

Table of Contents

[Cover](#)

[Titelblatt](#)

[Urheberrechte](#)

[Vorwort](#)

[Einleitung](#)

[1 Übergang von der klassischen Physik zur Quantenmechanik](#)

[1.1 Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle](#)

[1.2 Strahlung des Schwarzen Körpers](#)

[1.3 Der photoelektrische Effekt](#)

[1.4 Absorptions- und Emissionsspektren von Wasserstoffatomen](#)

[1.5 Molekülspektroskopie](#)

[1.6 Zusammenfassung](#)

[Aufgaben](#)

[Literatur](#)

[2 Grundlagen der Quantenmechanik](#)

[2.1 Postulate der Quantenmechanik](#)

[2.2 Die potenzielle Energie und Potenzialfunktionen](#)

[2.3 Demonstration der quantenmechanischen Prinzipien für ein einfaches, eindimensionales Ein-Elektronen-Modellsystem: Das Teilchen im Kasten](#)

[2.4 Das Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten, das ungebundene Teilchen und das Teilchen in einem Kasten mit endlichen Energiebarrieren](#)

2.5 Reale Teilchen im Kasten: Konjugierte Polyene, Quantenpunkte und Quantenkaskadenlaser

Aufgaben

Literatur

3 Störung stationärer Zustände durch elektromagnetische Strahlung

3.1 Zeitabhängige Störungstheorie stationärer Zustände durch elektromagnetische Strahlung

3.2 Dipolerlaubte Absorptions- und Emissionsübergänge und Auswahlregeln für das Teilchen im Kasten

3.3 Einstein-Koeffizienten für die Absorption und Emission von Licht

3.4 Laser

Aufgaben

Literatur

4 Der harmonische Oszillator, ein Modellsystem für die Schwingungen von zweiatomigen Molekülen

4.1 Klassische Beschreibung eines schwingenden zweiatomigen Modellsystems

4.2 Die Schrödinger-Gleichung, Energieeigenwerte und Wellenfunktionen für den harmonischen Oszillator

4.3 Übergangsmoment und Auswahlregeln für Absorption für den harmonischen Oszillator

4.4 Der anharmonische Oszillator

4.5 Schwingungsspektren von zweiatomigen Molekülen

4.6 Zusammenfassung

Aufgaben

Literatur

5 Infrarot und Raman-Schwingungsspektroskopie mehratomiger Moleküle

5.1 Schwingungsenergie mehratomiger Moleküle: Normalkoordinaten und normale Schwingungsmoden

5.2 Quantenmechanische Beschreibung molekularer Schwingungen in mehratomigen Molekülen

5.3 Infrarotabsorptionsspektroskopie

5.4 Raman-Spektroskopie

5.5 Auswahlregeln für IR- und Raman-Spektroskopie mehratomiger Moleküle

5.6 Beziehung zwischen Infrarot- und Raman-Spektren: Chloroform

5.7 Zusammenfassung: Molekulare Schwingungen in Wissenschaft und Technologie

Aufgaben

Literatur

6 Rotation von Molekülen und Rotationspektroskopie

6.1 Klassische Rotationsenergie von zwei- und mehratomigen Molekülen

6.2 Quantenmechanische Beschreibung des Drehimpulsoperators

6.3 Die Schrödinger-Gleichung für Rotation, Eigenfunktionen und Energieeigenwerte

6.4 Auswahlregeln für Rotationsübergänge

6.5 Rotationsabsorptionsspektren (Mikrowellenspektren)

6.6 Rotationsschwingungsübergänge

Aufgaben

Literatur

7 Atomstruktur: Das Wasserstoffatom

7.1 Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom

7.2 Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das

7.3 Dipolerlaubte Übergänge für das Wasserstoffatom

7.4 Diskussion der Ergebnisse für das Wasserstoffatom

7.5 Elektronenspin

7.6 Räumliche Quantisierung des Drehimpulses
Aufgaben

Literatur

8 Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

8.1 Allgemeine Bemerkungen

8.2 Rückblick auf Drehimpuls und Spindrehimpuls von Elektronen

8.3 Kernspin

8.4 Auswahlregeln, Übergangsenergien, Magnetisierung und Spinpopulationsanalyse

8.5 Chemische Verschiebung

8.6 Multispinsysteme

8.7 Puls-FT-NMR Spektroskopie

Aufgaben

Literatur

9 Atomstruktur: Mehr-Elektronen-Systeme

9.1 Der Zwei-Elektronen-Hamilton-Operator, die Abschirmung und die effektive Kernladung

9.2 Das Pauli-Prinzip

9.3 Das Aufbauprinzip

[9.4 Periodische Eigenschaften von Elementen](#)

[9.5 Atomenergieniveaus](#)

[9.6 Atomspektroskopie](#)

[9.7 Atomspektroskopie in der analytischen Chemie](#)

[Aufgaben](#)

[Literatur](#)

[10 Elektronische Energieniveaus und Spektroskopie mehratomiger Moleküle](#)

[10.1 Molekülorbitale und chemische Bindung im \$H_2^+\$ -Molekülion](#)

