





# Molekülphysik

Theoretische Grundlagen und  
experimentelle Methoden

von

Prof. Dr. Wolfgang Demtröder

2., überarbeitete und erweiterte Auflage

Oldenbourg Verlag München

**Prof. Dr. Wolfgang Demtröder** war von 1970 bis zu seiner Emeritierung 1999 Professor im Fachbereich Physik an der Universität Kaiserslautern.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2013 Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH  
Rosenheimer Straße 145, D-81671 München  
Telefon: (089) 45051-0  
[www.oldenbourg-verlag.de](http://www.oldenbourg-verlag.de)

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Lektorat: Kristin Berber-Nerlinger  
Herstellung: Tina Bonertz  
Titelbild: Mit freundlicher Genehmigung des Springer-Verlags GmbH & Co KG aus:  
Demtröder, W.: Experimentalphysik 3, Springer: Heidelberg, 2000, Abb. 9.54  
(ISBN 3-540-66790-3)  
Einbandgestaltung: hauser lacour  
Gesamtherstellung: Grafik & Druck GmbH, München

Dieses Papier ist alterungsbeständig nach DIN/ISO 9706.

ISBN 978-3-486-70678-9  
eISBN 978-3-486-71489-0

# Inhalt

<b>Vorwort zur 2. Auflage</b>	<b>XIII</b>
<b>Vorwort zur 1. Auflage</b>	<b>XV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Kurzer historischer Überblick .....	2
1.2 Molekülspektren .....	4
1.3 Neuere Entwicklungen .....	8
1.4 Übersicht über das Konzept dieses Buches .....	10
<b>2 Elektronische Zustände von Molekülen</b>	<b>15</b>
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 <sub>2</sub> -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
<b>3</b>	<b>Rotation, Schwingung und Potentialkurven zweiatomiger Moleküle</b> .....	<b>85</b>
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

<b>4</b>	<b>Die Spektren zweiatomiger Moleküle</b>	<b>129</b>
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
<b>5</b>	<b>Molekülsymmetrien und Gruppentheorie</b>	<b>185</b>
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
<b>6</b>	<b>Rotation und Schwingungen mehratomiger Moleküle</b>	<b>215</b>
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
<b>7</b>	<b>Elektronische Zustände mehratomiger Moleküle</b>	<b>249</b>
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	$\pi$ -Elektronen-Systeme .....	269
7.6.1	Butadien .....	270
7.6.2	Benzol .....	271

<b>8</b>	<b>Die Spektren mehratomiger Moleküle</b>	<b>273</b>
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
<b>9</b>	<b>Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung, Störungen in Molekülspektren</b>	<b>305</b>
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
<b>10</b>	<b>Moleküle in äußeren Feldern</b>	<b>337</b>
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

---

<b>11</b>	<b>Van-der-Waals-Moleküle und Cluster</b>	<b>355</b>
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
<b>12</b>	<b>Experimentelle Techniken in der Molekülphysik</b>	<b>373</b>
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
<b>Anhang</b>		<b>455</b>
<b>Literatur</b>		<b>459</b>
<b>Index</b>		<b>479</b>



# Vorwort zur 2. Auflage

Sowohl die experimentelle Molekülphysik als auch die genauere Berechnung der Struktur und Dynamik von Molekülen hat in den letzten Jahren eine beeindruckende Weiterentwicklung erfahren. In dieser 2. Auflage werden im experimentellen Teil einige dieser neuen Techniken der Molekülspektroskopie aufgenommen, die bei der Drucklegung der 1. Auflage noch nicht bekannt waren. Außerdem wurden Fehler der 1. Auflage korrigiert, manche Textpassagen zur leichteren Verständlichkeit umgeschrieben und eine Reihe von Abbildungen neu gezeichnet. Ich danke allen Lesern, die durch ihre Zuschriften zur Verbesserung der Darstellung beigetragen haben. Der Autor hofft, dass auch diese 2. Auflage viele interessierte Leser findet.

Kaiserslautern im November 2012

Wolfgang Demtröder



# Vorwort zur 1. Auflage

Die Molekülphysik hat in den letzten Jahren einen zunehmenden Stellenwert in Physik, Chemie und Biologie erhalten. Dies hat mehrere Ursachen: Eine Reihe neuer experimenteller Techniken mit wesentlich gesteigerter Empfindlichkeit und spektraler Auflösung erlaubt die genaue Messung der Struktur auch grosser Moleküle selbst in kleinen Konzentrationen. Mit ultrakurzen Laserpulsen lassen sich sehr schnelle Vorgänge in angeregten Molekülen mit einer Zeitauflösung von wenigen Femtosekunden verfolgen. Beispiele sind die Dissoziation eines angeregten Moleküls oder die Umverteilung der Energie, die durch Photonenabsorption in selektiv bevölkerten Niveaus des Moleküls gespeichert wurde, auf andere Zustände im energetisch angeregten Molekül. Dieser Vorgang ist häufig mit einer Änderung der Molekülstruktur verbunden (Isomerisierung). Man kann daher zum ersten Mal in der Geschichte der Molekülphysik solche dynamischen Vorgänge in Echtzeit verfolgen.

Ein zweiter wichtiger Grund ist die Entwicklung von Computerprogrammen, mit denen die geometrische Struktur von Molekülen im Grundzustand und die entsprechenden Potentialflächen mit einer erstaunlichen Genauigkeit berechnet werden können. Auch die Dynamik angeregter Moleküle lässt sich heute auf dem Computerbildschirm im gedehnten Zeitmaßstab anschaulich illustrieren und gibt einen Einblick in Vorgänge, die nicht nur für die Chemie, sondern auch für die Biologie von großer Bedeutung sind. Die Quantenchemie, zu deren Forschungsgebiet solche Molekülrechnungen gehören, hat deshalb ein grösseres Gewicht bekommen.

Die Erfolge der Molekularbiologie basieren sowohl auf solchen neuen experimentellen Techniken als auch auf diesen modernen Berechnungsverfahren. Es lohnt sich deshalb auch für Biologen, sich mit der Struktur und Dynamik von Molekülen zu befassen.

In diesem Buch sollen die Grundlagen der Molekülphysik am Beispiel zweiatomiger Moleküle illustriert werden, um dann die hier gewonnenen Erkenntnisse auf mehratomige Moleküle zu übertragen. Das Buch stellt eine Weiterentwicklung von Skripten dar, die für die Studenten meiner Vorlesungen geschrieben wurden. Der Autor hat sich bemüht, diese Grundlagen so genau wie möglich darzustellen, um dem Leser zu zeigen, auf welchen Näherungsmodellen die theoretische Behandlung fußt, und wann diese Näherungen gültig sind. Zum genaueren Studium von Detailfragen wird an den entsprechenden Stellen auf die weiterführende Literatur verwiesen. Dies wird vor allem im experimentellen Teil ausgenutzt, um die Seitenzahl dieses Buches nicht über ein vernünftiges Maß auszudehnen.

Mehreren Leuten, die bei der Herstellung des Buches geholfen haben, möchte ich herzlich danken. Dazu gehört zuerst Herr Martin Radke, der als Lektor den säumigen Autor mit großer Geduld begleitet hat und durch seine kritischen Anmerkungen zur

Verbesserung der Darstellung beigetragen hat. Frau Wollscheid hat dankenswerterweise die vielen Abbildungen gezeichnet und Herr Schmidt und Herr Hoffmann von der Firma LE-TeX haben den Computersatz angefertigt und das Layout gestaltet.

Der Autor hofft, dass dieses Buch zum besseren Verständnis der Molekülphysik beiträgt und Studenten für dieses interessante Gebiet begeistern kann. Er würde sich freuen, wenn die Leser ihm Verbesserungsvorschläge oder Hinweise auf mögliche Fehler mitteilen, damit das Buch bei späteren Auflagen weiter optimiert werden kann.

Kaiserslautern, Juli 2003

Wolfgang Demtröder

# 1 Einleitung

Molekülphysik ist die Grundlagenwissenschaft für Chemie und Biologie. Ein wirkliches Verständnis chemischer und biologischer Prozesse wurde erst möglich, nachdem die Struktur und Dynamik der an diesen Prozessen beteiligten Moleküle erforscht werden konnte. So wird z. B. in der Molekülphysik die Frage nach der Stärke chemischer Bindungen, die für den Ablauf chemischer Reaktionen von entscheidender Bedeutung ist, zurückgeführt auf die geometrische Struktur des Kerngerüsts und die räumliche Verteilung der Elektronendichte in den Molekülen. Die Ursache für die chemische Inaktivität der Edelgase oder die „Reaktionsfreudigkeit“ der Alkalimetalle konnte erst nach Kenntnis der Schalenstruktur atomarer Elektronenhüllen völlig geklärt werden.

Da die Elektronenverteilung in einem Molekül quantitativ nur mit Hilfe der Quantentheorie berechnet werden kann, hat im Grunde erst die Anwendung der Quantentheorie auf die Molekülphysik ein in sich konsistentes Modell der Moleküle geschaffen und damit die theoretische Chemie (Quantenchemie) und ihre Erfolge möglich gemacht.

Unsere heutige Kenntnis über den Aufbau der Moleküle aus Atomkernen und Elektronen, über die geometrische Anordnung der Atome auch bei großen Molekülen sowie über die räumliche und energetische Struktur der Elektronenhüllen basiert auf einer mehr als 200-jährigen Forschung auf diesem Gebiet. Der Anfang dieser Forschung im heutigen Sinne war gekennzeichnet durch die Anwendung einer rational begründeten naturwissenschaftlichen Methode, die durch Experimente versuchte, quantitative Ergebnisse reproduzierbar zu erhalten. Hierdurch unterschied sich diese „moderne“ Chemie von der oft von mystischen Elementen durchsetzten „Alchemie“. Die im Laufe dieser zwei Jahrhunderte erworbenen Kenntnisse haben nicht nur unser Wissen über die Moleküle erweitert, sondern auch unsere Denkweise geformt. Einen ähnlichen „Lernprozess“ erleben wir selbst zur Zeit bei der Anwendung physikalisch-chemischer Methoden auf die Bereiche der Biologie, wo die zu untersuchenden Molekülstrukturen wesentlich komplexer sind und deshalb auch die experimentellen Techniken „raffinierter“ sein müssen.

Es ist daher ganz interessant, sich die historische Entwicklung der Molekülphysik vor Augen zu führen, was hier in einem kurzen Überblick versucht wird. Für detailliertere Darstellungen der geschichtlichen Aspekte wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [1.1–1.4]. Oft ist es sehr aufschlussreich, auch einmal die Originalliteratur zu lesen, in der neue Ideen, Modelle und Vorstellungen erstmals publiziert wurden, manchmal noch ungenau, ab und zu auch mit Fehlern behaftet. Man bekommt dadurch ein wenig mehr Hochachtung vor der Leistung früherer Generationen, die mit wesentlich weniger Hilfsmitteln arbeiten mussten und trotzdem bereits zu Er-

gebnissen kamen, die heutzutage in Unkenntnis früherer Arbeiten oft irrtümlich als neue Erkenntnisse unserer Zeit angesehen werden. Deshalb wird in diesem Lehrbuch an mehreren Stellen die Originalliteratur angegeben, obwohl man die entsprechenden Gebiete heute, vielleicht sogar didaktisch besser aufbereitet, in Lehrbüchern der Molekülphysik finden kann.

## 1.1 Kurzer historischer Überblick

Der Begriff des Moleküls als Verbindung von Atomen ist erst relativ spät, etwa in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts, in der wissenschaftlichen Literatur aufgetaucht. Dies liegt daran, dass es einer großen Zahl experimenteller Untersuchungen bedurfte, bis die antiken Vorstellungen von den vier Elementen Wasser, Luft, Erde und Feuer, bzw. die alchemistischen „Elemente“ Schwefel, Quecksilber und Salz (Paracelsus, 1493–1541) durch ein atomistisches Modell der Materie ersetzt wurden. Dieses Modell basiert auf den ersten, wirklich kritisch durchgeführten quantitativen Versuchen zur Massenänderung von Stoffen bei ihrer Verbrennung, die 1772 von Lavoisier (1743–94), den man als den ersten modernen Chemiker bezeichnen kann, publiziert wurden. Der Name *Molekül* stammt aus dem Lateinischen (*moles* = kleine Masseneinheit)

Nach der Entdeckung von *Scheele* (1724–86), dass Luft ein Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff ist, konnte *Lavoisier* die Hypothese entwickeln, dass sich ein Stoff bei seiner Verbrennung mit Sauerstoff verbindet. Aus dem Ergebnis von Versuchen englischer Physiker um *Cavendish*, denen es gelang, aus Sauerstoff und Wasserstoff Wasser herzustellen, erkannte *Lavoisier*, dass Wasser kein Element sein konnte, wie früher angenommen wurde, sondern eine chemische Verbindung sein musste. Er definierte ein chemisches Element als „die tatsächliche Grenze, bis zu der die chemische Analyse gelangen kann“. Mit der Veröffentlichung von Lavoisiers Lehrbuch: „*Traité élémentaire de Chimie*“ (1772), welches dem Gedankengut der modernen Chemie zum Durchbruch verhalf, wurden die Vorstellungen der Alchemie wohl endgültig überwunden.

Aus Lavoisiers neuer quantitativer Betrachtung chemischer Reaktionen entstanden eine Reihe empirischer Gesetze, wie z. B. das von *Proust* 1797 aufgestellte Gesetz der konstanten Proportionen, welches besagt, dass unabhängig von der Art und Weise, wie eine bestimmte chemische Verbindung hergestellt wurde, das Gewichtsverhältnis der in ihr enthaltenen Elemente konstant ist. Der englische Chemiker *Dalton* (1766–1844) konnte dann 1808 dieses Gesetz mit Hilfe seiner „Atomtheorie“ erklären, die postulierte, dass alle Stoffe aus Atomen bestehen und dass sich bei einer Verbindung zweier Elemente immer ein oder wenige Atome des einen Elementes mit einem oder wenigen Atomen des anderen Elementes verbinden (*Beispiele*: NaCl, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Manchmal können sich verschiedene Anzahlen der gleichen Atome zu (dann natürlich auch verschiedenen) Molekülen verbinden. Beispiele sind die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen N<sub>2</sub>O (Di-Stickoxyd = Lachgas), NO (Stickstoff-Monoxyd), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Stickstoff-Trioxyd) NO<sub>2</sub> (Stickstoff-Dioxyd), bei denen das Atomzahlverhältnis N : O = 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3, und 1 : 2 ist. Damit war im Prinzip der Molekülbegriff geboren.

