

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Grundlagen

1 Einleitung	3
1.1 Einführung in die Thematik	3
1.1.1 Theoriebildung in den Naturwissenschaften	3
1.1.2 Theoretische Chemie	5
1.2 Die Wurzeln der molekularen theoretischen Chemie	6
1.2.1 Kurzer historischer Abriss.....	6
1.2.2 Schwierigkeiten der klassischen Physik im atomaren Bereich.....	8
1.3 Quantenchemie der molekularen Strukturen und Prozesse	15
1.3.1 Was verstehen wir unter Quantenchemie?	15
1.3.2 Die Herausbildung der Quantenchemie	16
1.3.3 Weitere Entwicklung, Stagnation und erneuter Aufschwung.....	17
1.4 Die Aufgaben der molekularen theoretischen Chemie	18
Ergänzende Literatur zu Kapitel 1.....	19
2 Grundbegriffe der Quantenmechanik	21
2.1 Heuristischer Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik	21
2.1.1 Welle-Teilchen-Dualismus: Wellenbeschreibung von Teilchenbewegungen	21
2.1.2 Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion	23
2.1.3 Formulierung der Schrödinger-Gleichung	28
2.1.4 Stationäre Lösungen. Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung.....	34
2.1.5 Exakte Lösungen für stückweise konstantes Potential	36
2.2 Einige grundlegende Quantenphänomene in einfachsten Modellsystemen.....	40
2.2.1 Unbestimmtheitsrelation	41
2.2.2 Bewegung mit Potentialbarriere. Tunneleffekt.....	43
2.2.3 Energie- und Zustandsquartelung.....	47
2.2.4 Quantelung der Drehbewegung: Ebener starrer Rotator	53
2.3 Quantenmechanik einfacher realitätsnaher Probleme.....	57
2.3.1 Linearer harmonischer Oszillator.....	57
2.3.2 Starrer räumlicher Rotator	60
2.3.3 Bewegung im Zentralfeld: Wasserstoffähnliche Atome	71

2.4 Der Elektronenspin	82
2.5 Nichtunterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen. Das Pauli-Prinzip.....	85
2.5.1 Permutationsinvarianz und Antisymmetrie von Elektronenwellenfunktionen.....	85
2.5.2 Zweielektronensysteme ohne Wechselwirkung	87
2.5.3 Mehrelektronensysteme.....	89
Übungsaufgaben zu Kapitel 2	92
Ergänzende Literatur zu Kapitel 2	94
3 Ausbau der Grundlagen und des Formalismus	95
3.1 Physikalische Größen und Operatoren	95
3.1.1 Lineare Differentialoperatoren. Eigenfunktionen und Eigenwerte	95
3.1.2 Eigenfunktionen und Eigenwerte	98
3.1.3 Observable.....	99
3.1.4 Superpositionsprinzip. Messresultate und Erwartungswerte	102
3.1.5 Darstellungen von Operatoren und Zuständen	109
3.1.6 Erhaltungsgrößen.....	113
3.2 Drehimpulse.....	114
3.2.1 Einteilchendrehimpulse: Operatoren. Eigenwerte und Eigenfunktionen	114
3.2.2 Drehimpulsaddition: Vektormodell	117
3.2.3 Drehimpulse von Mehrteilchensystemen	121
3.3* Energierelationen. Virialsatz	125
3.4* Reduzierte Dichtematrizen	126
Übungsaufgaben zu Kapitel 3	131
Ergänzende Literatur zu Kapitel 3	132
4 Grundzüge der Näherungsmethoden	133
4.1 Allgemeine Strategie: Konzepte zur Problemvereinfachung	134
4.2 Separation der Schwerpunktsbewegung.....	139
4.3 Separation innerer molekularer Bewegungen	143
4.3.1 Zeitskalen der molekularen Bewegungen	143
4.3.2 Getrennte Behandlung von Elektronen- und Kernbewegung	144
4.3.2.1 Elektronisch adiabatische Näherung	145
4.3.2.2 Zeitabhängige selbstkonsistente Näherung	150
4.3.2.3 Gültigkeit der adiabatischen Näherung	152
4.3.3 Vorläufiges über Potentialhyperflächen	154
4.3.3.1 Potentialkurven und Potentialhyperflächen.....	155