[10.2 Molekülorbitaltheorie für homonukleare zweiatomige Moleküle](#)

[10.3 Termsymbole und Auswahlregeln für homonukleare zweiatomige Moleküle](#)

[10.4 Elektronische Spektren von zweiatomigen Molekülen](#)

[10.5 Qualitative Beschreibung elektronischer Spektren mehratomiger Moleküle](#)

[10.6 Fluoreszenzspektroskopie](#)

[10.7 Optische Aktivität: elektronischer Zirkulardichroismus \(ECD\) und optische Rotation](#)

[Aufgaben](#)

[Literatur](#)

[11 Gruppentheorie und Symmetrie](#)

[11.1 Symmetrioperationen und Symmetriegruppen](#)

[11.2 Darstellung einer Gruppe](#)

[11.3 Symmetriedarstellungen molekularer Schwingungen](#)

[11.4 Symmetriebasierte Auswahlregeln für dipolzulässige Prozesse](#)

[11.5 Auswahlregeln für die Raman-Streuung](#)

[11.6 Charaktertafeln von gängigen Punktgruppen](#)

[Aufgaben](#)

[Literatur](#)

[Lösungen zu den Aufgaben](#)

[Anhang A: Konstanten und Umrechnungsfaktoren](#)

[Anhang B: Näherungsmethoden: Variations- und Störungstheorie](#)

[B.1 Allgemeine Bemerkungen](#)

[B.2 Variationsmethode](#)

[B.3 Zeitunabhängige Störungstheorie für nicht entartete Systeme](#)

[B.4 Detailliertes Beispiel für eine zeitunabhängige Störung: das Teilchen im Kasten mit geneigter Potenzialfunktion](#)

[B.5 Zeitabhängige Störung molekularer Systeme durch elektromagnetische Strahlung](#)

[Literatur](#)

[Anhang C: Nicht lineare spektroskopische Methoden](#)

[C.1 Allgemeine Formulierung nicht linearer Effekte](#)

[C.2 Nicht kohärente, nicht lineare Effekte: Hyper-Raman-Spektroskopie](#)

[C.3 Kohärente nicht lineare Effekte](#)

[C.4 Nachbemerkung](#)

[Literatur](#)

[Anhang D: Fourier-Transformationsmethodik](#)

[D.1 Einführung in die Fourier-Transformationspektroskopie](#)

[D.2 Datendarstellung in verschiedenen Domänen](#)

[D.3 Fourier-Serie](#)

[D.4 Fourier-Transformation](#)

[D.5 Diskrete und schnelle Fourier-Transformationsalgorithmen](#)

[D.6 FT-Implementierung in EXCEL oder MATLAB](#)

[Literatur](#)

[Anhang E: Beschreibung der Spinwellenfunktionen durch Pauli-Spinmatrizen](#)

[E.1 Die Formulierung der Spin-Eigenfunktionen \$\alpha\$ und \$\beta\$ als Vektoren](#)

[E.2 Form der Pauli-Spinmatrizen](#)

[E.3 Eigenwerte der Spinmatrizen](#)

[Literatur](#)

[Stichwortverzeichnis](#)

[Endbenutzer-Lizenzvereinbarung](#)

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

[Tab. 1.1 Photonenenergien und spektroskopische Bereiche^{a\)}](#)

Kapitel 5

[Tab. 5.1 Schwingungsmoden und Zuordnungen für Chloroform, \$\text{HCCl}_3\$](#)

Kapitel 8

[Tab. 8.1 Kern-g-Faktoren, magnetogyrische Verhältnisse und Spinmomente für Spin-...](#)

Kapitel 9

[Tab. 9.1 Symbole von Zuständen für verschiedene l und L-Werte.](#)

[Tab. 9.2 Übergänge, Energien, Termsymbole und Wellenlängen der markanten Li-Atom...](#)

Kapitel 10

[Tab. 10.1 Symbole von Zuständen für verschiedene Werte von L und \$\Lambda\$.](#)

Illustrationsverzeichnis

Kapitel 1

[Abb. 1.1 Beschreibung der Ausbreitung einer linear polarisierten elektromagnetis...](#)

[Abb. 1.2 \(a\) Intensität I der Strahlung von einem Schwarzen Körper in Abhängigke...](#)

[Abb. 1.3 Teil des Emissionsspektrums des Wasserstoffatoms im sichtbaren Spektral...](#)

[Abb. 1.4 Energieniveaudiagramm des Wasserstoffatoms. Übergänge zwischen Energien...](#)

Kapitel 2

[Abb. 2.1 Potenzielle Energiefunktionen für \(a\) Molekülschwingungen und \(b\) für e...](#)

[Abb. 2.2 \(a\) Wellenfunktionen für das Teilchen im Kasten für \$n = 1, 2, 3, 4\$ und \$5, \dots\$](#)

[Abb. 2.3 \(a\) Die TiK-Wellenfunktionen aus Abb. 2.2 als stehende Wellen. \(b\) Vera...](#)

[Abb. 2.4 Wellenfunktionen für ein TiK in einem zweidimensionalen Kasten \(a\) \$n_x = \dots\$](#)