*Dalton* erkannte auch, dass die relativen Atomgewichte eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen chemischen Elemente war. Diese Vorstellung wurde von *Avogadro* unterstützt, der 1811 die Hypothese aufstellte, dass bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Volumina verschiedener Gase immer die gleiche Anzahl von elementaren Teilchen enthalten. Aus dem experimentellen Befund, dass bei der Verbindung *einer* Volumeneinheit Wasserstoff mit *einer* Volumeneinheit Chlorgas *zwei* Volumeneinheiten Chlorwasserstoff entstanden, schloss *Avogadro* völlig richtig, dass Chlorgas und Wasserstoff nicht atomar, sondern molekular, also als  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  vorliegen, so dass die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  abläuft.

Obwohl die Erfolge der Atomtheorie nicht zu leugnen waren und diese deshalb auch von den meisten Chemikern als Arbeitshypothese akzeptiert waren, wurde die wirkliche Existenz von Atomen bis zum Ende des 19. Jahrhunderts von vielen, auch ernst zu nehmenden Wissenschaftlern angezweifelt. Dies lag zum Teil daran, dass nur durch indirekte Hinweise vom makroskopischen Verhalten der Materie bei chemischen Reaktionen (z. B. Gewichtsverhältnisse) auf die Existenz der Atome und Moleküle geschlossen wurde, während man die Atome selbst nicht direkt beobachten konnte.

Die Frage nach der Größe der Atome ist bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts nie ernsthaft untersucht worden. Dies änderte sich durch die Entwicklung der kinetischen Gastheorie durch *Clausius* (1822–88), der feststellte, dass die Summe der Volumina aller Moleküle in einem Gas wesentlich kleiner sein muss als das Volumen, welches das Gas unter Normalbedingungen einnimmt. Er schloss dies aus der Tatsache, dass die Dichte in einem Gas etwa um drei Größenordnungen kleiner ist als im festen Zustand und dass die Moleküle sich im Wesentlichen frei bewegen können, d. h. dass die Stoßzeit beim Stoß zwischen zwei Molekülen klein sein muss gegen die freie Flugzeit zwischen zwei Stößen, sonst könnte man das Gas nicht wie ein ideales Gas mit verschwindend kleiner Wechselwirkung der Stoßpartner beschreiben (Billard-Kugel-Modell) [1.5].

Die Untersuchung der spezifischen Wärme von Gasen gab lange Zeit Rätsel auf, weil sich zeigte, dass molekulare Gase eine größere spezifische Wärme hatten als atomare Gase. Nachdem gezeigt wurde (*Boltzmann, Maxwell, Rayleigh*), dass sich die Energie eines Gases im thermischen Gleichgewicht gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade der Gasteilchen verteilt und  $kT/2$  pro Teilchen und Freiheitsgrad beträgt, wurde nach langen Irrwegen klar, dass Moleküle mehr Freiheitsgrade der Bewegung haben mussten als Atome, d. h. die Moleküle konnten nicht starr sein, sondern es mussten noch innere Bewegungen der Atome, aus denen das Molekül besteht, angenommen werden, d. h. die Atome des Moleküls können gegeneinander schwingen. Außerdem können Moleküle um freie Achsen durch ihren Schwerpunkt rotieren. Hier erhielt man zum ersten Mal Hinweise darauf, dass Moleküle eine innere Dynamik besitzen. Es hat allerdings bis zum Ende des 19. Jahrhunderts gedauert, bis sich diese Erkenntnis durchsetzte.

Zur Lösung dieses Problems hat die Spektroskopie wesentlich beigetragen [1.6], obwohl auch hier anfangs die irrige Meinung herrschte, dass die Spektren durch Vibration der Atome bzw. Moleküle gegen den „Äther“ entstünden, wobei die Wellenlängen durch die Frequenz dieser Schwingung bestimmt seien.

Die Anfänge der Molekülspektroskopie reichen bis in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück. So beobachtete z. B. *D. Brewster* (1781–1868) bereits 1834 beim Durchgang von Sonnenlicht durch dichten  $\text{NO}_2$ -Dampf über einem Gefäß mit Salpetersäure nach spektraler Zerlegung mit Hilfe eines Prismas hunderte von Absorptionslinien, die sich ähnlich wie die Fraunhoferlinien im kontinuierlichen Emissionsspektrum der Sonne über das ganze sichtbare Spektralgebiet erstreckten [1.7]. Sir Brewster war über diese Entdeckung sehr erstaunt, da er nicht verstand, warum das gelblich-braun aussehende  $\text{NO}_2$ -Gas auch Absorptionslinien im Blauen haben konnte. Er sagte voraus, dass die vollständige Erklärung dieses Phänomens noch viele Forschergenerationen beschäftigen würde, womit er, wie wir heute wissen, durchaus Recht hatte.

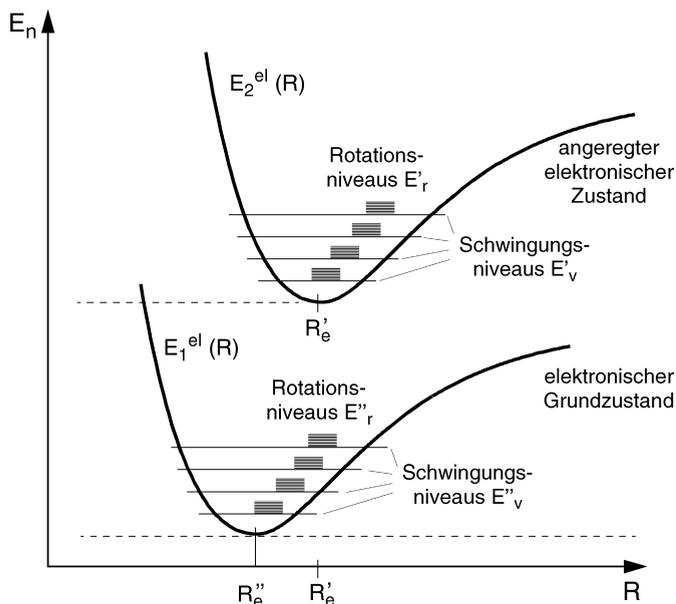
Die Bedeutung der quantitativen Untersuchung von Spektren zur Identifizierung von Atomen und Molekülen wurde erst richtig erkannt nach der methodischen Entwicklung der Spektralanalyse 1859 durch *Kirchhoff* (1824–87) und *Bunsen* (1811–99) [1.8]. Nachdem es *Rowland* 1887 gelungen war, optische Beugungsgitter mit genügender Präzision herzustellen [1.9], konnten große Gitterspektrographen gebaut werden, die eine höhere spektrale Auflösung erlaubten und, zumindest für kleine Moleküle, einzelne Linien trennen konnten. Damit war es möglich, eine Reihe einfacher Moleküle aufgrund ihrer charakteristischen Spektren eindeutig zu identifizieren. Die Einführung des Lasers in die Molekülspektroskopie hat einen weiteren enormen Fortschritt gebracht. Mit Doppler-freien Methoden (siehe Abschn. 12.4) können nun Rotationslinien auch größerer Moleküle und feinere Details in den Molekülspektren, wie z.B. die Hyperfeinstruktur oder andere Linienaufspaltungen durch Spin-Effekte aufgelöst werden. Dies gibt Informationen über die Elektronenverteilung an den Orten der Atomkerne und über elektrische oder magnetische Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Eine besonders eindrucksvolle Möglichkeit zur Untersuchung ultraschneller Vorgänge in angeregten Molekülen bietet der Einsatz von Femtosekundenlasern, mit denen dynamische Prozesse auf der Femtosekundenskala untersucht werden können. Beispiele sind die zeitliche Auflösung der Dissoziation von Molekülen, oder die detaillierte Untersuchung der Primärprozesse beim Sehvorgang oder bei der Photosynthese. So konnte die zeitliche Abfolge der Primärprozesse von der Absorption eines Photons durch Rhodopsin-Moleküle in der Augennetzhaut bis zur Signalübertragung im Sehnerv weitgehend geklärt werden.

## 1.2 Molekülspektren

Bei Absorption oder Emission von Photonen  $h \cdot \nu$  durch Atome oder Moleküle gehen diese von einem Zustand mit der Energie  $E_1$  über in einen anderen Zustand der Energie  $E_2$ . Der Energiesatz verlangt, dass gilt:

$$h \cdot \nu = |E_1 - E_2|$$

Die Energiezustände können diskrete gebundene Zustände sein, dann ist ihre Energie relativ scharf definiert und der Übergang findet bei einer bestimmten Frequenz  $\nu$  statt. Im Spektrum erscheint eine Linie bei der Wellenlänge  $\lambda = c/\nu$ . Instabile Zustände, aus denen das Molekül dissoziieren kann, oder Zustände oberhalb der



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung von Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls.

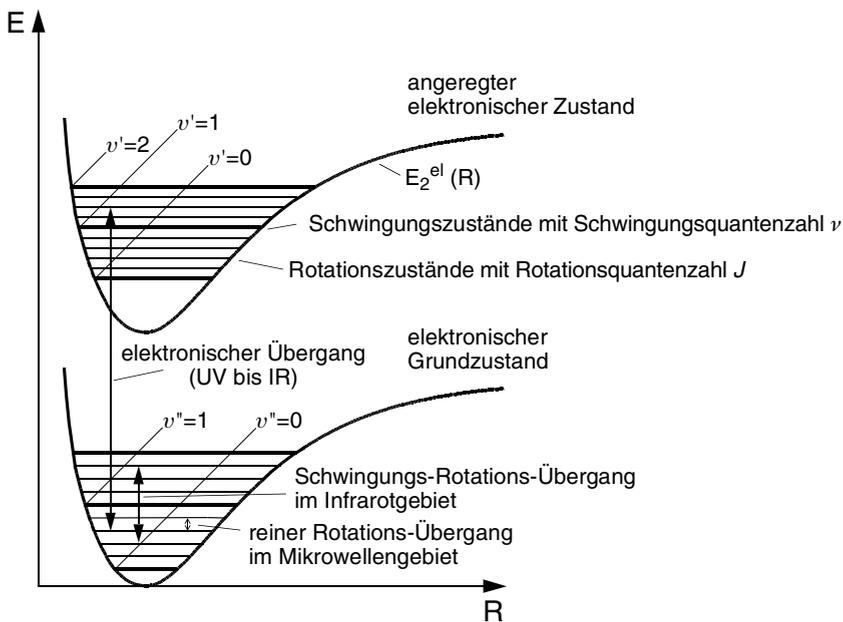
Ionisationsgrenze des Moleküls haben im Allgemeinen ein mehr oder weniger breites Energiekontinuum und Übergänge in solche instabilen Zustände führen zu einer kontinuierlichen Verteilung der absorbierten oder emittierten Leistung im Spektrum.

Während bei Atomen die möglichen Energiezustände im Wesentlichen durch die Anordnung der Elektronenhülle bestimmt werden (elektronische Zustände) und dadurch jeder Linie im Spektrum ein elektronischer Übergang entspricht, haben Moleküle wesentlich mehr Energiezustände, die nicht nur von der Elektronenhülle, sondern auch von der geometrischen Anordnung der Atomkerne und deren Bewegung abhängen. Dadurch werden die Spektren viel komplizierter.

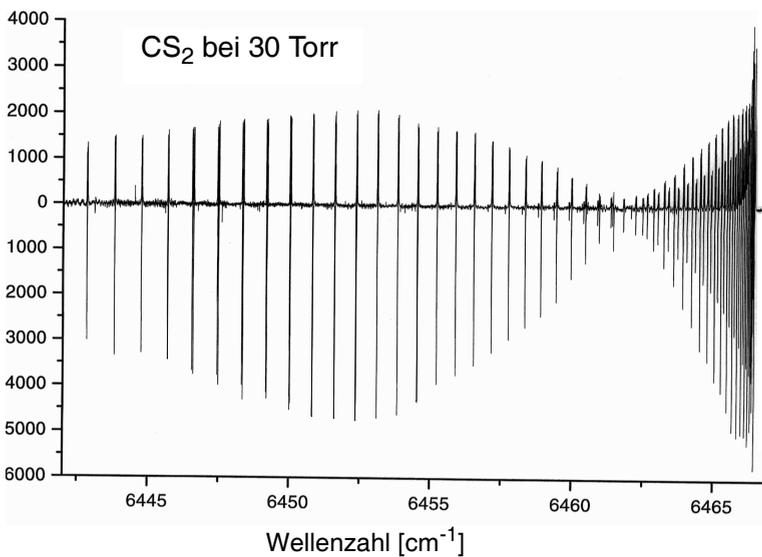
Zuerst einmal gibt es weit mehr elektronische Zustände als bei Atomen und zum anderen können die Atomkerne des Moleküls gegeneinander schwingen und das ganze Molekül kann um Achsen durch seinen Schwerpunkt rotieren. Dadurch gibt es für jeden elektronischen Molekülzustand eine große Zahl von Schwingungs- und Rotations-Energieniveaus (Abb. 1.1).

Die Molekülspektren lassen sich in folgende Kategorien einteilen (Abb. 1.2):

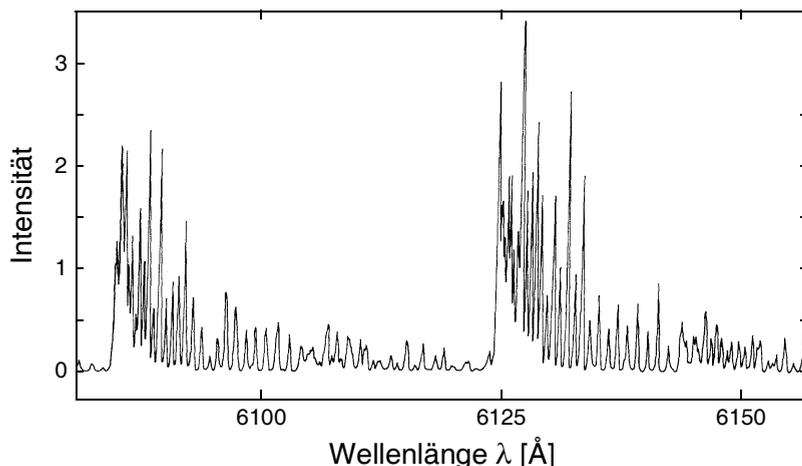
- Übergänge zwischen benachbarten Rotationsniveaus im selben Schwingungszustand führen zu Rotationsspektren mit Wellenlängen im Mikrowellenbereich ( $\lambda \approx 1 \text{ mm bis } 1 \text{ m}$ ).
- Übergänge zwischen Rotationsniveaus in verschiedenen Schwingungszuständen desselben elektronischen Zustands ergeben das Schwingungs-Rotations-Spektrum im mittleren Infrarot mit Wellenlängen  $\lambda \approx 2 - 20 \mu\text{m}$  (Abb. 1.3).



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung der möglichen Übergänge in zweiatomigen Molekülen in den verschiedenen Spektralbereichen.