4.3.3.2 Topographische Analyse von Potentialhyperflächen. Molekülstruktur und Ausblick auf die Kerndynamik.....	156
4.4 Näherungsmethoden für stationäre gebundene Zustände	163
4.4.1 Energievariationsverfahren	164
4.4.1.1 Variationsprinzip nach Schrödinger	164
4.4.1.2 Variationsprinzip nach Hohenberg und Kohn	167
4.4.2 Störungstheorie für stationäre gebundene Zustände	170
4.4.2.1 Störungstheorie für nichtentartete ungestörte Niveaus	170
4.4.2.2 Störungstheorie für entartete ungestörte Niveaus	176
4.4.3* Gebundene stationäre Zustände aus einer zeitabhängigen Behandlung	178
4.5* Näherungsmethoden für nichtgebundene Zustände.....	180
4.6 Klassischer Grenzfall. Semiklassische Näherungen	182
4.6.1 Klassischer Grenzfall der Quantenmechanik	183
4.6.2 Formulierung einer allgemeinen semiklassischen Beschreibung	186
4.6.3 Klassische Beschreibung der Kernbewegung	191
4.7 Störungsinduzierte Übergänge	193
4.8* Statistische Methoden.....	199
4.8.1* Statistische Behandlung von Vielteilchensystemen.....	200
4.8.2* Besetzungsverteilungen und Zustandssummen nach der quantisierten Boltzmann-Statistik.....	202
4.8.3* Näherungsweise Berechnung von Zustandssummen.....	203
4.8.4* Zustandsdichten	207
4.8.5* Thermodynamische Funktionen aus Zustandssummen	207
4.8.6* Das Elektronengas-Modell.....	208
4.9* Stochastisch-mathematische Methoden: Monte-Carlo-Verfahren	210
Übungsaufgaben zu Kapitel 4	215
Ergänzende Literatur zu Kapitel 4	216

Teil 2: Chemische Bindung und Struktur

5 Elektronenstruktur der Atome	219
5.1 Formulierung des Problems	219
5.2 Die Zentralfeldnäherung	222
5.2.1 Einelektron-Zustände. Elektronenkonfigurationen	222
5.2.2 Atomorbitale	226
5.2.3 Aufbauprinzip und Periodensystem	227
5.3 Atomzustände bei Russell-Saunders-Kopplung	232

5.3.1 Reine Coulomb-Wechselwirkung. <i>LS</i> -Terme	233
5.3.1.1 Erhaltungsgrößen ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung	233
5.3.1.2 Aufspaltung der Zentralfeldniveaus in <i>LS</i> -Terme	235
5.3.2* Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung. Feinstruktur	240
5.3.2.1* Erhaltungsgrößen mit Spin-Bahn-Kopplung	240
5.3.2.2* Feinstruktueraufspaltung der <i>LS</i> -Terme	241
5.3.3* Berechnungen von Atomzuständen	243
5.4 Atome in einem äußeren Feld	244
5.4.1 Übergangswahrscheinlichkeiten. Spektrale Auswahlregeln	244
5.4.2 Einfluss statischer elektrischer und magnetischer Felder	247
5.4.2.1 Atom im elektrischen Feld: Stark-Effekt	247
5.4.2.2 Atom im magnetischen Feld: Zeeman-Effekt	250
5.4.3 Atome (Ionen) im Ligandenfeld	252
5.5* Statistisches Modell des Atoms	256
Übungsaufgaben zu Kapitel 5	257
Ergänzende Literatur zu Kapitel 5	258
 6 Chemische Bindung in den einfachsten Molekülen	259
6.1 Ein Elektron im Coulomb-Feld zweier Kerne	259
6.1.1 Formulierung der Schrödinger-Gleichung	259
6.1.2 Intuitiver Ansatz für ein Molekülorbital	261
6.1.3 Gesamtenergie und Stabilität	269
6.1.4 Das Wasserstoffmolekülion H_2^+	271
6.1.5 Wie lässt sich die Bindung im Wasserstoffmolekülion verstehen?	273
6.2 Zwei Elektronen im Coulomb-Feld zweier Kerne	282
6.2.1 Formulierung der Schrödinger-Gleichung	283
6.2.2 Molekülorbitalbeschreibung des Zweielektronenproblems	284
6.2.3 Das Wasserstoffmolekül H_2	292
6.2.4 Interpretation der chemischen Bindung im H_2 -Molekül	296
6.3 Drei und mehr Elektronen im Coulomb-Feld zweier Kerne	298
6.4* Erweiterungen, Vertiefungen und Ausblicke	302
6.4.1* Eine alternative Beschreibung: Valenzzbindungs(VB)-Modell für das Zweielektronen-Zweizentrensystem	302
6.4.2* Verbesserungen der einfachen MO- und VB-Ansätze	307
6.4.3* Elektronenkorrelation in Zweielektronen-Zweizentren-Systemen	309
6.5 Ein vorläufiges Resumé	310
Übungsaufgaben zu Kapitel 6	312
Ergänzende Literatur zu Kapitel 6	313