[Abb. 2.5 Teilchen im Kasten mit \(a\) unendlich hohen und \(b\) endlich hohen Energi...](#)

[Abb. 2.6 \(a\) Struktur von 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien, das als Modell für Teilc...](#)

[Abb. 2.7 Absorptionsspektren von Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Größe der...](#)

[Abb. 2.8 \(a\) Ein einzelner Energietopf mit endlicher Barrierenhöhe und einem abf...](#)

Kapitel 3

[Abb. 3.1 Diagramm eines Systems mit zwei Energieniveaus zur Diskussion zeitabhän...](#)

[Abb. 3.2 Wellenfunktionen für den Grundzustand \(Kurve a\) und den ersten angeregt...](#)

[Abb. 3.3 \(a\) Schematisches Energieniveaudiagramm eines Systems mit drei Niveaus ...](#)

[Abb. 3.4 Schema eines Gaslasers. Die Resonatorstruktur besteht aus zwei Spiegeln...](#)

Kapitel 4

[Abb. 4.1 Definition eines zweiatomigen harmonischen Oszillators mit Massen \$m_1\$ un...](#)

[Abb. 4.2 \(a\) Quadratische Potenzialfunktion \$V = \(1/2\)kx^2\$ für ein zweiatomiges Mo...](#)

[Abb. 4.3 Schema der erlaubten \(durchgezogene Pfeile\) und verbotenen \(gestrichelt...](#)

[Abb. 4.4 Grafische Darstellung der Orthogonalität von Schwingungswellenfunktione...](#)

[Abb. 4.5 Potenzialfunktion für ein zweiatomiges Molekül mit einer Dissoziationse...](#)

[Abb. 4.6 Vergleich der Energieniveaus für den harmonischen und anharmonischen Os...](#)

[Abb. 4.7 Raman-Spektrum von Br₂ mit Obertönen und heißen Banden \(hot bands\) \(Lit...](#)

Kapitel 5

[Abb. 5.1 Atomare kartesische Verschiebungskomponenten \$q_i\$ für die drei Normal mo...](#)

[Abb. 5.2 Energieleiterdiagramm für die Schwingungsmoden des Wassermoleküls inne...](#)

[Abb. 5.3 \(a\) Beobachtetes Infrarotabsorptionsspektrum von Wasser. \(b\) Zuordnung...](#)

[Abb. 5.4 Darstellung der Atomverschiebungsvektoren \$q_i\$ für die vier Normalmoden ...](#)

[Abb. 5.5 Auftragung der Intensität in beliebigen Einheiten gegen die Wellenzahl...](#)

[Abb. 5.6 \(a\) Dispersion des Brechungsindex \(b\) innerhalb einer Absorptionsbande ...](#)

[Abb. 5.7 \(a\) Energieniveaudiagramm für Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuprozess...](#)

[Abb. 5.8 \(a\) Raman-Spektrum von Chloroform als reine Flüssigkeit. \(b\) Erweiterte...](#)

[Abb. 5.9 Atomverschiebungsvektoren für \(a\) die symmetrische -CCl₃-Streckung und ...](#)

Kapitel 6

[Abb. 6.1 Definition der sphärischen Polarkoordinaten.](#)

[Abb. 6.2 Grafische Darstellung für die Bedingung \$\(\square\) = T\(\square + b2\Pi\)\$, wobei \$b\$ ein...](#)

[Abb. 6.3 \(a\) Energieniveaudiagramm für lineare Kreisel. \(b\) Schematisches Rotati...](#)

[Abb. 6.4 Berechnetes Rotationspektrum von \$^{35}\text{Cl-F}\$ bei Raumtemperatur, mit \$B = 0,...\$](#)

[Abb. 6.5 Position des Massenschwerpunkts \(center of mass, COM\) im \(a\) oblaten un...](#)

[Abb. 6.6 Energieniveaudiagramm für \(a\) oblate und \(b\) prolate Kreisel. Einzelhei...](#)

[Abb. 6.7 \(a\) Beobachtete Rotationsschwingungsbandenhülle - im Infrarotabsorption...](#)

[Abb. 6.8 \(a\) Diagramm der Rotationsschwingungsenergieniveaus für einen harmonisc...](#)

[Abb. 6.9 Simulierte Rotationsschwingungsprofile für \(a\) den Verformungsmodus und...](#)

Kapitel 7

[Abb. 7.1 \(a\) Radialer Teil der Wasserstoffwellenfunktionen in Einheiten von \$r/a_0...\$](#)

[Abb. 7.2 Darstellung der ersten Kugelflächenfunktionen. Man beachte, dass die Fu...](#)

[Abb. 7.3 Eigenwerte und Entartungen der Orbitalenergien für das Wasserstoffatom.](#)

[Abb. 7.4 Radialer Teil der Wellenfunktionen \(gestrichelte Linien\) und radiale Ve...](#)

[Abb. 7.5 Energieniveaudiagramm und zulässige elektronische Übergänge für das Was...](#)

[Abb. 7.6 \(a\) Energieniveaudiagramm der Wasserstoffatomorbitale in Gegenwart eine...](#)