**Abb. 1.3:** Rotationslinien des  $CS_2$ -Moleküls auf einem Oberton-Schwingungsübergang mit  $\Delta v_1 = 2$ . (H. Wenz, Kaiserslautern)



**Abb. 1.4:** Zwei Schwingungsbanden eines elektronischen Überganges im Na<sub>2</sub>-Molekül.

- Übergänge zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen haben Wellenlängen vom UV bis zum nahen Infrarot ( $\lambda = 0,1 - 2 \mu\text{m}$ ). Jeder elektronische Übergang besteht aus vielen „Schwingungsbanden“, welche Übergängen zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen entsprechen. Jede dieser Banden enthält viele Rotationslinien, deren Wellenlängen  $\lambda$ , bzw. Frequenzen  $\nu = c/\lambda$ , durch die Energiebilanz

$$h\nu = (E_2^{\text{el}} + E_2^{\text{vib}} + E_2^{\text{rot}}) - (E_1^{\text{el}} + E_1^{\text{vib}} + E_1^{\text{rot}})$$

bestimmt wird (Abb. 1.2). Als Beispiel wird in Abb. 1.4 ein Ausschnitt aus dem Bandensystem des Na<sub>2</sub>-Moleküls gezeigt, das 2 Banden des  $A^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g$  elektronischen Überganges wiedergibt.

Die Analyse eines solchen Molekülspektrums ist im Allgemeinen nicht einfach. Sie bringt jedoch eine Fülle von Informationen: Aus den Rotationsspektren erhält man die geometrische Struktur des Moleküls, aus den Schwingungsspektren die Kräfte zwischen den schwingenden Atomen des Moleküls, aus den elektronischen Übergängen die möglichen elektronischen Zustände, ihre Stabilität und die Elektronenverteilung. Aus den Linienbreiten kann man bei geeigneten experimentellen Bedingungen die Lebensdauern angeregter Zustände bestimmen oder auch Dissoziationsenergien ermitteln. Die vollständige Analyse eines Spektrums gibt bei genügend hoher spektraler Auflösung alle gewünschten Informationen über das Molekül. Es lohnt sich daher, die notwendige Mühe zur Entschlüsselung eines Spektrums aufzuwenden.

Ein wirkliches Verständnis der Molekülspektren und ihres Zusammenhangs mit der Struktur der Moleküle wurde allerdings erst in den zwanziger und dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts mit Hilfe der Quantentheorie erreicht. Schon bald nach

der mathematischen Formulierung dieser Theorie durch Schrödinger und Heisenberg [1.10, 1.11] befasste sich eine große Zahl von Theoretikern mit der Anwendung quantenmechanischer Rechenverfahren auf die quantitative Erklärung von Molekülspektren und in den Jahren vor 1930 erschien eine Fülle von Veröffentlichungen über molekülphysikalische Probleme. Wenn man diese frühen Arbeiten der Molekülphysik liest, ist man immer wieder erstaunt über die Intuition und physikalische Einsicht genialer Molekülphysiker, die es ihnen ermöglichte, ohne Computer und mit sehr beschränkten experimentellen Hilfsmitteln eine ganze Reihe relevanter Probleme in der Molekülphysik zu lösen (siehe z. B. [1.12, 1.13]). Es ist sehr empfehlenswert, sich die Originalarbeiten aus dieser frühen Epoche der Quantentheorie anzuschauen, die deshalb in den entsprechenden Abschnitten dieses Buches zitiert werden.

### 1.3 Neuere Entwicklungen

Es zeigte sich jedoch bald, dass mit den damals bekannten experimentellen Methoden der „klassischen“ Absorptions- oder Emissions-Spektroskopie mit Hilfe von Spektrographen und inkohärenten Lichtquellen die Spektren vieler Moleküle nicht auflösbar waren. Auch theoretische Anstrengungen, durch Ab-initio-Rechnungen die Struktur kleinerer Moleküle zuverlässig zu bestimmen, waren nur für die einfachsten Systeme  $H_2^+$  und  $H_2$  einigermaßen erfolgreich. Man musste Näherungen entwickeln und umfangreiche numerische Rechnungen durchführen, für die die damaligen Computer zu langsam waren. Das Interesse der Theoretiker wandte sich daher wieder mehr der Atomphysik zu, weil dort inzwischen eine Fülle experimenteller Resultate vorlag, mit der die Ergebnisse theoretischer Näherungsverfahren verglichen werden konnten.

In den letzten 50 Jahren hat jedoch die Molekülphysik eine sehr aktive Wiederbelebung erfahren. Dies ist einmal zurückzuführen auf die Entwicklung neuer experimenteller Techniken, wie z. B. der Mikrowellenspektroskopie, der Fourierspektroskopie, der Photoelektronenspektroskopie, der Verwendung der Synchrotronstrahlung und der Laserspektroskopie. Auf der theoretischen Seite haben schnelle Computer mit großen Speicherkapazitäten quantitative Rechnungen ermöglicht, die in ihrer Zuverlässigkeit in manchen Fällen die experimentelle Genauigkeit erreichen. Die wechselseitige Stimulation von theoretischen Vorhersagen und experimenteller Bestätigung bzw. Widerlegung oder der theoretischen Erklärung bisher nicht verstandener experimenteller Ergebnisse hat sehr zum Fortschritt der Molekülphysik beigetragen. Man kann heute sagen, dass, zumindest für kleine Moleküle, Bindungsenergie, geometrische Struktur und Elektronenverteilung der Moleküle im elektronischen Grundzustand im Wesentlichen verstanden sind.

Bedeutend schwieriger ist die Situation in elektronisch angeregten Molekülzuständen. Sie sind weniger gut erforscht als die Grundzustände, weil erst in den letzten Jahren experimentelle Verfahren entwickelt wurden, die es gestatten, Moleküle in angeregten Zuständen mit derselben Genauigkeit und Empfindlichkeit zu vermessen wie im Grundzustand. Ihre theoretische Berechnung ist jedoch wesentlich aufwändiger als die von Grundzuständen, weswegen auf der theoretischen Seite viel weniger Arbeiten über die Struktur von angeregten Molekülen vorliegen. Andererseits sind angeregte Molekülzustände von besonderem Interesse, weil viele chemische Reaktionen erst

nach Zufuhr von Anregungsenergie ablaufen. Beispiele sind alle photochemischen Prozesse, die durch Absorption von Licht initiiert werden. Ein wirkliches Verständnis photobiologischer Prozesse, wie z. B. des Sehvorganges oder der Photosynthese, erfordert ein detailliertes Studium elektronisch angeregter Molekülzustände und ihrer Dynamik.

Solche Untersuchungen molekularer Dynamik basieren auf der Tatsache, dass Moleküle keine geometrisch starren Gebilde sind, sondern ihre Gestalt ändern können. Energie, die selektiv durch Absorption von Licht in ein Molekül „gepumpt“ wird, kann die Elektronenverteilung in der Elektronenhülle ändern und dadurch zu einer Änderung der geometrischen Gestalt des Moleküls führen (Isomerisierung). Die Energiezufuhr kann sich aber auch auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Moleküls verteilen, wenn diese miteinander gekoppelt sind. Dann entspricht dies einem „Aufheizen“ des gesamten Moleküls, was zu anderen Resultaten führt, als die selektive Anregung spezifischer Energiezustände.

Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülzuständen, die zu „Störungen“ der Molekülspektren führen, treten in elektronisch angeregten Zuständen viel häufiger auf als im Grundzustand. Ihr Studium trägt sehr zum Verständnis der Struktur angeregter Moleküle bei, die im Allgemeinen nicht mehr durch ein geometrisch wohl definiertes „statisches“ Molekülmodell beschrieben werden können, weil sich die Geometrie des Kerngerüsts dauernd ändern kann, wenn die Elektronenhülle des Moleküls bei fester Gesamtenergie ihre räumliche Verteilung ändert („strahlungslose Übergänge“). Gerade für große Biomoleküle ist eine solche variable geometrische Form von entscheidender Bedeutung für ihre biologische Funktion [1.14].

In der letzten Zeit ist die Frage intensiv diskutiert worden, welche Vorhersagen man über die Eigenschaften chemischer Substanzen machen kann, wenn man die Topologie der entsprechenden Moleküle kennt. Es scheint so, als ob für eine solche topologische Analyse die eigentliche dreidimensionale Gestalt der Moleküle, wie Bindungsabstände und Winkel nicht so wichtig sind wie man bisher angenommen hatte. Es kommt hauptsächlich darauf an, wie viele Atome ein Molekül hat, mit wie vielen Atomen diese jeweils verbunden sind, ob die Verbindungen gerade Ketten, Ringe, Verzweigungen oder Kombinationen aus ihnen bilden. Charakterisiert man die Zahl der Atome und die Zahl und Art der Verbindungen jedes Atoms mit anderen Atomen des Moleküls durch Indexpzahlen, so lässt sich die topologische Struktur eines Moleküls durch eine solche, geeignet gewählte Indexpzahl charakterisieren. Es ist in vielen Fällen möglich, aufgrund solcher topologischer Analysen richtige und nützliche Vorhersagen über wichtige chemische Eigenschaften neuer synthetischer Moleküle zu machen, bevor diese synthetisiert werden [1.15].

Durch die Entwicklung empfindlicher Nachweistechiken sind inzwischen auch instabile Molekülradikale, die als Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen auftreten, der experimentellen Untersuchung zugänglich geworden. Da sie häufig nur in kleinen Konzentrationen in Gegenwart vieler anderer Moleküle auftreten, ist die Suche nach ihren Spektren oft schwierig, besonders wenn man noch gar nichts über die ungefähren Wellenlängen weiß. Hier ist deshalb die Unterstützung durch theoretische Vorhersagen besonders notwendig und viele Spektren solcher, auch in der

Astrophysik wichtigen Radikale, sind erst durch diese Zusammenarbeit von Quantenchemikern und Spektroskopikern eindeutig identifiziert worden.

Zunehmendes Interesse findet in jüngster Zeit die Untersuchung molekularer Ionen [1.16] sowie das Studium schwach gebundener Moleküle  $M_n$  (Van-der-Waals-Moleküle) [1.17] und größerer Systeme aus  $n$  gleichen Atomen bzw. Molekülen (so genannten *Clustern*) [1.18]. Solche Cluster stellen ein interessantes Übergangsbereich dar vom freien Molekül zum Flüssigkeitstropfen und von ihrer Untersuchung erhofft man sich detaillierte Informationen über die Prozesse der Kondensation und der Verdampfung sowie der Dynamik eines größeren, lose gebundenen Molekülverbandes, der unter entsprechenden Bedingungen für sehr große  $n$  in einen geordneten Festkörper (Kristall) übergehen kann.

Erst die genauere Kenntnis der Molekülstruktur hat die Aufsehen erregenden Fortschritte der Biophysik und Gentechnologie ermöglicht. Diese neuen Forschungsgebiete werden zu einer Revolution unseres täglichen Lebens führen, mit Folgen, die noch einschneidender sein können als die Entwicklung integrierter Schaltungen aufgrund der Festkörperforschung. Insofern ist die Molekülphysik ein sehr aktuelles und wichtiges Gebiet. Hinzu kommt, dass auf solchen Grenzgebieten der Molekülphysik noch viele Fragen offen sind. Dies macht die Beschäftigung mit ihnen besonders reizvoll. Bevor man sich jedoch an die „Front der Forschung“ wagen kann, muss man sich mit elementaren Grundlagen der Molekülphysik vertraut machen. Dazu soll dieses Buch helfen, das sich mit einfachen theoretischen Grundlagen der Molekülphysik befasst und moderne experimentelle Methoden zur Untersuchung der Molekülstruktur vorstellt.

## 1.4 Übersicht über das Konzept dieses Buches

Wie der Titel schon andeutet, sollen in diesem Lehrbuch sowohl die theoretischen Grundlagen der Molekülphysik dargestellt werden, deren Kenntnis für die quantitative Beschreibung der Moleküle notwendig ist, als auch moderne Messmethoden, die erst die detaillierte Untersuchung vieler Moleküle ermöglicht haben. Theoretischer und experimenteller Teil wurden bewusst nicht vermischt, weil durch die getrennte Darstellung in den zwei Teilen A und B eine straffere Systematik vor allem des theoretischen Teils erreicht werden kann und im experimentellen Teil Gemeinsamkeiten experimenteller Methoden, wie z. B. der Mikrowellen- und der Laser-Spektroskopie besser verdeutlicht werden können.

Im theoretischen Teil werden Kenntnisse in der Atomphysik vorausgesetzt und der Leser sollte vertraut sein mit den Grundlagen der Quantenmechanik. Die theoretische Darstellung beginnt mit der Born-Oppenheimer-Näherung, einem fundamentalen Konzept, das die Separation von Elektronenbewegung und Kernbewegung ermöglicht und das jedem Modell eines molekularen „Kerngerüsts“, um das die Elektronenhülle angeordnet ist, zugrunde liegt. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Gesamtenergie eines Moleküls aufteilen in elektronische, Schwingungs- und Rotationsenergie. Dies wird durch die spektroskopischen Befunde bestätigt und soll hier in einer kurzen Übersicht über die verschiedenen Wellenlängenbereiche der Mo-

lekülspektren und ihre Zuordnung zu Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Übergängen verdeutlicht werden.

Der Hauptteil des Kapitel 2 behandelt elektronische Zustände *starrer* Moleküle, die weder schwingen noch rotieren. Die grundlegenden Begriffe, wie Drehimpulse und ihre Kopplungen, Symmetrien und Molekülorbitale werden zunächst für elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle phänomenologisch eingeführt. Dann werden Näherungsverfahren zur Berechnung elektronischer Wellenfunktionen, Energiezustände und Potentiale vorgestellt. Das Kapitel beginnt mit „Einelektronensystemen“, um dann die Probleme und Lösungsverfahren bei realen Molekülen mit mehr als einem Elektron zu behandeln. Im Abschnitt 2.8 werden anhand einiger Beispiele die Möglichkeiten moderner „*ab-initio*“-Verfahren der Quantenchemie illustriert.

In Kapitel 3 werden Schwingung und Rotation zweiatomiger Moleküle behandelt. Es gibt inzwischen eine Reihe von Methoden zur genauen Potentialberechnung aus *experimentell gewonnenen Termwerten* von Schwingungs-Rotationsniveaus sowie zur Bestimmung der Dissoziationsenergie, die im 2. Teil dieses Kapitels ausführlich besprochen werden. Das Kapitel schließt ab mit einer Übersicht über klassische und quantenmechanische Berechnungsverfahren für den langreichweitigen Teil des Wechselwirkungspotentials zweiatomiger Moleküle bei großem Kernabstand, dessen Kenntnis besonders für Streuexperimente von großer Bedeutung ist.