7 Molekulare Elektronenzustände und das MO-Modell	315
7.1 Adiabatische Klassifizierung molekularer Elektronenzustände.....	315
7.1.1 Adiabatische Klassifizierung ohne und mit Spin-Bahn-Kopplung	315
7.1.2 Zusammenhang mit Atomzuständen.....	319
7.1.3* Auswahlregeln für molekulare Elektronenübergänge	323
7.2 Das MO-Modell für molekulare Elektronenzustände	326
7.3 MO-Eigenschaften und abgeleitete Konzepte	334
7.3.1 AO-Mischungen	334
7.3.2 Vereinfachter Energieausdruck und semiempirisches Verfahren: H_n , H_n^+	335
7.3.3 Molekülorbitale und Messgrößen	336
7.3.4* Lokalisierte Molekülorbitale.....	338
7.3.5* Anmerkung zur VB-Beschreibung.....	339
7.3.6 Prinzip der maximalen Überlappung. Hybridisierung	340
7.3.7 Besetzungsanalyse nach Mulliken	345
7.4 Das MO-Modell nach Hückel (HMO)	348
7.4.1 Elektronenstruktur ungesättigter organischer Moleküle	349
7.4.2 Grundannahmen des HMO-Modells.....	350
7.4.3 Durchführung von HMO-Berechnungen	354
7.4.3.1 Formulierung des HMO-Gleichungssystems.....	354
7.4.3.2 HMO-Energien (Hückel-Eigenwerte)	358
7.4.3.3 HMO-LCAO-Koeffizienten (Hückel-Eigenvektoren)	361
7.4.4 HMO-Korrelationsdiagramme	368
7.4.5 HMO-Störungsrechnung	372
7.4.6 Spezielle konjugierte Systeme: Ketten und Ringe	374
7.4.7 Auswahlregeln für π -Elektronenübergänge im HMO-Modell	378
7.4.8 Verbesserungen des HMO-Modells	379
7.4.8.1 Selbstkonsistente HMO-Näherung (SC-HMO).....	379
7.4.8.2* Erweiterte Hückel-Theorie (EHT)	380
Übungsaufgaben zu Kapitel 7	381
Ergänzende Literatur zu Kapitel 7	383
8 Die Hartree-Fock-Näherung.....	385
8.1 Ausbau des MO-Modells	385
8.2 Bestimmung der MOs in der Hartree-Fock-Näherung	390
8.2.1 Hartree-Fock-Näherung für abgeschlossene Elektronenschalen	391
8.2.1.1 Hartree-Fock-Gleichungen	392
8.2.1.2 Lösung der Hartree-Fock-Gleichung: LCAO-Verfahren (Roothaan und Hall)	399

8.2.2* Hartree-Fock-Näherung für nichtabgeschlossene Elektronenschalen	402
8.2.3* Allgemeine Hartree-Fock-Näherung	404
8.3 Eigenschaften der Hartree-Fock-Näherung. Zusammenhang mit Messgrößen	405
8.3.1 Eigenschaften von Hartree-Fock-MOs	405
8.3.2 Eigenschaften von Hartree-Fock-Gesamtwellenfunktionen.....	407
8.3.3 Hartree-Fock-Näherung und Messgrößen.....	411
Übungsaufgaben zu Kapitel 8	418
Ergänzende Literatur zu Kapitel 8	419
9 Weiterentwickelte quantenchemische Methoden	421
9.1 Elektronenkorrelation: MO-basierte Beschreibung.....	422
9.1.1 Erfassung der Elektronenkorrelation durch Konfigurationenüberlagerung (CI).....	423
9.1.2 Störungstheorie der Elektronenkorrelation	431
9.1.3 Charakterisierung und Klassifizierung molekularer Korrelationseffekte	433
9.1.4* Grundzüge rationalisierter Post-Hartree-Fock-Methoden.....	436
9.1.4.1* Aufbereitung konventioneller CI-Ansätze	436
9.1.4.2* CI mit Mehrkonfigurationen-Referenzfunktion.....	437
9.1.4.3* Cluster-korrigierte CI	438
9.1.4.4* Explizit-korrelierte Ansätze	441
9.2* Modell der zweiatomigen Fragmente in Molekülen (DIM)	442
9.3 Dichtefunktional-Theorie (DFT).....	443
9.3.1 Formulierung des Berechnungskonzepts	444
9.3.1.1 Kohn-Sham-Gleichung.....	445
9.3.1.2 Lösung der Kohn-Sham-Gleichung.....	446
9.3.2 Ansätze für das Austausch- und Korrelationspotential	447
9.3.3 Einige Bemerkungen zur DFT	448
9.4* Relativistische Quantenchemie	449
9.4.1* Wie ist eine relativistische Theorie molekularer Systeme zu formulieren?	450
9.4.2* Relativistische Korrekturen für molekulare Systeme ohne äußere Felder.....	452
9.4.3* Einbeziehung äußerer elektrischer und magnetischer Felder	456
9.5 Trendverhalten und Größenordnungen von relativistischen und Korrelationseffekten	458
Übungsaufgaben zu Kapitel 9	460
Ergänzende Literatur zu Kapitel 9	461
10 Einheit und Vielfalt der chemischen Bindungen	463
10.1 Zwei besondere Bindungsarten: Wasserstoffbrücken und schwache Bindungen	463
10.1.1 Wasserstoffbrückenbindungen	464
10.1.2 Van-der-Waals-Bindungen	467