[Abb. 7.7 Raum- oder Orientierungsquantelung des Drehimpulses für \(a\) \$l = 1\$ und \(...\)](#)

Kapitel 8

[Abb. 8.1 \(a\) Definition des Drehimpulses durch den Radius \$r\$ und des linearen Imp...](#)

[Abb. 8.2 Energie der \$\alpha\$ - und \$\beta\$ -Kernspinzustände von Protonen als Funktion des ex...](#)

[Abb. 8.3 \(a\) Energieniveaudiagramm für zwei nicht wechselwirkende Spins mit den ...](#)

[Abb. 8.4 Spektralmuster für zwei wechselwirkende Spins bei \(a\) niedrigerem und \(...](#)

[Abb. 8.5 Spin-Spin-Kopplungsmuster für \$J_{AXX}\$ - und \$J_{AXXX}\$ -Spin-Systeme; Details hierz...](#)

[Abb. 8.6 Neuorientierung des Magnetisierungsvektors nach einem \$90^\circ\$ -Impuls \(a\) in...](#)

[Abb. 8.7 \(a\) Simulierter Induktionszerfall und \(b\) Fourier-transformiertes Signa...](#)

Kapitel 9

[Abb. 9.1 Energieniveaudiagramm von Mehr-Elektronen-Atomen, das das Aufbauprinzip...](#)

[Abb. 9.2 \(a\) Ionisierungsenergien und \(b\) Atomradien für die Hauptgruppenelement...](#)

[Abb. 9.3 Vektoradditionsschemata für \(a\) den gesamten Bahndrehimpuls und \(b\) den...](#)

[Abb. 9.4 Vereinfachtes Energieniveaudiagramm des Li-Atoms und der in Tab. 9.1 an...](#)

Kapitel 10

[Abb. 10.1 \(a\) Überlappung der beiden \$1s\$ -Orbitale der Kerne a und b. Das Volumen,...](#)

[Abb. 10.2 Wellenfunktionen für das \(a\) bindende- und \(b\) antibindende Molekülorb...](#)

[Abb. 10.3 \(a\) Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale, die aus der Überlappung...](#)

[Abb. 10.4 Elektronen- und Spinpopulationen in den beiden \$\pi 2_p\$ -MO in den Konfigura...](#)

[Abb. 10.5 \(a\) Beobachteter und \(b\) simulierter vibronischer \$^3 2'_{LJ} \pi^3 Z_g\$ -Übergang ...](#)

[Abb. B10.1 Details siehe Text.](#)

[Abb. 10.6 Vibronischer Übergang zwischen dem Grundschwingungszustand des elektro...](#)

[Abb. 10.7 \(a\) Ungefähres MO-Energie niveaudiagramm und UV-Übergänge für ein Carb...](#)

[Abb. 10.8 \(a\) Diagramm des molekularen Orbitalenergieniveaus der am höchsten bes...](#)

[Abb. 10.9 \(a\) Energieniveaudiagramm \(Jablonski-Diagramm\) für die Fluoreszenz. \(b...](#)

[Abb. 10.10 Schematische Darstellung von \(a\) Fluoreszenz-, \(b\) Zwei-PhotonenFluor...](#)

[Abb. 10.11 \(a\) Links zirkular polarisiertes Licht \(oben\) und rechts zirkular pol...](#)

[Abb. 10.12 Beziehung zwischen ORD und CD. Man beachte, dass der differenzielle B...](#)

[Abb. 10.13 \(a\) CD \(oben\) und UV-Absorptionsspektren \(unten\) des asymmetrischen C...](#)

[Abb. 10.14 CD- \(oben\) und UV-Absorptionsspektren \(unten\) von \(a\) \$\alpha\$ -helikalen, \(...](#)

[Abb. 11.1 Beispiel einer Symmetrieoperation \(\$C_2\$ \). \(Quelle: \[2\]\).](#)

[Abb. 11.2 \(a\) Beispiel einer von drei \$\pi_v\$ - enthalten ist. \(b\) Beispiel ei...](#)

[Abb. 11.3 Definition eines am Koordinatenursprung befindlichen Inversionszentrum...](#)

[Abb. 11.4 Beschreibung einer falschen Rotation \(\$S_6\$ \) in Ethan \(Quelle: \[2\]\).](#)

[Abb. 11.5 Auswirkungen der Symmetrieoperationen \$E\$ und \$\pi_{yz}\$ auf ein kartes...](#)

[Abb.11.6 Transformation kartesischer Verschiebungsvektoren für die \$C_2\$ -Operation ...](#)

Anhang B

[Abb. B.1 Vergleich zwischen den \(a\) ungestörten und \(b\) gestörten Eigenwerten un...](#)

Anhang C

[Abb. C.1 Schematisches Energieniveaudiagramm für \(a\) entartete und \(b\) nicht ent...](#)

[Abb. C.2 \(a\) Phasenanpassungsdiagramm für die Frequenzverdopplung \(SHG\). \(b\) Pha...](#)

[Abb. C.3 \(a\) Schematisches Energieniveaudiagramm für den CARS-Prozess. \(b\) Phase...](#)