Das 4. Kapitel befasst sich mit dem zentralen Thema der Molekülphysik: Den Spektren der Moleküle. Man kann die wesentlichen Aspekte bereits am Beispiel zweiatomiger Moleküle erkennen. Deshalb beschränkt sich dieses Kapitel auf die einfach zu verstehenden Spektren zweiatomiger Moleküle, während die im Allgemeinen komplexeren Spektren der mehratomigen Moleküle in Kap. 8 behandelt werden. Dabei sollen folgende Fragen beantwortet werden: Zwischen welchen Molekülzuständen können Übergänge stattfinden unter Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung? Wie wahrscheinlich sind solche Übergänge und was lernen wir aus Intensität, Linienprofil und Polarisation der molekularen Spektrallinien über die Struktur des Moleküls?

Bei mehratomigen Molekülen spielen Symmetrieeigenschaften eine wesentliche Rolle für die Vereinfachung und Verallgemeinerung ihrer Darstellung. Deshalb werden in Kapitel 5 zuerst Molekülsymmetrien und ihre Darstellung mit Hilfe der Gruppentheorie behandelt, ehe dann im 6. Kapitel Rotation und Schwingung mehratomiger Moleküle diskutiert werden. Die Rotation wird für das Modell des symmetrischen und asymmetrischen Kreisels dargestellt. Danach wird das Konzept der Normalschwingungen ausführlich erläutert und auch kurz mit dem Modell lokaler Schwingungen verglichen, das bei hoher Schwingungsanregung oft die reale Situation besser beschreibt. Auch der Einfluss von nichtlinearen Kopplungen auf das Schwingungsspektrum und die Frage nach chaotischen Bewegungen wird gestreift.

Die elektronischen Zustände mehratomiger Moleküle werden mehr vom prinzipiellen Verständnis der wichtigsten Begriffe her behandelt, ohne zu sehr ins Detail zu gehen. Das Kapitel 7 kann als eine Anwendung vieler bereits in Kapitel 2 dargestellter Grundlagen angesehen werden. Insbesondere wird der Aufbau elektronischer Zustände aus Molekülorbitalen an einigen Beispielen illustriert und die daraus resultierenden Gesetzmäßigkeiten für die Symmetrie und die Struktur der Moleküle in

elektronisch angeregten Zuständen verdeutlicht. Auch Kapitel 8 über die Spektren mehratomiger Moleküle greift oft auf Kapitel 4 zurück.

Zunehmende Bedeutung in der Molekülphysik erhalten Moleküle, die sich *nicht* durch das Modell der Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben lassen. Vor allem in elektronisch angeregten Molekülzuständen kommt es häufig vor, dass das Molekül keine feste geometrische Gestalt mehr hat, sondern „von selbst“ von einer Konfiguration in eine andere übergehen kann. Solche Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Näherung machen sich als „Störungen“ im Spektrum des Moleküls bemerkbar, bei denen Linienpositionen gegenüber den erwarteten Werten verschoben sind, Intensitäten und Linienprofile verändert sind oder auch Linien im Spektrum ganz fehlen, bzw. neue unerwartete Linien auftauchen. Diese Störungen erschweren die Analyse der Spektren, geben aber andererseits wichtige Hinweise auf die verschiedenen Kopplungen zwischen Born-Oppenheimer-Zuständen. Sie sind für elektronisch angeregte Zustände mehr die Regel als die Ausnahme und ihre Behandlung, die in Kapitel 9 kurz erläutert wird, ist wichtig für ein vollständiges und richtiges Modell angeregter Moleküle. Da die Funktion vieler biologisch wichtiger Moleküle oft durch solche „Gestaltänderungen“ erst ermöglicht wird, ist die Erweiterung unseres Molekülmodells essentiell für Anwendungen in der Biologie.

Ein kurzer Exkurs in den Themenkreis der Moleküle in äußeren Feldern erfolgt in Kapitel 10. Da Moleküle permanente oder induzierte elektrische oder magnetische Momente (Dipol, Quadrupol, . . .) haben können, bewirken äußere elektrische oder magnetische Felder eine Verschiebung und oft auch eine Vermischung molekularer Energieniveaus. Durch moderne Messverfahren lassen sich diese Effekte heute im Detail untersuchen und haben zu sehr interessanten Anwendungsmöglichkeiten, wie der magnetischen Resonanzspektroskopie und der Kernspin-Tomographie geführt.

Den Schluss des theoretischen Teils bildet ein Exkurs in das interessante Gebiet der Van-der-Waals-Moleküle und -Cluster, das in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde.

Die moderne Molekülphysik hat ganz wesentliche Impulse erhalten durch neue experimentelle Untersuchungsmethoden, von denen die verschiedenen spektroskopischen Techniken den größten Beitrag geliefert haben. Deshalb ist Kapitel 12 den modernen Verfahren der Molekülspektroskopie gewidmet.

Nach einem Überblick über Techniken der Mikrowellenspektroskopie zur Messung von Rotationsspektren, elektrischen und magnetischen Momenten und Hyperfeinstrukturen werden neuere Methoden der Infrarot-Spektroskopie behandelt, insbesondere die Fourier-Spektroskopie, die die klassische Absorptionsspektroskopie weitgehend verdrängt hat. Immer breitere Anwendung findet die Infrarot-Laserspektroskopie, die in vielen Fällen der Fourierspektroskopie hinsichtlich Auflösungsvermögen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis überlegen ist.

Für die Untersuchung von Radikalen und instabilen Molekülen hat sich die „Matrix-Isolations-Spektroskopie“ sehr bewährt, bei der die Moleküle in einer Edelgas-Matrix bei Temperaturen von wenigen Kelvin „eingefroren“ wurden. Diese Technik erlaubt daher die Messung rotationsfreier Spektren von Molekülen im tiefsten Schwingungszustand.

Im Abschnitt 12.4 werden klassische Methoden und Verfahren der Doppler-begrenzten Laserspektroskopie im Sichtbaren und UV diskutiert sowie verschiedene Techniken der Doppler-freien Laserspektroskopie, die auch bei großen Molekülen noch eine selektive Anregung einzelner Rotations-Schwingungsniveaus ermöglichen und dadurch neue detaillierte Einsichten in die Struktur angeregter Moleküle erlauben.

Spektroskopie von Radikalen mit Hilfe der Lasermagnetischen Resonanz hat neben der Mikrowellenspektroskopie dazu beigetragen, dass unsere Kenntnis über Moleküle im interstellaren Raum sehr erweitert wurde (Abschnitt 12.4.5).

Die Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken hat zur Entwicklung von Doppelresonanztechniken geführt, die hinsichtlich der Identifizierung unbekannter Molekülspektren große Vorteile haben und außerdem erlauben, spektroskopische Methoden, die bisher nur auf Grundzustände anwendbar waren, auf höher angeregte Zustände auszudehnen. So kann man z. B. mit der Infrarot-Mikrowellen-Doppelresonanz-Methode Mikrowellenspektroskopie in angeregten Schwingungszuständen betreiben, während die optisch-optische Doppelresonanz die Untersuchung hoher Rydbergzustände von Molekülen erlaubt.

Von aktuellem Interesse ist die Dynamik angeregter Zustände, die mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie verfolgt werden kann. Hier geht es unter anderem um die Frage, wie und wie schnell sich die Anregungsenergie eines Moleküls von selbst oder induziert durch Stöße auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt. Inzwischen kann man solche Phänomene mit einer Zeitauflösung bis in den Femtosekundenbereich ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) verfolgen. Die hiermit zusammenhängenden Fragen werden im Abschnitt 12.4.11 diskutiert.

Neben der Laser-Spektroskopie gibt es eine große Zahl sich häufig ergänzender spektroskopischer Techniken. Von ganz besonderer Bedeutung für die Aufklärung elektronischer Zustände eines Moleküls hat sich die Photoelektronen-Spektroskopie erwiesen, der deshalb ein eigener Abschnitt 12.5 gewidmet ist.

Die Kombination von Laserspektroskopie mit der Massenspektrometrie hat sich als sehr fruchtbar erwiesen bei der isotopen-spezifischen Spektroskopie. Die heute am häufigsten verwendeten Massenspektrometer werden im Abschnitt 12.6 vorgestellt.

Eine besonders präzise Methode zur Messung von molekularen Momenten und/oder Hyperfeinstrukturen ist die *Radiofrequenz-Spektroskopie*, die von *Rabi* vor vielen Jahren entwickelt wurde und heute in Kombination mit Laser-spektroskopischen Techniken eine beachtliche Empfindlichkeit und Auflösung erreicht (Abschnitt 12.7). Als Standard-Analysen-Methoden haben sich die *Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)* und die *Kern-Spin-Resonanz (nuclear magnetic resonance NMR)* entwickelt, die nicht nur in Chemie und Biologie, sondern auch in der Medizin in Form der Kernspin-Tomographie große Bedeutung erlangt haben und deshalb in Abschnitt 12.8 und 12.9 kurz vorgestellt werden.

Obwohl zur quantitativen Beschreibung ein gewisser mathematischer Formalismus unerlässlich ist und ohne die Grundlagen der Quantentheorie die Molekülstruktur nicht wirklich zu verstehen ist, hat der Autor sich bemüht, die Darstellung so anschaulich wie möglich zu machen, um dem Leser ein Gefühl für die physikalischen

Zusammenhänge zu geben und die Einordnung vieler Einzelphänomene wesentlich zu erleichtern.

Es gibt eine große Zahl guter Bücher über Molekülphysik, von denen einige in der Literaturliste aufgeführt sind. Manche Aspekte und Teilgebiete werden dort detaillierter behandelt, dafür kommen andere, inzwischen wichtiger gewordene Fragen zu kurz. An den entsprechenden Stellen wird in dem vorliegenden Lehrbuch nicht nur auf Originalarbeiten, sondern auch auf das Buch hingewiesen, wo das entsprechende Teilgebiet nach Einschätzung des Autors besonders gut dargestellt wird. Der Autor hofft, dass durch die hier angestrebte möglichst geschlossene Darstellung der theoretischen und experimentellen Aspekte und durch viele Verweise auf die Literatur das hier vorgelegte Buch für Molekülphysiker und Chemiker nützlich ist und dazu beiträgt, das interessante und wichtige Gebiet der Molekülphysik weiter zu fördern.

# 2 Elektronische Zustände von Molekülen

## 2.1 Adiabatische Näherung und der Begriff des Molekülpotentials

Mechanische Molekülmodelle stellen Moleküle meistens dar durch ein räumliches „Gerüst“ von Atomen, das eine wohldefinierte geometrische Struktur mit bestimmten Symmetrieeigenschaften besitzt. Die räumliche Anordnung der Atomkerne (*Kerngerüst*) wird bestimmt durch die gemittelte räumliche Verteilung aller Atomelektronen, die sozusagen als „Kitt“ die sich abstoßenden positiv geladenen Kerne zusammenhalten. Diese statische „Gleichgewichts-anordnung“ der Atomkerne stellt sich so ein, dass die Gesamtenergie des Moleküls minimal wird. Jede Bewegung dieses „starren“ Moleküls kann man beschreiben als Überlagerung einer Translationsbewegung seines Schwerpunktes im Raum und einer Rotation um diesen Schwerpunkt. In einem erweiterten Modell können die Kerne dann noch um ihre Ruhelage, die durch die Gleichgewichtskonfiguration minimaler Energie bestimmt ist, Schwingungen ausführen.

Wir wollen in diesem Kapitel untersuchen, unter welchen Bedingungen dieses Modell „richtig“ ist, was seine Grenzen sind und wie man es genauer beschreiben kann. Da die Bausteine der Moleküle Elektronen und Atomkerne sind, muss man für eine quantitative Beschreibung die Quantentheorie benutzen, deren Grundlagen hier als bekannt vorausgesetzt werden (siehe z. B. [2.1–2.4]).

### 2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung eines freien Moleküls

Ein Molekül mit  $K$  Kernen (Massen  $M_k$ , Ladungen  $Z_k \cdot e$ ) und  $N$  Elektronen (Masse  $m$ , Ladung  $-e$ ) im Zustand mit der Gesamtenergie  $E$  lässt sich beschreiben durch die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

wobei der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

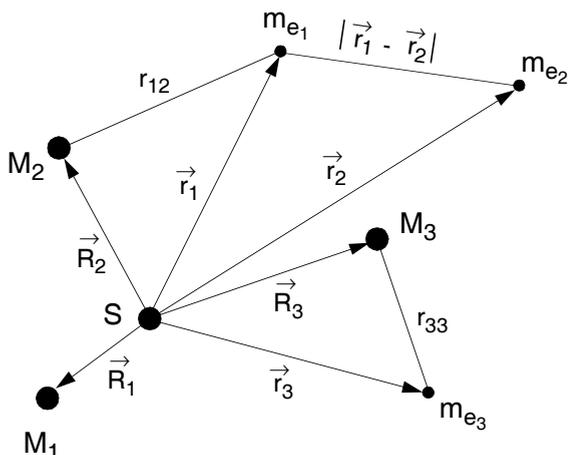


Abb. 2.1: Ortsvektordarstellung eines Moleküls im Schwerpunktsystem.

als Summe aus dem Operator  $\hat{T}$  der kinetischen Energie aller Elektronen und Kerne und der potentiellen Energie  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  geschrieben werden kann. Dabei sollen die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  und die Elektronenmasse  $m$  durch kleine Buchstaben, die der Kerne durch große Buchstaben  $\mathbf{R}_k$  und  $M_k$  angegeben werden.

Die potentielle Energie setzt sich zusammen aus einer Summe

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= V_{\text{KK}} + V_{\text{Ke}} + V_{\text{ee}} \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k \cdot Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right] \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

von drei Termen: der Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen, der Anziehung der Elektronen durch die Kerne und der gegenseitigen Elektronenabstoßung, wobei die Abkürzungen

$$R_{k,k'} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|, \quad r_{i,i'} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|$$

bedeuten (Abb. 2.1).

Dabei wurden alle Wechselwirkungen, die mit den Elektronen- oder Kernspins zusammenhängen, vernachlässigt. Deren exakte Beschreibung erfordert einen relativistischen Ansatz, der auf der Dirac-Gleichung basiert [2.5]. Glücklicherweise sind jedoch die Energieverschiebungen, die durch die Spins verursacht werden, klein gegen die kinetische und potentielle Energie (2.2). Man kann sie im Rahmen einer Störungsrechnung mit Hilfe der Schrödingergleichung (2.1) behandeln und erhält sie dann als kleine additive Beiträge zu dem Hauptenergieanteil (2.2).

Während die potentielle Energie nur von den Relativabständen der Teilchen abhängt und daher unabhängig vom gewählten Koordinatensystem ist, hängt die kinetische

Energie durchaus von der Wahl des Koordinatensystems ab. Die Beobachtung des Moleküls (z. B. der Absorptions- oder Emissions-Spektren) geschieht im Laborsystem  $LS$ . Die theoretische Beschreibung ist jedoch wesentlich einfacher in einem System  $MS$ , das mit dem Molekül verbunden ist. Für sich bewegende Moleküle sind beide Systeme verschieden.