10.2 Bindung in Aggregaten aus vielen Atomen	475
10.2.1 Gase, Flüssigkeiten und Festkörper	476
10.2.2 Vom Molekül zum Festkörper.....	477
10.2.2.1 Typen von Festkörpern	478
10.2.2.2 Das Bändermodell für die Elektronen eines Festkörpers.....	482
10.2.2.3* Cluster	488
10.3 Übersicht und Klassifizierung chemischer Bindungen.....	491
Übungsaufgaben zu Kapitel 10	495
Ergänzende Literatur zu Kapitel 10.....	496

Teil 3: Molekulare Bewegungen und Prozesse

11 Kernbewegungen in Molekülen.....	499
11.1 Einige Grundbegriffe der Molekülspektroskopie	499
11.1.1 Prinzip eines spektroskopischen Experiments	500
11.1.2 Energieniveaus und Übergänge.....	501
11.1.3 Raman-Spektroskopie	504
11.1.3.1 Der Smekal-Raman-Effekt.....	505
11.1.3.2 Raman-Übergangswahrscheinlichkeiten.....	507
11.2* Ausbau der theoretischen Grundlagen	508
11.2.1* Übergang zu körperfesten Koordinaten.....	508
11.2.2* Formulierung des Hamilton-Operators.....	512
11.2.3* Drehimpulse	515
11.2.4* Adiabatische Separation molekularer Bewegungsformen	516
11.3 Zweiatomige Moleküle.....	519
11.3.1 Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung	520
11.3.2 Rotationsschwingungsterme zweiatomiger Moleküle	525
11.3.2.1 SRHO-Näherung	525
11.3.2.2 Höhere Näherungen: Kopplung von Rotation und Schwingung	527
11.3.3* Kopplung der Rotation mit Elektronenbewegung und Elektronenspin. Hundsche Kopplungsfälle.....	531
11.3.4 Spektrale Übergänge und Auswahlregeln für zweiatomige Moleküle.....	535
11.3.4.1 Reine Rotations- und Schwingungsübergänge	535
11.3.4.2 Elektronenübergänge in zweiatomigen Molekülen mit Berücksichtigung der Schwingung. Franck-Condon-Faktoren.....	539
11.3.4.3* Elektronenübergänge in zweiatomigen Molekülen mit Berücksichtigung von Rotation und Schwingung	542
11.4 Mehratomige Moleküle	543

11.4.1 Drehung starrer Moleküle	544
11.4.1.1 Rotationszustände	544
11.4.1.2 Trägheitsmomente	545
11.4.1.3 Drehung linearer starrer Moleküle	547
11.4.1.4 Drehung nichtlinearer starrer Moleküle	548
11.4.1.5 Einfache Verbesserungen des starren Molekülmodells.....	550
11.4.2 Schwingungen mehratomiger Moleküle	551
11.4.2.1 Klassisches Modell der Normalschwingungen.....	551
11.4.2.2 Normalkoordinaten und Molekülsymmetrie.....	557
11.4.2.3 Schwingungszustände in harmonischer Näherung	561
11.4.2.4 Schwingungsdrehimpuls	565
11.4.3* Kopplungen von Bewegungsformen mehratomiger Moleküle.....	566
11.4.4 Spektrale Übergänge und Auswahlregeln für mehratomige Moleküle.....	571
11.4.4.1 Reine Rotationsübergänge starrer mehratomiger Moleküle.....	571
11.4.4.2 Reine Schwingungsübergänge mehratomiger Moleküle.....	573
11.4.4.3* Elektronenübergänge mehratomiger Moleküle mit Berücksichtigung der Schwingungen. Franck-Condon-Faktoren.....	574
Übungsaufgaben zu Kapitel 11	576
Ergänzende Literatur zu Kapitel 11.....	577
12 Molekulare Elementarprozesse	579
12.1 Chemische Elementarreaktionen und molekulare Elementarprozesse	581
12.1.1 Zum Begriff der Elementarreaktion	581
12.1.2 Molekulare Elementarprozesse. Stoßkanäle	583
12.1.3 Prozesswahrscheinlichkeiten und Wirkungsquerschnitte	587
12.2 Kinematik molekularer Stöße.....	591
12.2.1 Vektordiagramme von Positionen und Geschwindigkeiten. Laborsystem und Schwerpunktsystem.....	592
12.2.2* Newton-Diagramme.....	595
12.3 Stoßmechanismen	597
Ergänzende Literatur zu Kapitel 12	600
13 Molekulare Wechselwirkungspotentiale	601
13.1 Berechnung und analytische Darstellung molekularer Potentialfunktionen. Topographie.....	601
13.1.1 Aufgabenstellung und Probleme der Berechnung.....	601
13.1.2 Topographie adiabatischer Potentialhyperflächen	604
13.1.3 Einige Prototypen adiabatischer molekularer Potentialfunktionen	606
13.2 Bindungstheoretische Interpretation von Potentialbarrieren	628