[Abb.C.4 Breitbandige Mikro-CARS-Spektren von Zellbestandteilen: \(A\) Nukleolus, \(...](#)

[Abb.C.5 Schematisches Diagramm für FSRS; Details sind im Text beschrieben \(Quell...](#)

Anhang D

[Abb. D.1 Darstellung von Daten in verschiedenen Domänen. \(a\) Intensität-Zeit Di...](#)

[Abb. D.2 \(a\) Intensitäts-Zeit-Diagramm und \(b\) Intensitäts-Frequenz-Diagramm ein...](#)

[Abb. D.3 Näherung einer Rechteckfunktion \(fette schwarze Linie\) durch eine skali...](#)

[Abb. D.4 Beispiele für FourierTransformationen. \(a\) Die FT einer Delta funktion ...](#)

[Abb. D.5 \(a\) Realteil einer Transformation eines Spektrums zurück in die Interfe...](#)

Quantenmechanische Grundlagen der Molekülspektroskopie

Max Diem

WILEY-VCH

Autor

Dr. Max Diem

Professor emeritus
Department of Chemistry
Northeastern University
Laboratory of Spectral Diagnosis
Boston, Massachusetts
USA

Cover

© iStock 1207644140 / in-future (art & technology) und 154926630 / virtualphoto (Blackboard)

Zusatzmaterial für Dozentinnen und Dozenten erhältlich unter www.wiley-vch.de/textbooks

Alle Bücher von WILEY-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

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.

© 2021 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form □ durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren □ reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN 978-3-527-34790-2

ePDF ISBN 978-3-527-82958-3

ePub ISBN 978-3-527-82959-0

Umschlaggestaltung Schulz Grafik-Design, Fußgönheim

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Druck und Bindung

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Vorwort

Als ich in den frühen 1970er-Jahren als Doktorand Vorlesungen über quantenmechanische Prinzipien und chemische Bindungen belegte, behandelte das Kursmaterial selten das faszinierende Zusammenspiel von Spektroskopie und Quantenmechanik. Lehrbücher dieser Tagewidmeten den Großteil des Raums den Ableitungen und mathematischen Prinzipien, der Diskussion des Wasserstoffatoms und der chemischen Bindung. Während ein Verständnis dieser Themen natürlich eine Notwendigkeit ist, betont dieses Buch einen anderen Ansatz zur Quantenmechanik, und zwar den aus der Sicht eines Spektroskopikers. In diesem Ansatz wird die Existenz stationärer Energiezustände – entweder elektronische, Schwingungs-, Rotations- oder Spinzustände – als grundlegendes Konzept angesehen, da Spektroskopie auf Übergängen zwischen diesen Zuständen basiert. Die Quantenmechanik liefert hierzu den theoretischen Rahmen für die beobachteten spektroskopischen Ergebnisse. Andererseits liefern spektroskopische Ergebnisse den Anstoß zur Verfeinerung von Theorien, die die Ergebnisse erklären. Die klassische Physik kann diesen Rahmen nicht bieten, da die Idee der stationären Energiezustände die Gesetze der klassischen Physik verletzt.

Der hier in diesem Buch verfolgte Ansatz besteht daher darin, frühzeitig in [Kap. 2](#) darzulegen, wie die Anwendung quantenmechanischer Prinzipien notwendigerweise zur Existenz stationärer Energiezustände führt. Dazu wird das Teilchen-im-Kasten-Modell verwendet. Das dritte Kapitel führt dann das Konzept der spektroskopischen Übergänge

zwischen diesen stationären Zuständen unter Verwendung der zeitabhängigen Störungstheorie vor.

Die folgenden Kapitel werden in der Reihenfolge der mathematischen Komplexität der Schrödinger-Gleichungen vorgestellt, und die Ergebnisse werden mit dem einfachsten Beispiel, dem Teilchen im Kasten, verglichen. Das nächste Thema ist daher der harmonische Oszillator, für den die Eigenfunktionen denen des Teilchens im Kasten ähneln. Übergänge können anhand der Diskussion in [Kap. 2](#) und [3](#) visualisiert werden. In den folgenden Kapiteln ([Kap. 5-10](#)) werden Schwingungs-, Rotations-, atomare und molekulare elektronische sowie Spinspektroskopie vorgestellt. Diese Diskussionen beginnen nach Möglichkeit mit einer klassischen Beschreibung, gefolgt von den quantenmechanischen Gleichungen für Wellenfunktionen und Eigenwerte und der Ableitung der Auswahlregeln. Diese Auswahlregeln bestimmen die Form und den Informationsgehalt der jeweiligen spektroskopischen Techniken. Obwohl Platzbeschränkungen eine eingehende Diskussion spektroskopischer Anwendungen auf komplexe molekulare Systeme verhindern, wurden alle Anstrengungen unternommen, den Formalismus auf molekulare Systeme, die größer als zweiatomige Moleküle sind, anzuwenden. Schließlich besteht unsere Umgebung, besonders die biologischen Systeme, aus Molekülen, die komplizierter als zweiatomige Moleküle sind.