Um alle Probleme, die bei der Beschreibung in bewegten Bezugssystemen auftreten, zu vermeiden, wollen wir zu Anfang ein *ruhendes* Molekül betrachten, dessen Schwerpunkt  $S$  im Laborsystem ruht und das wir im Laborsystem beschreiben. Wir gehen also aus von der Schrödingergleichung (2.1)

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Psi = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

eines freien, ruhenden Moleküls mit  $N = \sum_{k=1}^K Z_k$  Elektronen und  $K$  Kernen mit dem Hamilton-Operator  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + V$ , wobei das Wechselwirkungspotential  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  durch (2.3) gegeben ist. Diese Gleichung gilt streng für ein nichtrotierendes, ruhendes Molekül, wenn alle Elektronenspin- und Kernspin-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.

Die Schrödingergleichung (2.4) ist selbst für das einfachste Molekül, das  $\text{H}_2^+$ -Ion, das nur aus zwei Protonen und einem Elektron besteht, nicht exakt lösbar. Es gibt nun prinzipiell zwei verschiedene Wege, mit Hilfe von (2.4) reale Moleküle zu berechnen:

1. Man löst (2.4) für das jeweilige Problem *numerisch*. Dabei erreicht man eine Genauigkeit, die von dem verwendeten Rechenprogramm und der Größe des Computers abhängt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man die auftretenden numerischen Fehler schlecht abschätzen kann und das Ergebnis, das man für ein bestimmtes Molekül erhalten hat, nicht ohne weiteres auf andere Moleküle übertragen kann.
2. Man führt physikalisch begründete Näherungen ein, denen ein vereinfachtes Molekül-Modell zugrunde liegt und die zu einer Vereinfachung der Schrödingergleichung führen. Dieses Modell kann man dann schrittweise erweitern und der Realität annähern. Ein solches Vorgehen hat den Vorteil, dass man die einzelnen Näherungsschritte und ihre physikalische Bedeutung besser verstehen kann.

Wir wollen hier den 2. Weg gehen und im nächsten Abschnitt zuerst die fundamentale Näherung der Molekülphysik, die so genannte *adiabatische Näherung*, diskutieren.

---

**Anmerkung:** Um eine Reihe konstanter Vorfaktoren bei den oft umfangreichen Rechnungen zu sparen und damit bei den Formeln und Integralen größere Übersichtlichkeit zu gewinnen, ist es in der theoretischen Atom- und Molekülphysik sowie in der Quantenchemie üblich, *atomare Einheiten* zu verwenden. Diese erhält man, indem man setzt:

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad e = 1, \quad c = 1.$$

*Vorsicht!* Bei der Festsetzung  $m = \hbar = e = 1$  werden die Dimensionen dieser Größen nicht beachtet. Die in atomaren Einheiten geschriebenen Gleichungen sind deshalb nicht mehr im üblichen Sinne dimensionsrichtig.

Die *atomare Längeneinheit* 1 Bohr ist der Radius  $a_0$  der tiefsten Bohrschen Bahn im H-Atom. Im SI-System ist

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0,05 \text{ nm}.$$

Als *atomare Energieeinheit* 1 AE wird 1 Hartree als die doppelte Ionisationsenergie des H-Atoms ( $= -E_{\text{pot}}$  für das Elektron auf der tiefsten Bohrschen Bahn mit  $n = 1$ ) definiert. Im SI System ist

$$E_{\text{pot}} = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2n^2} = -4,3597 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -27,2114 \text{ eV} \quad \text{für } n = 1.$$

In diesem Buch werden jedoch durchweg SI-Einheiten verwendet.

## 2.1.2 Separation von Elektronen- und Kernwellenfunktionen

Wegen ihrer sehr viel größeren Masse bewegen sich die Kerne eines schwingenden Moleküls wesentlich langsamer als die Elektronen, d. h. die Elektronenhülle kann sich praktisch „momentan“ auf die jeweilige Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  einstellen. Mit anderen Worten: Zu jedem  $\mathbf{R}$  gehört eine wohldefinierte Elektronenverteilung mit der Wellenfunktion  $\phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  im elektronischen Zustand  $\langle n |$ , die zwar von der Lage aller Kerne, aber kaum von ihrer Geschwindigkeit abhängt. Die Elektronenhülle folgt *adiabatisch* der bei Schwingungen der Kerne sich periodisch ändernden Kernkonfiguration. Deshalb heißt das Molekül-Modell mit diesen Annahmen auch *adiabatische Näherung*.

Mathematisch kann die adiabatische Näherung in Form einer Störungsrechnung dargestellt werden. Solange die kinetische Energie der Kerne (2. Term in (2.4)) klein ist gegen die elektronische Energie, können wir sie als kleine Störung auffassen und als ungestörtes System das Molekül mit *starrem* Kerngerüst (also  $\mathbf{R} = \text{const}$ ) ansehen, bei dem die kinetische Energie der Kerne null ist. Wir machen deshalb den Störungsansatz:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \text{mit } \hat{H}_0 = \hat{T}_e + V \quad \text{und } \hat{H}' = \hat{T}_K. \quad (2.5)$$

Die ungestörte Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 \cdot \phi^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{(0)}(\mathbf{R}) \cdot \phi^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

beschreibt dann ein Molekülmodell, bei dem das Kerngerüst starr bei der Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  festgehalten wird. Das Absolutquadrat einer Lösungsfunktion  $\phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

von (2.6) gibt für jede beliebige, aber starre Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  die Ladungsverteilung der Elektronenhülle in einem elektronischen Zustand  $|n\rangle$  mit der Energie  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  an. Der Index  $n$  numeriert dabei die verschiedenen elektronischen Zustände dieses starren Moleküls (siehe Kap. 3).

Man beachte, dass die Funktionen  $\phi_n^{\text{el}}$  nur von den Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  als Variable abhängen. Die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  gehen hingegen nicht als Variable, sondern nur als Parameter ein, weil in (2.6) weder nach  $\mathbf{R}$  differenziert wird (in (2.6) ist die kinetische Energie  $T_K$  des starren Moleküls Null) noch über  $\mathbf{R}$  integriert wird (die Integration geht nur über die Elektronenkoordinaten).

Man kann die Lösungsfunktionen  $\phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  von (2.6) so wählen, dass sie ein vollständiges orthonormales Funktionensystem bilden. Dann lässt sich jede Lösungsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  der vollständigen Schrödingergleichung (2.4) durch eine (im Allgemeinen unendliche) Reihe nach diesen Funktionen entwickeln. Zur Lösung von (2.4) machen wir deshalb den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \cdot \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten  $\chi_m(\mathbf{R})$  zwar noch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$ , jedoch nicht von den Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  abhängen.

Einsetzen in (2.4), Multiplikation mit  $\phi_n^{*\text{el}}$  und Integration über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  liefert

$$\int \left[ \phi_n^{*\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) (\hat{H} - E) \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.8)$$

Setzt man in (2.8)  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$  und verwendet (2.6), so erhält man wegen  $\int \phi_n^{\text{el}} \cdot \phi_m^{\text{el}} d\mathbf{r} = \delta_{nm}$  als Gleichung für die Funktionen  $\chi_m(\mathbf{R})$ :

$$(E_n^{(0)}(\mathbf{R}) - E) \chi_n(\mathbf{R}) + \int \left[ \phi_n^{*\text{el}} H' \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.9)$$

Den letzten Term in (2.9) kann man wie folgt berechnen, wobei die runden Klammern angeben, auf welche Funktion der Operator  $H'$  wirkt

$$\begin{aligned} \int \phi_n^{*\text{el}} \left( H' \sum_m \chi_m \phi_m^{\text{el}} \right) d\mathbf{r} &= \int \left[ \phi_n^* \sum_m (H' \chi_m) \phi_m \right] d\mathbf{r} \\ &+ \int \left[ \phi_n^* \sum_m (H' \phi_m) \chi_m \right] d\mathbf{r} \\ &- \hbar^2 \int \phi_n^* \left[ \sum_k \frac{1}{M_k} \sum \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m \frac{\partial}{\partial R_k} \chi_m \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Beim 1. Summanden kann man Differentiation und Integration vertauschen, da  $H'$  nur von  $\mathbf{R}$  abhängt, die Integration jedoch über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  geht.

Dieser Summand reduziert sich wegen  $\int \phi_m^* \phi_n \, d\mathbf{r} = \delta_{mn}$  auf  $H' \chi_n$ . Fassen wir den 2. und 3. Summanden in (2.10) zusammen in  $\sum_m c_{nm} \chi_m$  mit der Abkürzung

$$c_{nm} = \int \phi_n^* H' \phi_m \, d\mathbf{r} - \hbar^2 \left[ \int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m \, d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial R_k}, \quad (2.11)$$

so heißt (2.9)

$$(E_n^{(0)}(\mathbf{R}) + H') \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}). \quad (2.12)$$

Die beiden Gleichungen (2.6) und (2.12)

$$\boxed{H_0 \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{(0)}(\mathbf{R}) \cdot \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}, \quad (2.13a)$$

$$\boxed{H' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m (c_{nm} \chi_m(\mathbf{R})) = (E - E_n^{(0)}(\mathbf{R})) \chi_n(\mathbf{R})} \quad (2.13b)$$

bilden ein gekoppeltes Gleichungssystem für die elektronischen Wellenfunktionen  $\phi$  und die Kernwellenfunktionen  $\chi_n$ , wobei die Kopplung durch die Koeffizienten  $c_{nm}(\phi)$  bewirkt wird, die ja nach (2.11) von den Funktionen  $\phi$  abhängen.

Die beiden Gleichungen (2.13) zusammen sind völlig äquivalent zur Schrödingergleichung (2.4). Die Lösungen von (2.13a) geben die Wellenfunktionen  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  und die Energiewerte  $E^0$  des starren Moleküls an. Ohne den Summenterm beschreibt (2.13b) die Bewegung der Kerne mit der kinetischen Energie  $H'$  im Potential  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$ , das als Lösung von (2.13a) durch die gemittelte Elektronenverteilung bestimmt ist, da zu jeder stationären Elektronenverteilung  $\phi_n(r)$  bei festem  $\mathbf{R}$  eine wohldefinierte Energie  $E_n^0(\mathbf{R})$  gehört. Die Koeffizienten  $c_{nm}$  stellen Kopplungsmatrixelemente dar, die beschreiben, wie durch die Kernbewegung verschiedene elektronische Zustände  $\phi_n$  und  $\phi_m$  gekoppelt werden. Wir werden diese Elemente, die im Allgemeinen klein sind gegen  $E_n^0 + H'$ , weiter unten genauer diskutieren.

*Anmerkung:* Man schreibt die Integrale über die Elektronenkoordinaten oft in der Dirac-Schreibweise

$$\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \langle \psi | \psi \rangle \quad \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\mathbf{r} = \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle .$$

### 2.1.3 Born-Oppenheimer-Näherung

In der BO-Näherung [2.6] werden alle  $c_{nm}$  in (2.13b) null gesetzt, d. h. man vernachlässigt die Kopplung zwischen Kernbewegung und Elektronenhülle vollständig. In dieser Näherung reduziert sich (2.13b) zu

$$[\hat{H}' + E_n^{(0)}(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) = E \cdot \chi_n(\mathbf{R}), \quad (2.14)$$

die folgendes besagt: Im Rahmen der BO-Näherung erhält man für die Kernwellenfunktion  $\chi_n(\mathbf{R})$  im elektronischen Zustand  $|n\rangle$ , welche die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür angibt, dass die Kerne sich bei den Koordinaten  $\mathbf{R}$  aufhalten, die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_K \chi_n = E \chi_n, \quad (2.14a)$$

deren Hamiltonoperator

$$\hat{H}_K = \hat{H}' + E_n^{(0)}(\mathbf{R}) = \hat{T}_K + U_n(\mathbf{R}) \quad (2.14b)$$

die Summe aus kinetischer Energie der Kerne und einer potentiellen Energie  $U_n(\mathbf{R})$  ist, die gleich der Gesamtenergie  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  des starren Moleküls ist (siehe (2.6)).  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  enthält also die gesamte potentielle Energie (2.3) plus der über die Elektronenbewegung gemittelten *kinetischen* Energie aller Elektronen. Gleichung (2.14) zeigt, dass man  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  als Potential  $U_n(\mathbf{R})$  auffassen kann, in dem sich die Kerne bewegen. Die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  kommen in  $U(\mathbf{R})$  nicht mehr vor, da bei der Berechnung von  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  über alle Elektronenkoordinaten integriert wurde. Zu jedem Elektronenzustand mit der Energie  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  gibt es eine Schar von Lösungsfunktionen  $\chi_{nv}$ , die als Wellenfunktionen der Kernkonfiguration im Elektronenzustand  $\phi_n^{\text{el}}$  angesehen werden können und welche die verschiedenen durch den Index  $v$  charakterisierten Schwingungszustände beschreiben.

In der BO-Näherung geht also die Schrödingergleichung (2.4) mit den Ansätzen (2.5) und (2.7) über in zwei getrennte, *entkoppelte* Gleichungen

$$\boxed{\hat{H}_0 \phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r})}, \quad (2.15a)$$

$$\boxed{(\hat{T}_K + E_n^{(0)}) \chi_{n,i}(\mathbf{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\mathbf{R})} \quad (2.15b)$$

mit den elektronischen Lösungsfunktionen  $\phi_n^{\text{el}}$  beim Kernabstand  $R$  und den Wellenfunktionen der Kernbewegung  $\chi_{n,i}(\mathbf{R})$  für den Energiezustand  $i$  des Kerngerüsts im  $n$ -ten elektronischen Zustand.

---

**Man beachte:** Erst wenn die BO-Näherung gültig ist, kann man streng genommen von elektronischen Zuständen  $|n\rangle$  mit Energieniveaus  $|i\rangle$  des Kerngerüsts reden. Da der Hamiltonoperator  $\hat{H} = \hat{H}_0 + H'$  in eine Summe aus elektronischem Anteil und kinetischer Energie der Kerne aufgespalten ist, lässt sich die Gesamtwellenfunktion eines Molekülzustandes  $|e, v\rangle$  als Lösung der Schrödingergleichung (2.4) in der BO-Näherung als Produkt

$$\Psi_{n,i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}) \cdot \chi_{n,i}(\mathbf{R}) \quad (2.16)$$

aus Elektronenfunktion  $\phi_n^{\text{el}}$  und Schwingungswellenfunktion  $\chi_{n,i}$  schreiben. Die Summe in der Entwicklung (2.7) reduziert sich also auf nur ein Glied! Diese Produktdarstellung drückt aus, dass jede Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung vernachlässigt wurde. Aus (2.16) und (2.15) folgt, dass die von  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{r}$  unabhängige Gesamtenergie

$$E_{n,i} = T_K(\mathbf{R}) + E_n^{(0)}(\mathbf{R}) = \text{const} \quad (2.17)$$

sich additiv aus kinetischer Energie des Kerngerüsts und der über die Elektronenbewegung gemittelten elektronischen Energie (inklusive der Kernabstoßungsenergie) zusammensetzt.