13.2.1 MO-Beschreibung	628
13.2.2 VB-Beschreibung	632
13.3 Funktionelle Ansätze für adiabatische molekulare Wechselwirkungspotentiale	635
13.3.1 Potentialfunktionen zweiatomiger Systeme	635
13.3.2 Potentialfunktionen mehratomiger Systeme	637
13.4* Kreuzung und vermiedene Kreuzung von Potentialhyperflächen	640
13.4.1* Kreuzungsregeln	641
13.4.2* Kerngeometrie und Kreuzungsverhalten	645
13.4.3* Stabilität von Molekülen in hochsymmetrischen Kernanordnungen	648
13.5 Symmetrieregeln für molekulare Umlagerungen	651
Übungsaufgaben zu Kapitel 13	655
Ergänzende Literatur zu Kapitel 13	656
 14 Dynamik der Atom- und Molekülstöße	657
14.1 Quantenmechanische und klassisch-mechanische Beschreibung der Kernbewegung	658
14.2 Dynamik elektronisch adiabatischer Elementarprozesse	660
14.2.1 Klassische Dynamik der Kernbewegung (Trajektorien) bei Atom-Molekül-Stößen A + BC	661
14.2.1.1 Formulierung der kanonischen Bewegungsgleichungen	661
14.2.1.2 Festlegung der Anfangsbedingungen. Lösen der Bewegungsgleichungen	663
14.2.1.3 Auswertung von Trajektorienrechnungen	666
14.2.1.4 Einfluss der Potentialform auf Elementarprozesse: Polanyi-Regeln	673
14.2.2* Quantendynamik	678
14.2.3* Verbesserungen und Erweiterungen der klassischen Näherung für die Kernbewegung	683
14.2.3.1* Hauptdefekte der klassischen Beschreibung	683
14.2.3.2* Quasiklassische und Hybrid-Näherungen	685
14.2.4* Ausweitung des Anwendungsbereichs von Dynamik-Berechnungen auf vielatomige Systeme	688
14.2.4.1 Klassische Molekülmechanik und Molekulardynamik mit Modellpotentialen	689
14.2.4.2 Ab-initio-Molekulardynamik (AIMD)	690
14.3* Dynamik elektronisch nichtadiabatischer Prozesse	695
14.3.1* Adiabatische und diabatische Zustände	695
14.3.2* Zweizustandsnäherung. Landau-Zener-Modell	697
14.3.3* Jenseits einfacher Zweizustandsmodelle: Trajektoriensprung-Dynamik	702
14.4 Mikroskopische Reversibilität und detailliertes Gleichgewicht	703
Übungsaufgaben zu Kapitel 14	707
Ergänzende Literatur zu Kapitel 14	707

15 Zusammenspiel molekularer Elementarprozesse: Dynamische und statistische Modelle.....	709
15.1 Geschwindigkeitskoeffizienten aus Wirkungsquerschnitten für bimolekulare Prozesse	710
15.1.1 Thermische Geschwindigkeitskoeffizienten	710
15.1.2 Molekulare Interpretation der Arrhenius-Aktivierungsenergie	714
15.2 Das Modell der Übergangskonfiguration für direkte bimolekulare Prozesse	716
15.2.1 Die kritische Trennfläche.....	717
15.2.2 Geschwindigkeitskoeffizienten im ÜK-Modell	720
15.2.3 Eigenschaften des ÜK-Modells	726
15.3 Monomolekulare Reaktionen.....	732
15.3.1 Thermische Aktivierung. Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus	733
15.3.2 Theoretische Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten monomolekularer Reaktionen.....	735
15.4 Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht. Relaxation	742
15.4.1 Kinetik molekularer Energieübertragungsprozesse	742
15.4.2* Relaxationszeiten.....	745
15.4.2.1* Begriff der Relaxationszeit	746
15.4.2.2* Relaxationszeiten für Energieaustauschprozesse	749
15.4.2.3* Reaktionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen.....	754
15.4.3* Nichtthermische Aktivierung	755
15.5* Bimolekulare Prozesse mit langlebigem Stoßkomplex	760
Übungsaufgaben zu Kapitel 15	762
Ergänzende Literatur zu Kapitel 15	763