In [Kap. 5](#) wird das Konzept des harmonischen Oszillators ([Kap. 4](#)) auf die Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) von mehratomigen Molekülen erweitert. In diesem Kapitel werden Konzepte wie Bandenformen, Lebensdauern und eine quantenmechanische Beschreibung der molekularen Polarisierbarkeit vorgestellt. In der Komplexität folgen die Differenzialgleichungen für ein rotierendes Molekül, die zur Rotationsspektroskopie führen ([Kap. 6](#)). Diese

Gleichungen stellen die quantenmechanische Beschreibung des Drehimpulses und die Energieniveaus einfacher und komplizierterer Moleküle vor. Die Ergebnisse der Rotations-Schrödinger-Gleichung werden auch verwendet, um den radialen Teil der Wasserstoffatom-Schrödinger-Gleichung zu lösen ([Kap. 7](#)). Die aus der Rotations-Schrödinger-Gleichung gelernten Prinzipien werden auch verwendet, um die Spineigenfunktionen und Eigenzustände einzuführen. Dieses Thema führt direkt zur Spinspektroskopie, wie z. B. die Kernspinresonanz (NMR), die in [Kap. 8](#) behandelt wird.

Als Nächstes wird die Struktur von Atomen und Ionen vorgestellt, die mehr als ein Elektron enthalten. Diese Diskussion beinhaltet eine Einführung in die Atomspektroskopie und in die Termsymbole elektronischer Zustände. Da das Hauptthema dieses Buches jedoch die molekulare Spektroskopie ist, dient dieses Kapitel nur als Einführung zu diesen Themen.

Kapitel 10 ist der elektronischen Spektroskopie von zwei- und mehratomigen Molekülen gewidmet. Wie in den vorherigen Kapiteln ist es auch hier erforderlich, die Zustände zu definieren, zwischen denen elektronische Übergänge auftreten. Dies führt zwangsläufig zur Diskussion der chemischen Bindung im Sinne der Molekülorbitaltheorie. Die chemische Bindung wird nur auf der Ebene diskutiert, auf der elektronische Spektren einfacher Moleküle erklärt werden können. Die Wechselwirkung zwischen Schwingungs- und elektronischen Wellenfunktionen zur Erzeugung vibronischer Zustände wird jedoch detaillierter vorgestellt, um Fluoreszenzphänomene sowie einige Raman-Effekte zu erklären, die auf Übergängen zwischen vibronischen Energieniveaus beruhen. Schließlich wird in [Kap. 11](#) die Gruppentheorie eingeführt, um die Symmetrieeigenschaften von Molekülen und den Einfluss der

Symmetrie auf die beobachteten spektralen Ergebnisse vorzustellen.

Der hier in diesem Buch verfolgte Ansatz wurde stark von einem hervorragenden Lehrbuch „Physikalische Chemie“ von Engel und Reid [1] beeinflusst, das als erforderlicher Text in Vorlesungen der physikalischen Chemie an der Northeastern University verwendet wird. Dieses Buch betont den unkonventionellen Ansatz der frühen Theoretiker, die für das Gebiet der Quantenmechanik, wie wir es kennen, verantwortlich sind. Durch dieses Buch habe ich ein grundlegendes Verständnis für den philosophischen Hintergrund der Quantenmechanik gewonnen. „Quantenmechanische Grundlagen der molekularen Spektroskopie“ folgt einem ähnlichen Ansatz; jedoch wird die Molekülspektroskopie stärker betont.

Obwohl das vorliegende Buch die Beziehung zwischen Spektroskopie und Quantenmechanik mehr betont als andere Bücher, möchte ich darauf hinweisen, dass es wichtig ist, einige Beweise und Ableitungen (die hier ausgelassen wurden) nachzuvollziehen, die in „echten“ Büchern über Quantenmechanik oder Quantenchemie beschrieben sind. Besonders zu empfehlen sind die ein- und zweibändigen Behandlungen von I. Levine [2, 3] sowie viele andere alte und neue Bücher [4, 5].

Die mathematischen Voraussetzungen für das Verständnis dieses Buches überschreiten nicht das Niveau, das nach einer typischen, zwei- oder dreisemestrigen Vorlesungsfolge „Mathematik für Chemiker“ erreicht wird. Weiterhin wurden Anstrengungen unternommen, Beispiele und Probleme zu liefern, die die mathematischen Schritte beleuchten. Obwohl einige Ableitungen vorgestellt werden, ist es das Ziel dieses Buchs, den Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und Spektroskopie im Blick zu

halten, und diesen nicht in der mathematischen Komplexität zu verlieren.

Max Diem

Boston, August 2019

Literatur

- 1** Engel, T. und Reid, P. (2010). *Physical Chemistry*, 2. Aufl. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall.
- 2** Levine, I. (1970). *Quantum Chemistry*, Bde. I und II. Boston: Allyn & Bacon.
- 3** Levine, I. (1983). *Quantum Chemistry*. Boston: Allyn & Bacon.
- 4** Kauzman, W. (1957). *Quantum Chemistry*. New York: Academic Press.
- 5** Eyring, H., Walter, J. und Kimball, G.E. (1967). *Quantum Chemistry*. New York: Wiley.