---

Die Funktion  $\Psi$  wird normiert, indem jeder der beiden Faktoren einzeln normiert wird, d. h.

$$\int \phi_n^{\text{el}*} \phi_n^{\text{el}} d\tau_{\text{el}} = 1 \quad \text{und} \quad \int \chi_{n_i}^* \chi_{n_i} d\tau_{\text{N}} = 1$$

mit  $d\tau_{\text{el}} = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ ;  $d\tau_{\text{N}} = R^2 dR \sin\theta d\theta d\varphi$ .

Gleichung (2.15a) bildet die Grundlage für die Quantenchemie, in der die elektronischen Zustände eines Moleküls als Potentialflächen  $E_n^0(\mathbf{R})$  berechnet werden (siehe Abschn. 2.8). Gleichung (2.15b) beschreibt Schwingung und Rotation des Kerngerüsts, die für zweiatomige Moleküle in Kap. 3 und für mehratomige in Kap. 6 behandelt werden.

## 2.1.4 Adiabatische Näherung

Man kann die in der BO-Näherung vollständig vernachlässigten Matrixelemente (2.11) aufteilen in Diagonalglieder  $c_{nn}$  und Nichtdiagonalterme  $c_{nm}$  ( $n \neq m$ ). Betrachten wir zuerst die Diagonalterme

$$c_{nn} = \int \phi_n^{\text{el}*} H' \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left[ \int \phi_n^{\text{el}*} \sum_K \frac{1}{M_K} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K}. \quad (2.18)$$

Zieht man beim 2. Summanden die Differentiation nach den Kernkoordinaten vor das Integral über die Elektronenkoordinaten, so sieht man, dass dieser Summand verschwindet, weil  $\int \phi_n^{\text{el}*} \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} = 1 = \text{const}$  und  $\partial/\partial \mathbf{R}_K(\text{const}) = 0$ . Man kann nämlich die reellen Funktionen  $\phi_n^{\text{el}}$  so normieren, dass  $\int \phi_n^{\text{el}*}, \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} \equiv 1$  für *alle* Kernkonfigurationen  $\mathbf{R}$ .

Den 1. Summanden kann man wegen

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \int \phi_n^{\text{el}*} \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} = 2 \cdot \int \phi_n^{\text{el}*} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} + 2 \cdot \int \left( \frac{\partial \phi_n^{\text{el}}}{\partial \mathbf{R}} \right)^2 d\mathbf{r}$$

umformen in

$$c_{nn} = \int \phi_n^{\text{el}*} H' \phi_n^{\text{el}} d\mathbf{r} = \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \int \left( \frac{\partial \phi_n^{\text{el}}}{\partial \mathbf{R}_K} \right)^2 d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Die Diagonalglieder  $c_{nn}$  hängen also quadratisch ab von der Änderung der elektronischen Wellenfunktion  $\phi_n^{\text{el}}$  bei Variation der Kernkoordinaten. Wegen der großen Kernmassen  $M_K$  im Nenner sind diese Terme jedoch klein.

Setzt man in (2.13b) für die Diagonalglieder  $c_{nn}$  (2.19) ein, und vernachlässigt die Nichtdiagonalterme  $c_{nm}$ , so erhält man statt (2.15b) die so genannte *adiabatische Näherung*

$$(H' + U_n'(\mathbf{R}))\chi_n = E\chi_n, \quad (2.20)$$

wobei das „Potential“

$$U'_n(\mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) + \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \int \left( \frac{\partial \phi_n^{\text{el}}}{\partial \mathbf{R}_K} \right)^2 d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

gegenüber dem BO-Potential  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  einen Korrekturterm enthält, der von der Masse der Kerne abhängt, also für verschiedene Isotope etwas verschieden ist. Das heißt: Das effektive Potential  $U'_n(\mathbf{R})$ , in dem die Kerne sich bewegen, ist für diese Isotope etwas unterschiedlich. Dies führt zu einer geringfügigen Verschiebung der elektronischen Energie  $E_n$  für die einzelnen Molekül-Isotopomere, die jedoch klein ist gegenüber den Isotopie-Effekten bei der Schwingung und Rotation (siehe Abschn. 4.3.4) [2.7].

Anschaulich beschreibt diese adiabatische Korrektur folgenden Sachverhalt: Die Elektronenhülle stellt sich bei genauerer Betrachtung doch nicht „momentan“ auf die jeweilige Kernkonfiguration ein, sondern zeigt eine Verzögerung (Schlupf), die von der kinetischen Energie der Kerne abhängt. Die Kerne spüren zur Zeit  $t$  bei der Konfiguration  $\mathbf{R}(t)$  ein Potential, das von einer Elektronenkonfiguration herrührt, die bei „momentaner“ Einstellung zur Kernkonfiguration  $\mathbf{R}(t - \Delta t)$  gehören würde.

Die Kernbewegung verändert in dieser Näherung jedoch *nicht* den elektronischen Zustand  $\phi_n^{\text{el}}$ , d. h. sie *mischt nicht* Wellenfunktionen  $\phi_n^{\text{el}}$ ,  $\phi_m^{\text{el}}$  verschiedener Elektronenzustände. Die elektronischen Wellenfunktionen folgen adiabatisch und reversibel der Kernbewegung. Das heißt, *das Molekül bleibt immer auf derselben Potentialfläche*.

Die adiabatische Näherung geht also einen Schritt weiter als die BO-Näherung. Die Korrekturen sind jedoch wegen der großen Kernmassen im Nenner klein, wie man sich folgendermaßen überlegen kann:

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  der elektronischen Wellenfunktionen  $\phi^{\text{el}}$  hängt nur über den Term  $V_{ke}$  in (2.3) von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_K$  ab. Deshalb sind die Ableitungen  $\partial \phi^{\text{el}} / \partial \mathbf{R}_K$  im Allgemeinen kleiner als  $\partial \phi^{\text{el}} / \partial \mathbf{r}$ , da die letzteren auch noch von  $T_e$  und  $V_{ee}$  abhängen. Der Ausdruck  $((\hbar^2/2m)(\partial \phi^{\text{el}} / \partial \mathbf{r})^2)$  stellt die kinetische Energie der Elektronen dar. Das Störglied in (2.21) ist also kleiner als  $\sum_K (m/M_K) \cdot E_{\text{kin}}^{\text{el}}$  und stellt selbst für das leichte Wasserstoffmolekül ( $m_e/2m_p < 3 \cdot 10^{-4}$ ) nur eine kleine Korrektur dar.

## 2.2 Abweichungen von der adiabatischen Näherung

Wenn die Nichtdiagonalglieder  $c_{nm}$  nicht mehr vernachlässigbar sind, bricht die adiabatische Näherung zusammen, d. h. man kann in solchen Fällen Kernbewegung und Elektronenbewegung nicht mehr trennen. Dies bedeutet, dass durch die Kernbewegung verschiedene elektronische BO-Zustände gemischt werden. Wann dieser „Zusammenbruch“ der adiabatischen Näherung auftritt, kann man sich im Rahmen einer Störungsrechnung klarmachen. Wir schreiben (2.5) in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_K = \hat{H}_0 + \lambda \cdot W, \quad (2.22)$$

wobei  $H_0$  der Operator des „ungestörten“ starren Moleküls ist und der Störoperator  $\hat{T}_K \hat{=} \lambda \cdot W$  die kinetische Energie der Kerne beschreibt. Der Parameter  $\lambda < 1$  bestimmt die Größe der Störung, die vom Verhältnis  $(m/M)$  von Elektronenmasse  $m$  zu Kernmasse  $M$  abhängt. Born und Oppenheimer zeigten [2.6], dass man zweckmäßigerweise als Störparameter die Größe  $\lambda = (m/M)^{1/4}$  wählt, weil dann die Schwingungsenergie der Kerne als Störglied in  $\lambda^2$  und die um etwa zwei Größenordnungen kleinere Rotationsenergie als Störterm mit  $\lambda^4$  auftritt. In der Entwicklung der Eigenfunktionen  $\Psi$  nach dem vollständigen und orthonormierten System der Eigenfunktionen  $\phi_n^{\text{el}}$  des ungestörten Systems in (2.7) setzt man für die Kernwellenfunktionen  $\chi_n$  in den sukzessiven Ordnungen der Störungsrechnung ebenfalls eine Entwicklung nach  $\lambda$  ein:

$$\chi_n = \chi_n^{(0)} + \lambda \chi_n^{(1)} + \lambda^2 \chi_n^{(2)} + \dots \quad (2.23)$$

und analog für die entsprechenden Energieeigenwerte

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \cdot E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

Einsetzen von (2.22)–(2.24) und (2.7) in die Schrödingergleichung (2.4), Multiplikation mit  $\phi_k^{\text{el}}$  und Integration gibt bei Vergleich der Glieder mit gleichen Potenzen des Störparameters  $\lambda$ , wenn man für die Wellenfunktionen bis zur 1. Ordnung der Störungsrechnung, für die Energie bis zur 2. Ordnung geht:

$$E_n = E_n^{(0)} + W_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{W_{nk} \cdot W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + O(\lambda^3) + \dots; \quad (2.25)$$

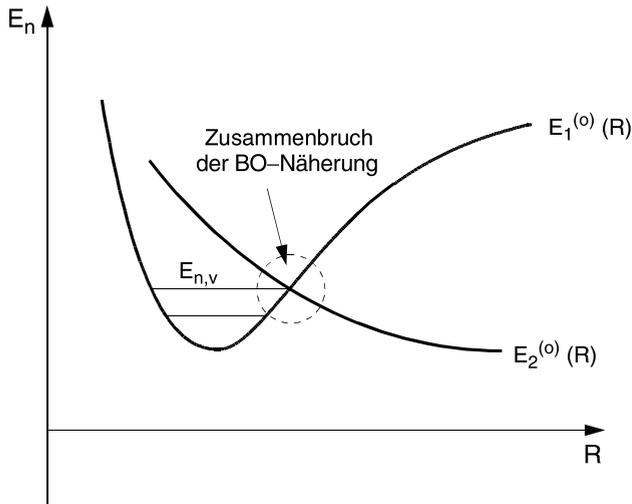
dabei steht  $O(\lambda^3)$  für Terme höherer Ordnung, die in einer Störungsrechnung bis zur 2. Ordnung vernachlässigt werden.

$$W_{nk} = \int \phi_n^{\text{el}(0)*} \hat{T}_N \phi_k^{\text{el}(0)} \, d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

ist das Matricelement des Störoperators  $\hat{T}_N$  gebildet mit den „ungestörten“ Lösungsfunktionen von (2.13a) und  $W_{nn} = c_{nn}$  ist die adiabatische Korrektur zur BO-Energie  $E_n^{(0)}$ . Für den 3. Term in (2.25), der eine Korrektur 2. Ordnung darstellt und die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen  $\langle \phi_n^{\text{el}} |$  und  $\langle \phi_k^{\text{el}} |$  angibt, erhält man *nur dann* kleine Werte, wenn der Energieabstand  $E_n^{(0)}(R) - E_k^{(0)}(R)$  der „ungestörten“ Zustände  $\langle \phi_n^0 |$  und  $\langle \phi_k^0 |$  bei vorgegebener Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  groß ist gegen das Matricelement  $W_{nk} = \int \phi_n^{\text{el}*} \hat{T}_N \phi_k^{\text{el}} \, d\mathbf{r}$ .

$W_{nk}$  gibt an, wie stark die Kopplung zwischen verschiedenen Elektronenzuständen durch die Kernbewegung ist, d. h. wie wahrscheinlich es ist, dass, durch die Kernbewegung induziert, die Elektronenhülle vom Zustand  $\phi_n^{\text{el}}$  in den Zustand  $\phi_k^{\text{el}}$ , übergeht.

Wenn  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$  klein wird (z. B. bei Potentialflächenkreuzungen (Abb. 2.2)), divergiert die Reihenentwicklung (2.25), d. h. die adiabatische Näherung bricht zusammen. Dies trifft häufig für *angeregte* Molekülzustände zu, seltener für Grundzustände [2.8–2.10]. Man kann dann das Molekül *nicht* mehr beschreiben als Kerngerüst, das im Potential der Kerne und der zeitlich gemittelten räumlichen Elektronenverteilung schwingt.



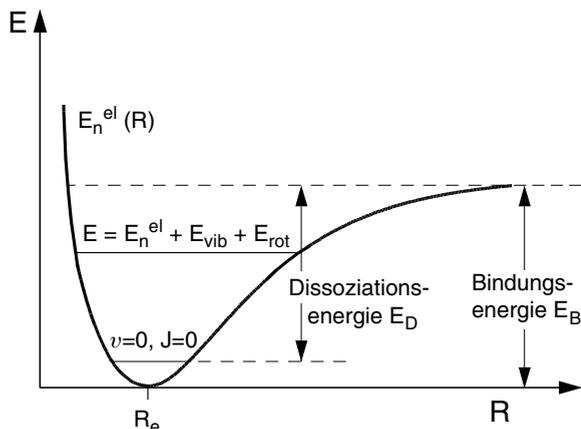
**Abb. 2.2:** Beispiel für den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung.

Man sieht aus diesem Störungsansatz, dass die BO-Näherung dem ungestörten Term in der Störungsrechnung mit  $\hat{T}_N$  als Störoperator entspricht, die adiabatische Näherung berücksichtigt noch den Störterm 1. Ordnung und die nichtadiabatischen Glieder können durch die Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden [2.10]. Dabei stellt der 3. Summand in (2.25) den Störterm 2. Ordnung dar, während der 4. Summand zu Störgliedern höherer Ordnung beiträgt. Dieser 4. Summand enthält z. B. auch die Kopplung verschiedener elektronischer Zustände durch Rotation und Schwingung des Moleküls (*Coriolis-Kopplung*) (siehe Kap. 9).

## 2.3 Potentiale, Kurven und Flächen, Molekül-Termdiagramme und Spektren

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass im Rahmen der adiabatischen Näherung die elektronische Energie  $E_n^{\text{el}}(\mathbf{R})$  aufgefasst werden kann als potentielle Energie, die durch eine Hyperfläche im Raum der Kernkoordinaten  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$  dargestellt werden kann und das Potential bestimmt, in dem die Kernbewegung abläuft.