Teil 4: Modellierung und Simulation molekularer Systeme Computerchemie

16 Grundkonzepte der molekularen Computerchemie.....	767
16.1 Begriffsbestimmungen	768
16.1.1 Was wollen wir unter Computerchemie verstehen?	768
16.1.2 Modell. Modellierung und Simulation	769
16.2 Einige Modelle der molekularen theoretischen Chemie.....	771
16.3* Datenbanken	776
16.4 Schwierigkeiten. Ausblick.....	777
16.4.1 Gefahren in der rechnenden theoretischen Chemie	777
16.4.2 Ausblick: Computerchemie in Gegenwart und Zukunft.....	778
Ergänzende Literatur zu Kapitel 16	780

17 Quantenchemische Modellierung molekularer Elektronenhüllen und ihrer Eigenschaften.....	781
17.1 Nichtempirische quantenchemische Berechnungen	782
17.1.1 Eingabedaten: Kerngeometrie. Basissatz	782
17.1.1.1 Festlegung der Kernanordnung	782
17.1.1.2 Einelektron-Basissätze	783
17.1.2 Berechnung der Basisintegrale.....	791
17.1.3 Hartree-Fock-SCF-Berechnungen	794
17.1.4 Post-Hartree-Fock-Berechnungen.....	796
17.1.5* Quanten-Monte-Carlo-Berechnungen.....	800
17.2 Semiempirische quantenchemische Berechnungen	801
17.2.1 Grundlegende Annahmen und ZDO-Näherung.....	802
17.2.2 Varianten semiempirischer Verfahren im SCF-LCAO-MO-Formalismus.....	808
17.2.2.1 Teil-semiempirische Verfahren	808
17.2.2.2 Voll-semiempirische SCF-LCAO-MO-Verfahren.....	812
17.2.2.3* CI-Verfahren	815
17.2.3 Begründung, Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit semiempirischer quantenchemischer Verfahren	816
17.3 Dichtefunktional-Berechnungen	817
17.3.1 Rechnerische Realisierung der DFT	818
17.3.1.1 Einelektron-Basissätze	818
17.3.1.2 Berechnung der Basisintegrale	818
17.3.1.3 Effizienz und Skalierungsverhalten von DFT-Berechnungen.....	819
17.3.2 Einige Anmerkungen zum Entwicklungsstand der DFT	820
17.4 Auswertung quantenchemischer Rechnungen. Bestimmung von Folgegrößen	822
17.4.1 Wellenfunktionen und Dichteverteilungen molekularer Elektronenhüllen	824
17.4.2 Potentialhyperflächen	832
17.4.2.1 Quantenchemische Berechnung von adiabatischen molekularen Wechselwirkungspotentialen	832
17.4.2.2 Bestimmung von Molekülgeometrien.....	836
17.4.2.3* Bestimmung von Übergangskonfigurationen.....	838
17.4.3 Moleküleigenschaften	838
17.4.3.1 Energetische und spektroskopische Größen	839
17.4.3.2 Elektrische und magnetische Moleküleigenschaften	847
17.4.4 Molekülreaktivität.....	852
17.4.5 Thermochemische Eigenschaften.....	854
17.5 Computersoftware: Quantenchemie-Programmpakete	859
17.6 Zur künftigen Entwicklung der rechnende Quantenchemie	861