Einleitung

Dieses Buch „Quantenmechanische Grundlagen der Molekülspektroskopie“ basiert auf einer gleichnamigen Vorlesung für Doktoranden in Chemie am „Department of Chemistry and Chemical Biology“ der Northeastern University in Boston. Als ich 2005 an die Fakultät dieser Universität kam, überarbeitete ich den Lehrplan, um die philosophischen Grundlagen der Quantenmechanik hervorzuheben. Gleichzeitig wollte ich die Quantenmechanik der Molekülspektroskopie mehr betonen als die Atomstruktur, die chemische Bindung und das, was allgemein als „Quantenchemie“ bezeichnet wird.

Ich finde es nützlich, die Vorlesungen mit einem Zitat eines berühmten Forschers und Nobelpreisträgers (1995 für seine Arbeit zur Quantenelektrodynamik), des verstorbenen Professors Richard Feynman, zu beginnen, das – etwas aus dem Zusammenhang herausgenommen – wie folgt lautet [1]:

Ich glaube, ich kann mit Sicherheit sagen, dass niemand die Quantenmechanik versteht.

Diese eher entmutigende Aussage muss unter dem Gesichtspunkt gesehen werden, dass man beim Studium der Quantenmechanik erkennt, dass diese Theorie nicht auf Axiomen, sondern auf Postulaten basiert – eine in den Wissenschaften sehr ungewöhnliche Tatsache. Darüber hinaus werden deterministische Ergebnisse durch Wahrscheinlichkeiten ersetzt. Wenn ein Student mit diesen Problemen konfrontiert wird, stellt sich natürlich die Frage: „Warum soll ich mich mit der Quantenmechanik befassen, wenn ich sie doch nicht verstehen kann?“ oder noch schlimmer: „Ist die Quantenmechanik ein

Hirngespinnst verrückter Wissenschaftler?“ Die Antwort hier ist auch in einem Zitat von Feynman enthalten:

Es ist egal, wie schön eine Theorie ist [...], wenn sie nicht mit dem Experiment übereinstimmt, ist sie falsch.

Diese Aussage kann auch so formuliert werden, dass eine Theorie, die immer Antworten liefert, die mit dem Experiment übereinstimmen, höchstwahrscheinlich richtig ist. Obwohl niemand die Quantenmechanik in ihrer Gesamtheit verstehen mag, gibt sie Antworten, die – immer und immer wieder – mit Experimenten übereinstimmen, und tatsächlich einen Mechanismus zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse liefert.

Historisch gesehen gab es in den frühen Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts Versuchsergebnisse, die nicht durch existierende physikalische Gesetze erklärt werden konnten und die etablierte physikalische Dogmen verletzen. Diese Ergebnisse führten zur Entstehung der Quantenmechanik, die aus einer Ansammlung von Ideen hervorging, mit denen diese bisher unerklärlichen experimentellen Ergebnisse erklärt werden konnten. Diese Ideen verschmolzen zu dem Gebiet, das wir jetzt als Quantenmechanik bezeichnen. Diese Theorie hat eine Vielzahl physikalischer und chemischer Beobachtungen unglaublich erfolgreich erklärt – von der Form und Bedeutung des Periodensystems der Elemente bis zum Thema dieses Buches, nämlich der Wechselwirkung von Licht mit Materie, die die Grundlage der Spektroskopie bildet.

Während manche Aspekte der molekularen Spektroskopie klassisch beschrieben werden können (wie z. B. die Rotations- oder Schwingungsenergie eines Moleküls), ist die Vorstellung, dass Atome und Moleküle nur in gequantelten (quantisierten), stationären Energiezuständen existieren können, eine direkte Folge der Postulate der Quantenmechanik. Darüber hinaus erklärt die Anwendung

der Prinzipien der zeitabhängigen Quantenmechanik, wie elektromagnetische Strahlung der richtigen Energie einen Übergang zwischen diesen stationären Energiezuständen verursachen kann und beobachtbare Spektren erzeugt. Somit ist das gesamte Gebiet der Molekülspektroskopie ein direktes Ergebnis der Quantenmechanik und repräsentiert die experimentellen Ergebnisse, die die Theorie bestätigen. Das phänomenale Wachstum aller Formen der Spektroskopie in den letzten acht Jahrzehnten hat wesentlich zu unserem Verständnis der molekularen Struktur und den Eigenschaften von Materie beigetragen. Was als einfache Molekülspektroskopie wie Schwingungsspektroskopie, Rotationsspektroskopie, und Absorptions- und Emissionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich begann, hat sich nun zu einem sehr breiten Feld entwickelt, das beispielsweise die modernen Kernresonanztechniken (einschließlich medizinischer Kernresonanztomographie), nicht linearer Spektroskopie, Oberflächenspektroskopie, zeitaufgelöste Spektroskopie und vieles mehr umfasst. Die Spektroskopie ist ein wesentlicher Bestandteil der Materialwissenschaften, der Chemie, der Physik und der Biologie sowie anderer wissenschaftlicher und technischer Bereiche. Daher sind die quantenmechanischen Grundlagen der Spektroskopie ein Hauptthema, das bei der Verfolgung wissenschaftlicher Bemühungen verstanden werden muss.

