonanz-Spektroskopie	400
12.4.7	Laser-induzierte Fluoreszenz	401
12.4.8	Laserspektroskopie in Molekularstrahlen	403
12.4.9	Opto-Thermische Spektroskopie in Molekularstrahlen	406
12.4.10	Fourier-Spektroskopie mit optischem Frequenzkamm	408
12.4.11	Doppler-freie nichtlineare Laserspektroskopie	410
12.4.12	Mehrphotonenspektroskopie	414
12.4.13	Doppelresonanz-Techniken	416
12.4.14	Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie	419
12.4.15	Zeitaufgelöste Laserspektroskopie	420
12.4.16	Femto-Chemie	424
12.4.17	Kohärente Kontrolle	426
12.5	Photoelektronen-Spektroskopie	428
12.5.1	Experimentelle Anordnungen	429
12.5.2	Photoionisationsprozesse	431
12.5.3	ZEKE-Spektroskopie	432
12.5.4	Winkelverteilung der Photoelektronen	434
12.5.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie XPS	435
12.5.6	Photo-Detachment Spektroskopie	436
12.6	Massenspektroskopie	438
12.6.1	Magnetische Massenspektrometer	439
12.6.2	Quadrupol-Massenspektrometer	440

12.6.3	Flugzeit-Massenspektrometer	441
12.6.4	Ionen-Zyklotron Resonanz-Massenspektrometer	442
12.7	Radiofrequenz-Spektroskopie	444
12.8	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie	446
12.9	Elektronenspin-Resonanz	449
12.10	Schlussbemerkung.....	452
Anhang		455
Literatur		459
Index		479