Für *zweiatomige* Moleküle kann diese potentielle Energie  $E_n^{\text{el}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  im molekül-festen Koordinatensystem auf eine Funktion  $E_n^{\text{el}}(R)$  nur einer Variablen  $R$  reduziert werden, wobei  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  der Abstand der beiden Kerne bedeutet. Eine solche „Potentialkurve“  $E_n^{\text{el}}(R) = V(R)$  ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt für den Fall, dass das Molekül gebunden ist, d. h. dass die Potentialkurve ein Minimum besitzt. Der Kernabstand  $R_e$  beim Minimum heißt *Gleichgewichtsabstand* und die Tiefe des



**Abb. 2.3:** Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls und Schwingungs-Rotationszustand mit konstanter Gesamtenergie, unabhängig vom Kernabstand  $R$ .

Potentialminimums gibt die *Potentialtopftiefe* = *Bindungsenergie*  $E_B$

$$E_B = E_n^{\text{el}}(R = \infty) - E_n^{\text{el}}(R_e) \quad (2.27)$$

im elektronischen Zustand  $|n\rangle$  an, während die Dissoziationsenergie  $E_D$ , d. h. die Energie, die man aufwenden muss, um das Molekül aus seinem tiefsten Zustand zu dissoziieren, durch die Energiedifferenz

$$E_D = E_n(v = 0, J = 0) - E_n(\infty) \quad (2.28)$$

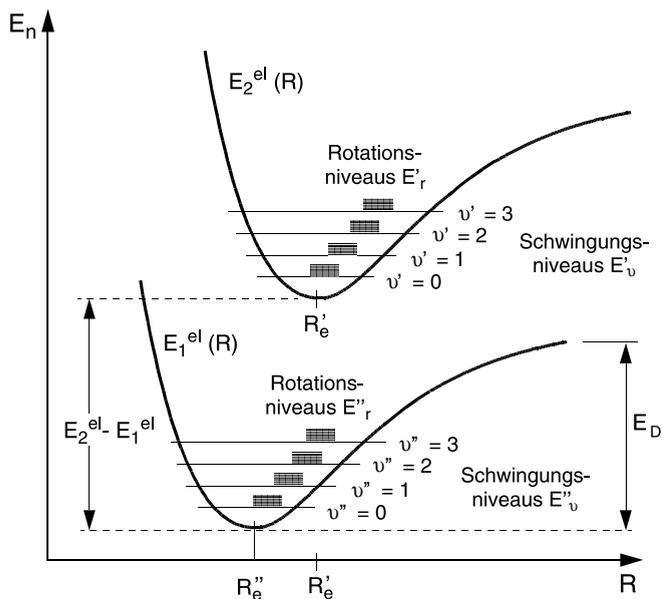
definiert ist, wobei  $E(v = 0, J = 0)$  die Nullpunktsenergie im tiefsten Schwingungszustand  $v = 0$  und Rotationszustand  $J = 0$  ist. Die beiden Energien unterscheiden sich um die *Nullpunktsenergie* (die Energie des tiefsten Zustandes im Potential)(siehe Abschn.3.3). Als Energienullpunkt wird in der Spektroskopie entweder das Minimum der Potentialkurve  $E_n(R_e)$  mit  $n = 0$  gewählt, oder der tiefste Energie-Zustand  $E_0^{\text{el}}(v = 0, J = 0)$  des Moleküls, der um die Nullpunktsenergie höher liegt als das Potentialminimum.

Die Gesamtenergie des Moleküls im Zustand  $|n\rangle$  ist durch die Summe

$$E_n = E_n^{\text{el}}(R) + E_{\text{vib}}(R) + E_{\text{rot}}(R) = \text{const} \quad (2.29)$$

gegeben und ist konstant, d. h. unabhängig vom Kernabstand  $R$ . In der Spektroskopie werden anstelle der Energiewerte  $E_n$  häufig die Termwerte  $T_n = E_n/(h \cdot c)$  verwendet, die dann wegen  $E/hc = hv/hc = 1/\lambda$  in der Einheit  $[\text{cm}^{-1}]$  angegeben werden.

Zu jedem elektronischen Zustand  $E_n^{\text{el}}$  gehört eine Reihe von Schwingungszuständen, die durch die Schwingungsquantenzahl  $v$  charakterisiert werden, und zu jedem Schwingungszustand gibt es eine im Allgemeinen große Zahl von Rotationszuständen, gekennzeichnet durch die Rotationsquantenzahl  $J$  (siehe Abb. 2.4 und Kap. 3).



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung von zwei elektronischen Zuständen mit ihren Gleichgewichts-Kernabständen, ihrer Schwingungs-Rotationsstruktur, Dissoziationsenergie und elektronischer Energie.

Zwischen zwei Zuständen  $E_{n,v_i,J_j}(E_n^{\text{el}}, E_{\text{vib}}, E_{\text{rot}})$  und  $E_{m,v_k,J_l}(E_m^{\text{el}}, E_{\text{vib}}, E_{\text{rot}})$  könnte im Prinzip ein Übergang  $(n, v_i, J_j) \leftrightarrow (m, v_k, J_l)$  erfolgen durch Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\nu_{nm} = (E_m - E_n)/h$  [ $\text{s}^{-1}$ ] bzw. der Wellenzahl  $1/\lambda_{nm} = T_m - T_n$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Ob ein solcher Übergang wirklich auftritt, hängt von mehreren Faktoren ab, z. B. von den Wellenfunktionen und von den Besetzungsdichten beider Zustände. Dieser Problemkreis molekularer Absorptions- bzw. Emissionsübergänge wird in Kap. 4 ausführlich behandelt.

In Abb. 1.2 wurden solche möglichen Übergänge zwischen zwei Molekülzuständen schematisch illustriert: Findet ein Übergang zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus des gleichen Schwingungszustandes statt, so spricht man von *reinen Rotationsspektren*. Die Wellenlänge der entsprechenden Absorptionslinien liegt im *Mikrowellengebiet*. Für Übergänge  $(n, v_i, J_j) \leftrightarrow (n, v_k, J_l)$  zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus desselben elektronischen Zustandes erhält man ein *Infrarotspektrum*, wobei man die Gesamtheit aller Rotationslinien eines Schwingungsüberganges  $v_i \leftrightarrow v_k$  als *Schwingungsbande* bezeichnet. Bei so genannten „elektronischen Übergängen“ zwischen Schwingungs-Rotations-Niveaus in verschiedenen elektronischen Zuständen können sich die Spektren vom nahen Infrarot bis zum Vakuum-UV-Gebiet erstrecken. Man beobachtet im Allgemeinen viele Schwingungsbanden  $(n, v_i \leftrightarrow m, v_k)$ , die für jeden elektronischen Übergang  $n \leftrightarrow m$  ein „Bandensystem“ bilden.



solche Hyperfläche nicht mehr graphisch darstellen kann, wählt man z. B. Schnitte durch diese Flächen, für die zwei der drei Variablen konstant gehalten und die andere als Parameter behandelt werden. Ein solcher Schnitt ergibt deshalb wie beim zweiatomigen Molekül wieder eine Potentialkurve, die nur von einer Variablen abhängt (Abb. 2.5). Eine andere Möglichkeit ist die Darstellung der Fläche in Form von Höhenlinien, bei der nur eine der drei Variablen festgehalten wird und Äquipotentiallinien für  $E_n^{\text{el}}(R_1, R_2)$  aufgetragen werden, z. B. als Funktion der beiden Bindungsabstände. In Abb. 2.6 ist für das  $\text{Li}_3$ -Molekül eine Darstellung gewählt, bei der als Achsen die  $x$ - bzw.  $y$ -Koordinate der Auslenkung der drei Kerne aus der gleichseitigen Dreiecksgeometrie angegeben ist.

Da ein mehratomiges Molekül mehr Freiheitsgrade hat, gibt es mehr Möglichkeiten für Schwingung und Rotation als beim zweiatomigen Molekül. Die Vielfalt möglicher Schwingungs-Rotations-Niveaus ist deshalb viel größer und die Spektren sind entsprechend komplizierter (siehe Kap. 6–8).

Im nächsten Abschnitt wollen wir uns zuerst einmal mit der Klassifizierung elektronischer Zustände befassen, bevor dann ihre Berechnung diskutiert wird. Als Beispiele dienen überwiegend zweiatomige Moleküle, weil bei ihnen die Verfahren am einfachsten überschaubar sind. Am Ende des Kapitels und in Kapitel 7 werden jedoch auch einige Berechnungsbeispiele für mehratomige Moleküle angegeben.

## 2.4 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Viele Begriffe und Gesetzmäßigkeiten molekularer elektronischer Zustände können mit Hilfe einfacher Modelle am Beispiel *zweiatomiger* Moleküle erklärt werden. Dazu gehören das Vektormodell für die Kopplung molekularer Drehimpulse, sowie die Symmetrieeigenschaften molekularer Zustände. Als besonders fruchtbar hat sich das Modell der *Molekülorbitale* erwiesen, das die Behandlung von Molekülen mit mehreren Elektronen zurückführt auf Einelektronen-Zustände.

Wir wollen uns in diesem Kapitel zuerst mit dem einfachsten Molekül, dem  $\text{H}_2^+$ -Ion befassen, das aus 2 Protonen und 1 Elektron besteht. Dies ist das einzige System, das im Rahmen der BO-Näherung, d. h. als starres Kerngerüst *exakt* berechenbar ist. An diesem einfachen System können die charakteristischen Größen und Quantenzahlen der elektronischen Zustände aller *Einelektronen-Systeme* studiert und definiert werden (Abschn. 2.4.2). Einelektronen-Systeme sind im strengen Sinne Moleküle mit nur einem Elektron, wie z. B. das Molekülion  $\text{H}_2^+$ . Man bezeichnet aber auch oft Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen und nur einem Elektron in dem höchsten sonst unbesetzten Energiezustand als Einelektronensysteme im weiteren Sinne. Dieses „Leuchtelektron“ bestimmt viele wichtige Moleküleigenschaften. Beispiele für solche Systeme sind die Ionen  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Na}_2^+$  oder die Radikale CH und OH.

Ausgehend von den Quantenzahlen, Drehimpulsen und Symmetrien der *Einelektronen-Systeme* lassen sich dann diese Größen und ihre Definitionen auf Moleküle

mit mehreren Elektronen erweitern. Dies geschieht im Abschn. 2.4.3, wo auch die Nomenklatur der Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle vorgestellt wird.

Im letzten Abschnitt schließlich wollen wir uns mit den beiden asymptotischen Grenzfällen elektronischer molekularer Zustände für  $R \rightarrow \infty$  (getrennte Atome) und  $R \rightarrow 0$  (vereinigtes Atom) befassen und etwas über die Korrelation zwischen den molekularen Zuständen und den entsprechenden atomaren Zuständen erfahren.

Im Kap. 2 wird ein *nichtrotierendes*, starres Kerngerüst vorausgesetzt, sodass die BO-Beschreibung exakt gilt. Man kann dann jedem elektronischen Zustand eine „Potentialkurve“  $E_n(R)$  zuordnen, die dem Mittelwert (gemittelt über alle Elektronenkoordinaten) der gesamten potentiellen Energie von Elektronen + Kernen plus der gemittelten kinetischen Energie aller Elektronen entspricht (siehe Abschn. 2.1).

### 2.4.1 Exakte Behandlung des starren $\text{H}_2^+$ -Moleküls

Die einfachsten Moleküle, die man sich denken kann, bestehen aus zwei Kernen A und B mit den Ladungen  $Z_1e$  und  $Z_2e$  und einem Elektron, also z. B.  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{HeH}^{++}$ ,  $\text{LiH}^{+++}$  usw. Es zeigt sich, dass nur für  $Z_1 = Z_2 = 1$  ein stabiles Molekülion mit nur einem Elektron existiert, nämlich das Wasserstoff-Molekül-Ion  $\text{H}_2^+$  bzw. seine Isotopomere  $\text{HD}^+$  und  $\text{D}_2^+$ . Bei festgehaltenem Kernen, d. h. wenn Schwingung und Rotation nicht berücksichtigt werden, haben wir das Modell eines Elektrons in einem Zweizentren-Potential, dessen Schrödingergleichung in elliptischen Koordinaten separierbar und damit exakt lösbar ist.

Wir legen die  $z$ -Richtung in die Kernverbindungsachse und führen elliptische Koordinaten ein (Abb. 2.7):

$$\varphi = \arctan(y/x), \quad \mu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}. \quad (2.30)$$

Die Flächen  $\varphi = \text{const}$  sind alle Ebenen, die die Molekülachse enthalten;  $\mu = \text{const}$  sind konfokale Rotationsellipsoide mit den Atomkernen als Brennpunkte;  $\nu = \text{const}$  sind entsprechende zweischalige Hyperboloide,  $\mu = 1$  beschreibt die  $z$ -Achse zwischen den Kernen,  $\nu = 0$  die Mittelebene zwischen den Kernen (Abb. 2.8).

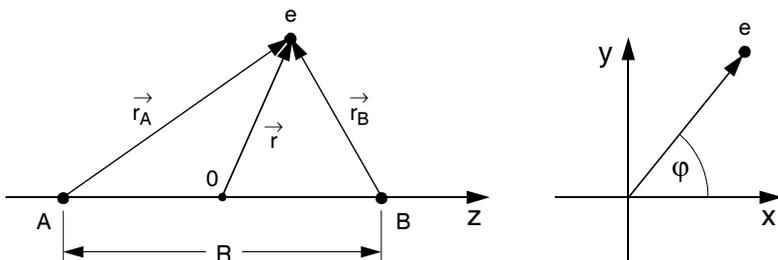
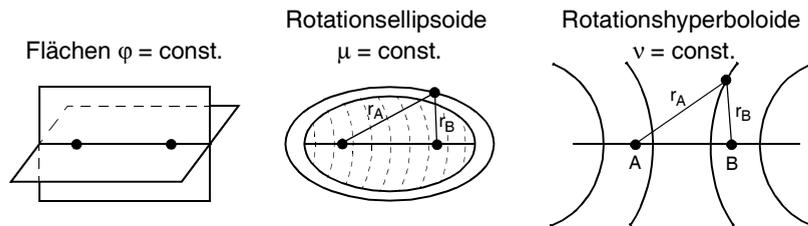


Abb. 2.7: Elliptische Koordinaten des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions.