17.6.1 Nochmals zum Skalierungsproblem	861
17.6.2 Ausblick.....	862
Ergänzende Literatur zu Kapitel 17	863
18 Molekulare Kraftfeldmodelle	865
18.1 Molekülstrukturen aus Datenbanken. Standardgeometrien.....	865
18.2 Molekulare Potentialfunktionen.....	866
18.2.1 Allgemeine Kraftfeld-Modelle.....	866
18.2.1.1 Zusammensetzung eines Wechselwirkungspotentials aus Fragment-Anteilen	866
18.2.1.2 Bildung und Parametrisierung von Kraftfeldmodellen.....	872
18.2.1.3 Einbeziehung von Umlagerungen (Modellierung von Übergangskonfigurationen).....	876
18.2.1.4 Skalierungsverhalten	879
18.2.2* Hybrid-QM/MM-Modelle	880
18.3 Bestimmung stationärer Punkte von Potentialfunktionen	883
18.3.1 Geometrieoptimierung molekularer Aggregate (Potentialminima)	884
18.3.1.1 Einfache Minimumsuchverfahren	884
18.3.1.2 Lokale Verfahren	886
18.3.1.3* Molekülstruktur: Globales Minimum	889
18.3.2* Aufsuchen von Übergangskonfigurationen (Sattelpunkte erster Ordnung).....	890
18.3.2.1* Interpolationsverfahren	890
18.3.2.2* Lokale Verfahren	890
18.3.3 Reaktionswege.....	893
18.4 Computersoftware: Kraftfeld-Programmpakete	894
Ergänzende Literatur zu Kapitel 18	895
19 Simulation von Vielteilchensystemen	897
19.1 Modellbildung.....	897
19.2 Molekulardynamische Simulationen.....	900
19.2.1 Konventionelle klassische Molekulardynamik: Bewegungsgleichungen und Integrationsalgorithmen	901
19.2.1.1 Klassisch-mechanische Bewegungsgleichungen	901
19.2.1.2 Numerische Integration der Bewegungsgleichungen	902
19.2.2 Durchführung von MD-Simulationen.....	904
19.2.2.1 Anfangsbedingungen für MD-Simulationsrechnungen	905
19.2.2.2 Einstellung des Gleichgewichts (Äquilibrierungsphase)	906
19.2.2.3 Klassische MD-Simulationsrechnungen	909
19.2.2.4 Einige Probleme bei MD-Simulationen	909

19.2.2.5 Ausweitung des Anwendungsbereichs	913
19.2.3 Auswertung von MD-Simulationen	916
19.2.4 Ausblick auf die weitere Entwicklung von MD-Simulationen	921
19.3 Monte-Carlo-Simulationen.....	922
19.3.1 Grundzüge einer MC-Simulation.....	922
19.3.2 Metropolis-Verfahren für kanonische Gesamtheiten	924
19.3.3 Einige praktische Probleme	925
19.3.4 Anwendung von MC-Simulationen	926
19.4 Molekulardynamik vs. Monte Carlo.....	927
19.5 Computersoftware für MD- und MC-Simulationen	928
Ergänzende Literatur zu Kapitel 19.....	929
20 Chemoinformatic und Chemodesign	931
20.1 Am Rande der molekularen theoretischen Chemie.....	931
20.1.1 Problemstellung	931
20.1.2 Deskriptoren	932
20.1.3 Ähnlichkeit	933
20.2 Statistische Datenanalyse	934
20.2.1 Grundbegriffe und Terminologie	935
20.2.2 Korrelationen	935
20.2.2.1 Datenvorbehandlung	936
20.2.2.2 Einfache lineare Regression	936
20.2.2.3* Multiple lineare Regression	938
20.2.3* Mathematisch-statistische Modellbildung.....	941
20.3* Entwurf von Eigenschaften und Synthesen	941
20.3.1* Eigenschaftsvorhersage: QSPR, QSAR	942
20.3.2* Strukturaufklärung und -vorhersage.....	943
20.3.3* Syntheseentwurf und -planung.....	944
20.3.3.1* Syntheseplanungsstrategien	945
20.3.3.2* Das Synthon-Konzept	946
20.3.3.3* Computergestützte Syntheseplanung	947
20.4* Schlussbemerkungen und Ausblick	948
Ergänzende Literatur zu Kapitel 20.....	950

Anhang

A1 Symmetrien molekularer Systeme	953
A1.1 Symmetrien molekularer Kerngerüste	953
A1.1.1 Gleichgewichtsgeometrie von Molekülen.....	953
A1.1.2 Symmetrie: Symmetrieelemente und Symmetrieroberungen.....	954
A1.1.3 Symmetriegruppen von Molekül-Kerngerüsten	958
A1.1.4 Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls	961
A1.1.5 Chiralität.....	962
A1.2 Einführung in die Gruppentheorie.....	963
A1.2.1 Mathematische Definition einer Gruppe. Bezeichnungen. Rechenregeln.....	963
A1.2.2 Mehr aus der Gruppentheorie	966
A1.3 Darstellungen von Gruppen	970
A1.3.1 Darstellungen von Symmetriegruppen.....	970
A1.3.1.1 Anschaulich-geometrischer Zugang	970
A1.3.1.2 Allgemeine Formulierung.....	976
A1.3.1.3 Äquivalente und inäquivalente Darstellungen.....	978
A1.3.2 Reduzible und irreduzible Darstellungen.....	979
A1.3.3 Charaktere.....	981
A1.3.3.1 Definition und Eigenschaften der Charaktere endlicher Gruppen	981
A1.3.3.2 Charaktere und das Reduktionsproblem von Darstellungen endlicher Gruppen	982
A1.3.3.3* Charaktere bei kontinuierlichen Gruppen.....	987
A1.3.4 Direkte Produkte von Darstellungen.....	989
A1.3.5* Zweideutige Darstellungen	992
A1.4* Symmetrien und Erhaltungssätze	995
A1.4.1* Erhaltungssätze als Folge von Symmetrien.....	995
A1.4.2* Bewegungskonstante Normaloperatoren.....	997
A1.4.3* Erzeugung symmetriegerechter Funktionen. Symmetrie-Projektionsoperatoren	998
A1.5 Anwendungen.....	1001
A1.5.1 Arbeitsrezepte zur Lösung darstellungstheoretischer Aufgaben.....	1002
A1.5.2 Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften in Quantenchemie und Molekülfysik.....	1003
A1.5.2.1 Symmetrie und Moleküleigenschaften	1003
A1.5.2.2 Kennzeichnung von Atom- und Molekülzuständen.....	1003
A1.5.2.3 Symmetrieveränderung und Energieniveaustuktur.....	1005
A1.5.2.4 Berechnung von Matrixelementen. Auswahlregeln. Termkreuzungen.....	1012
A1.5.2.5 Symmetriegerechte Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichung	1015
Übungsaufgaben zum Anhang A1	1017
Ergänzende Literatur zum Anhang A1	1019