**Abb. 2.8:** Die Flächen  $\varphi = \text{const}$ ,  $\mu = \text{const}$  und  $\nu = \text{const}$ .

Gehen wir mit dem Separationsansatz

$$\phi^{\text{el}} = \psi = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \phi(\varphi) \quad (2.31)$$

in die elektronische Schrödingergleichung (2.15a) ein, die für  $\text{H}_2^+$  lautet:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \right] \psi = E\psi, \quad (2.32)$$

wobei die Lösungsfunktion  $\psi$  den Funktionen  $\phi^{\text{el}}(\mathbf{r}, R)$  in (2.13a) entspricht, so erhält man, völlig analog zum Vorgehen bei der Lösung der Schrödingergleichung des H-Atoms, die drei Gleichungen

$$\frac{1}{\phi} \frac{d^2\phi}{d\varphi^2} + \alpha = 0, \quad (2.33a)$$

$$\frac{1}{M} \frac{d}{d\mu} (\mu^2 - 1) \frac{dM}{d\mu} - \frac{\alpha}{\mu^2 - 1} + \frac{mR^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2\mu}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{E}{2} \mu^2 \right) = \beta, \quad (2.33b)$$

$$\frac{1}{N} \frac{d}{d\nu} (1 - \nu^2) \frac{dN}{d\nu} - \frac{\alpha}{1 - \nu^2} - \frac{mR^2}{2\hbar^2} E\nu^2 = -\beta, \quad (2.33c)$$

wobei die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  die Separationskonstanten sind.

Die Lösungen dieser drei Gleichungen sind die Funktionen  $M(\mu)$ ,  $N(\nu)$ , und  $\phi(\varphi)$  die nicht nur von den Separationsparametern  $\alpha$  und  $\beta$  abhängen, sondern auch von den Randbedingungen ( $\psi$  muss im gesamten Raum normierbar, stetig und eindeutig sein).

Die Lösungen von (2.33a) sind:

$$\phi = c_1 e^{i\varphi\sqrt{\alpha}} + c_2 e^{-i\varphi\sqrt{\alpha}}. \quad (2.34a)$$

Da wegen der Eindeutigkeit von  $\phi$  gelten muss  $\phi(\varphi + 2\pi \cdot n) = \phi(\varphi)$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ , folgt:  $e^{\pm 2\pi i \sqrt{\alpha}} = 1 \Rightarrow \sqrt{\alpha} = \lambda$  ganzzahlig, d. h.  $\lambda$  muss ganzzahlig sein und wir erhalten als Lösungen von (2.33a)

$$\phi = c_1 e^{i\lambda\varphi} + c_2 e^{-i\lambda\varphi}. \quad (2.34b)$$

Um die physikalische Bedeutung von  $\lambda$  zu erkennen, betrachten wir den Drehimpuls  $\ell$  des Elektrons. Da das elektrische Feld der beiden Kerne, in dem das Elektron sich bewegt, kein Zentralkraftfeld ist, bleibt  $\ell$  nicht zeitlich konstant. Jedoch sind bei festem Kernabstand  $R$  sowohl der Betrag  $|\ell|$  als auch die Projektion  $\ell_z$  auf die Kernverbindungsachse zeitlich konstant und haben daher wohldefinierte quantisierte Werte. Der Betrag  $|\ell|$  von  $\ell$  ändert sich jedoch im allgemeinen mit dem Kernabstand  $R$ . Er muß beim Übergang  $R \rightarrow 0$  in den Drehimpuls des vereinigten Atoms übergehen.

Die Komponente des Drehimpulses des Elektrons in Richtung der Molekülachse ist:

$$\ell_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z = xp_y - yp_x \quad (2.35a)$$

mit dem Erwartungswert

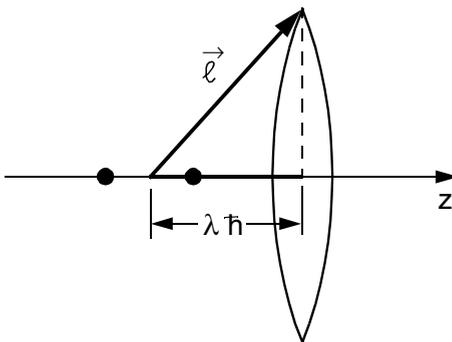
$$\begin{aligned} \langle \ell_z \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \, d\tau = \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi \, d\tau \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} \, d\varphi, \end{aligned} \quad (2.35b)$$

weil  $M$  und  $N$  nicht von  $\varphi$  abhängen und für sich normiert sind. Setzen wir für  $\phi$  die Lösungen (2.34b) ein, so erhalten wir:

$$\langle \ell_z \rangle = \pm \lambda \cdot \hbar. \quad (2.36)$$

Der Betrag der Quantenzahl  $\lambda$  gibt also die Projektion des Elektronen-Bahndrehimpulses auf die Molekülachse an in Einheiten von  $\hbar$  (Abb. 2.9).

Setzen wir  $\alpha = \lambda^2$  in die beiden Gleichungen (2.33b, c) ein, so enthält jede Gleichung zwei Parameter  $\lambda^2$  und  $\beta$ . Die Lösung dieser Gleichungen ist möglich durch Reihenentwicklungen der Funktionen  $M$  und  $N$  [2.11]. Es zeigt sich, dass bei Erfüllung der Randbedingungen für die Wellenfunktionen zu jedem Wert von  $\lambda^2$  eine diskrete



**Abb. 2.9:** Präzedierender Bahndrehimpuls  $\ell$  des Elektrons im zylindersymmetrischen elektrischen Feld eines zweiatomigen Moleküls.

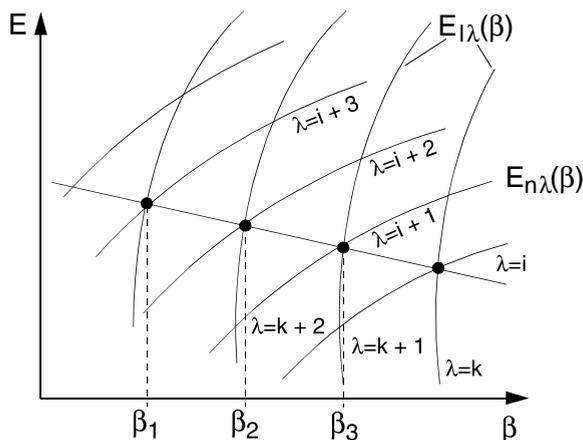


Abb. 2.10: Energiekurven  $E_{\ell\lambda}(\beta)$  und  $E_{n\lambda}(\beta)$ .

unendliche Folge von Kurvenscharen der Energieeigenwerte  $E_{n\lambda}(\beta)$  möglich ist, die zu physikalisch sinnvollen Lösungen von (2.33b) führen. Entsprechend gibt es für die Lösungen (2.33c) im Allgemeinen andere Energiewerte  $E_{\ell\lambda}(\beta)$ , ( $\ell = 1, 2, 3, \dots$ ). Dies ist schematisch in Abb. 2.10 dargestellt.

Da die Lösungen  $E$  beide Gleichungen gleichzeitig erfüllen müssen, kommen insgesamt nur solche Werte des Parameters  $\beta$  in Frage, für die  $E_{n,\lambda}(\beta) = E_{\ell,\lambda}(\beta)$  gilt. Dies sind die Schnittpunkte der beiden Kurvenscharen  $E_{n,\lambda}(\beta)$  und  $E_{\ell,\lambda}(\beta)$  in Abb. 2.10. Die zulässigen Energiewerte  $E_{n,\lambda}$  hängen daher von den drei Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$  und  $\lambda$  ab und bilden eine diskrete Folge für  $E < 0$ .

#### Man beachte:

- In den Gleichungen (2.33b, c), die die Energie  $E$  enthalten, kommt nicht  $\lambda$ , sondern nur  $\lambda^2$  vor. Das heißt, die Energie hängt *nicht* vom Vorzeichen von  $\lambda$  ab. Die beiden Funktionen  $\exp(\pm i\lambda\varphi)$  sind im nichtrotierenden Molekül energetisch entartet.
- Die Eigenfunktionen  $\psi$  werden durch die drei Quantenzahlen ( $n$ ,  $\ell$ ,  $\lambda$ ) gekennzeichnet. Man kann ihnen eine anschauliche Bedeutung geben: Die Fläche  $\psi(x, y, z) = 0$  gibt eine Fläche im Raum an, auf der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron verschwindet. Diese so genannte „Knotenfläche“ trennt die Gebiete, in denen  $\psi > 0$  von denen, wo  $\psi < 0$ . Da  $\psi = M(\mu)N(\nu)\phi(\varphi)$ , kann  $\psi$  nur dort null sein, wo mindestens einer der Faktoren  $M$ ,  $N$  oder  $\phi$  null wird. Weil jede dieser Funktionen nur von einer Koordinate abhängt, werden diese Funktionen null für gewisse Werte von  $\mu$ ,  $\nu$  und  $\varphi$ . Die Knotenflächen  $\mu = 0$  sind Rotationsellipsoide, die Flächen  $\nu = 0$  Hyperboloide und die Flächen  $\varphi = 0$  Ebenen durch die  $z$ -Achse (Abb. 2.8).

- Obwohl im axialsymmetrischen Potential des Moleküls der Drehimpuls des Elektrons nicht mehr definiert ist (d. h.  $\ell$  ist keine gute Quantenzahl), hat es sich eingebürgert, Molekülzustände durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$ , und  $\lambda$  zu charakterisieren. Dabei wird für  $\ell$  der Betrag der Vektorsumme der Drehimpulse in den elektronischen Zuständen der getrennten Atome bei  $R = \infty$  angenommen, aus denen der Molekülzustand gebildet wurde. Solange die Spin-Bahnkopplung nicht zu stark ist, führt diese Annahme auch zu richtigen Ergebnissen. In einer quantenmechanischen Rechnung zeigt sich jedoch, dass das axial-symmetrische Feld Zustände mit dem Drehimpuls  $\ell$  und Zustände mit  $\ell \pm 1$  mischt, sodass  $\ell$  keine gute Quantenzahl darstellt. Deshalb wird ein Molekülzustand besser durch den Satz guter Quantenzahlen ( $n, \lambda, \sigma, \omega$ ) bei Eielektronensystemen und  $n, \Lambda, \Sigma, \Omega$  bei Mehrelektronensystemen beschrieben (siehe Abschn. 2.4.2)
- Wie man aus (2.34b) sieht, gibt der Betrag der Quantenzahl  $\lambda$  die Zahl der  $\phi$ -Knotenflächen an. Man kann zeigen, dass die Quantenzahl  $\ell$  die Summe aus  $\phi$ -Knoten und  $\nu$ -Knoten angibt und als Hauptquantenzahl  $n$  die um 1 vermehrte Summe aller  $\mu$ -,  $\nu$ - und  $\phi$ -Knoten definiert werden kann [2.11]. Man erhält dadurch, ähnlich wie beim Atom, die Beziehung

$$\boxed{\lambda \leq \ell \leq n - 1} . \quad (2.37)$$

- Zu jedem Satz von Quantenzahlen ( $n, \ell, \lambda$ ) gibt es eine räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Elektron, die durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion

$$W_{n,\ell,\lambda} = \psi_{n,\ell,\lambda}^* \psi_{n,\ell,\lambda} = |\psi_{n,\ell,\lambda}|^2 \quad (2.38)$$

gegeben ist.

In Abb. 2.11 sind die Knotenflächen einiger Eigenfunktionen illustriert, um die oben erwähnten "Knotenregeln" für die  $\mu$ -,  $\nu$ -, und  $\phi$ -Knoten zu verdeutlichen. (siehe Abb. 2.11 und Tabelle 2.1). In Analogie zu den Bezeichnungen des Elektrons im

**Tabelle 2.1:** Quantenzahlen und Termbezeichnung eines Elektrons im Molekül mit Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  und Projektionsquantenzahl  $\lambda = |m_\ell|$ .

Quantenzahlen			Term-
$n$	$\ell$	$\lambda$	bezeichnung
1	0	0	1 $s\sigma$
2	0	0	2 $s\sigma$
2	1	0	2 $p\sigma$
2	1	1	2 $p\pi$
3	2	0	3 $d\sigma$
3	2	2	3 $d\delta$

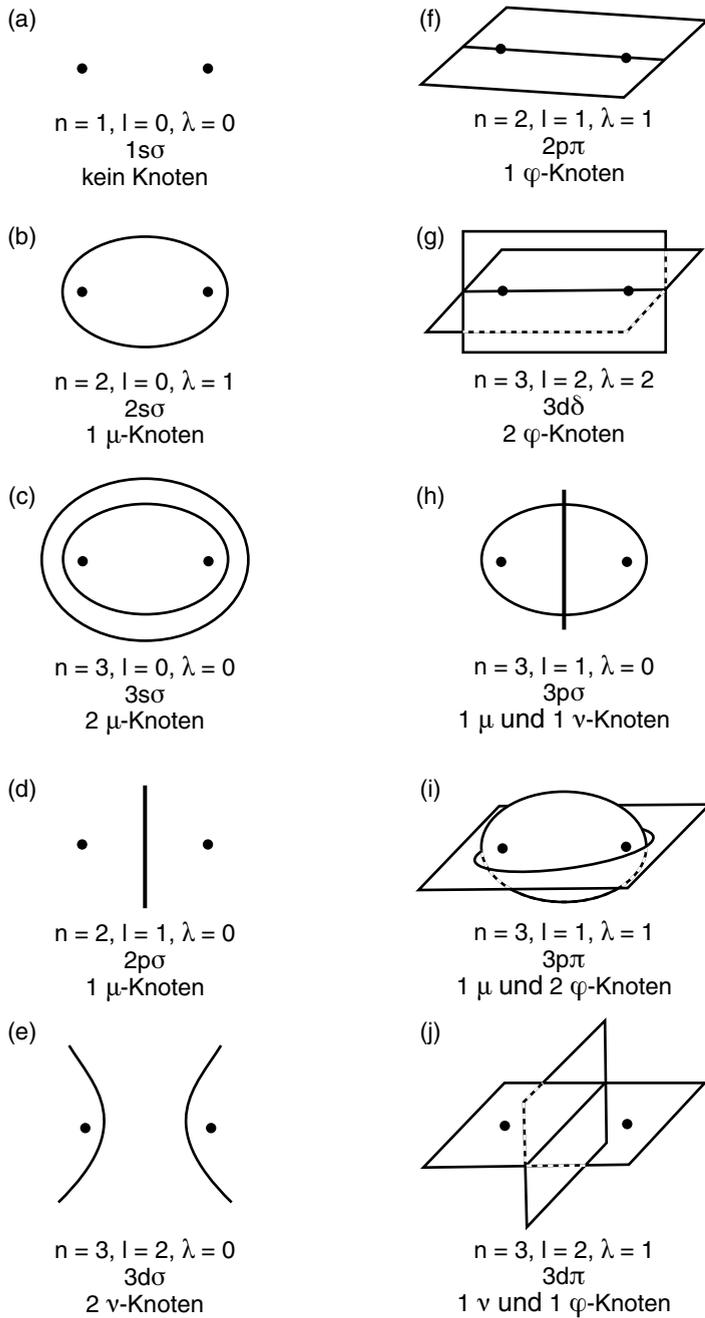


Abb. 2.11: Knotenflächen einiger Wellenfunktionen  $\Phi(n, \ell, \lambda)$ .