A2 Klassische Mechanik	1021
A2.1 Mechanische Kenngrößen	1021
A2.2 Kraft und Bewegung.....	1022
A2.3 Systeme aus mehreren Teilchen	1024
A2.3.1 Verallgemeinerung der mechanischen Kenngrößen	1024
A2.3.2 Massenmittelpunkt	1025
A2.4 Verallgemeinerte Formulierungen der klassischen Mechanik.....	1027
A2.4.1 Verallgemeinerte Koordinaten. Lagrange-Gleichungen	1027
A2.4.2 Hamiltonsche kanonische Gleichungen	1028
A2.4.3 Das Prinzip der kleinsten Wirkung	1030
A2.4.4* Hamilton-Jacobi-Formalismus	1031
A2.5* Geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern.....	1033
Ergänzende Literatur zum Anhang A2	1035
 A3 Grundbegriffe der statistischen Mechanik.....	1037
A3.1 Wahrscheinlichkeitstheoretische Grundlagen	1037
A3.1.1 Wahrscheinlichkeiten zufälliger Ereignisse.....	1037
A3.1.2 Kontinuierliche Zufallsgrößen. Wahrscheinlichkeitsdichten.....	1038
A3.1.3 Mittelwerte. Dispersion.....	1040
A3.2 Statistik in einem klassisch-mechanischen Phasenraum.....	1041
A3.2.1 Statistik im μ -Raum.....	1041
A3.2.2 Statistik im Γ -Raum	1042
A3.2.3* Liouville-Gleichung	1045
A3.3 Korrelationsfunktionen.....	1047
Ergänzende Literatur zum Anhang A3	1048
 A4 Kinetische Theorie der Gase.....	1049
A4.1 Ideales Gas als Modell.....	1049
A4.2 Molekularkinetische Interpretation von Eigenschaften idealer Gase	1050
A4.2.1 Thermodynamische Eigenschaften.....	1050
A4.2.2 Molekulare Geschwindigkeitsverteilung	1052
A4.2.3 Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie.....	1055
A4.2.4 Stoßzahlen. Mittlere freie Weglänge	1055
A4.3 Ideale Gase aus Teilchen mit inneren Freiheitsgraden.....	1058
A4.3.1 Statistik der inneren Zustände der Moleküle.....	1058
A4.3.2 Berechnung des Mittelwertes der molekularen Gesamtenergie.....	1059
A4.4* Virialsatz. Reale Gase	1063
Ergänzende Literatur zum Anhang A4	1065

A5 Bezugssysteme. Koordinatensysteme	1067
A5.1 Raumfestes, schwerpunktfestes und molekülfestes Bezugssystem.....	1067
A5.2 Massenkorrekturen nach der Schwerpunktseparation	1069
A5.3 Einige spezielle Koordinatensysteme.....	1073
A5.3.1 Kartesische Koordinaten (x,y,z)	1073
A5.3.2 Sphärische Polarkoordinaten (Kugelkoordinaten) (r, θ, φ)	1073
A5.3.3 Elliptische Koordinaten (ξ, η, ϕ).....	1074
A6 Wellen	1077
A6.1 Allgemeine Begriffsbestimmung. Eindimensionale Wellen.....	1077
A6.2 Dreidimensionale Wellen	1078
A6.2.1 Ebene Wellen	1078
A6.2.2 Kugelwellen.....	1079
A7 Konstanten und Einheiten.....	1081
L Allgemeine ergänzende Literatur	1085
L I Physikalische und theoretisch-chemische Grundlagen	1085
L II Mathematische Methoden	1086
Sachverzeichnis	1087
Verzeichnis der molekularen Systeme	1101