Literatur

1 Feynman, R. (1964). *Probability and Uncertainty: The Quantum Mechanical View of Nature - The Character of Physical Law*. Cornell University, Ithaca, NY.

1

Übergang von der klassischen Physik zur Quantenmechanik

Am Ende des 19. Jahrhunderts war die klassische Physik so weit fortgeschritten, dass viele Wissenschaftler dachten, alle Probleme in der Physik seien gelöst oder würden bald gelöst. Schließlich konnte die klassische Newton'sche Mechanik die Bewegungen von Himmelskörpern vorhersagen; der Elektromagnetismus wurde durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben (für eine Übersicht über die Maxwell'schen Gleichungen, siehe [1]). Die Formulierung der Prinzipien der Thermodynamik hatte zum Verständnis der gegenseitigen Umwandlung von Wärme und Arbeit und den Einschränkungen dieser gegenseitigen Umwandlung geführt. Die klassische Optik ermöglichte den Entwurf und Bau wissenschaftlicher Instrumente wie Teleskop und Mikroskop, die beide das Verständnis der physikalischen Welt um uns herum erweiterten.

In der Chemie wurde eine experimentell abgeleitete Klassifizierung der Elemente erreicht (das rudimentäre Periodensystem), obwohl die Natur von Atomen und Molekülen und das Konzept der Beteiligung des Elektrons an chemischen Reaktionen nicht verstanden waren. Die Experimente von Rutherford zeigten, dass das Atom aus sehr kleinen, positiv geladenen und schweren Kernen bestand, die jedes Element identifizierten, und aus Elektronen, die die Kerne umkreisten, und die negative Ladung lieferten, um elektrisch neutrale Atome zu erzeugen. Zu diesem Zeitpunkt stellte sich natürlich die Frage: Warum fallen die Elektronen nicht in den Kern, weil sich doch entgegengesetzte elektrische Ladungen anziehen? Eine planetarische Situation, in der die Elektronen durch Zentrifugalkräfte in Umlaufbahnen gehalten wurden, war aufgrund des (Strahlungs-)Energieverlusts, den ein umlaufendes Elektron erfahren würde, nicht plausibel. Dieses Dilemma war eine der Ursachen für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Darüber hinaus gab es andere experimentelle Ergebnisse, die mit der klassischen Physik nicht erklärt werden konnten und die die Entwicklung neuer theoretischer Konzepte erforderten, beispielsweise die Unfähigkeit klassischer Modelle, die Schwarzkörperstrahlung, den photoelektrischen Effekt und die Beobachtung der „Spektrallinien“ in den Emissions- (oder Absorptions-)Spektren von atomarem Wasserstoff zu reproduzieren. Diese experimentellen Ergebnisse stammen aus dem ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts und lösten in den 1920er-Jahren eine fast explosive Reaktion in der theoretischen Physik aus, die zur Formulierung der Quantenmechanik führte. Die Namen dieser Physiker – Planck, Heisenberg, Einstein, Bohr, Born, de Broglie, Dirac, Pauli, Schrödinger und andere – sind unauslöschlich mit neuen theoretischen Modellen verbunden, die die Physik und Chemie revolutionierten.

Diese Entwicklung der Quantentheorie nahm Hunderte von Veröffentlichungen, Briefen und Tausende von Seiten gedruckten Materials ein und kann hier in diesem Buch nicht behandelt werden. Daher präsentiert dieses Buch viele der

schwierigen theoretischen Ableitungen als bloße Tatsachen, ohne Beweise oder die zugrunde liegenden Denkprozesse anzuschneiden, da das Ziel der Diskussion in den folgenden Kapiteln die Anwendung der quantenmechanischen Prinzipien auf die Molekularspektroskopie ist. Daher sollten diese Diskussionen als Leitfaden für Studenten des 21. Jahrhunderts zur Akzeptanz quantenmechanischer Prinzipien für ihre Arbeit mit molekularer Spektroskopie ausgelegt werden.

Vor der Diskussion der drei Eckpfeilerexperimenten, die die Quantenmechanik einleiteten – Plancks Schwarzkörperstrahlungskurve, der photoelektrische Effekt und die Beobachtung von Spektrallinien in den Wasserstoffatomspektren – wird elektromagnetische Strahlung (Licht) mittels eines Wellenmodells vorgestellt, das die vorherrschende Art war, dieses Phänomen vor dem 20. Jahrhundert zu betrachten.

1.1 Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle

Wie oben erwähnt, wurde elektromagnetischen Strahlung durch die Maxwell'schen Gleichungen in den frühen 1860er-Jahren als eine Welle beschrieben. Die Lösung dieser Differenzialgleichungen beschreibt Licht als transversale Welle elektrischer und magnetischer Felder. In Abwesenheit von Ladung und elektrischem Strom kann eine solche Welle, die sich im Vakuum in der positiven z -Richtung ausbreitet, durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\mathbf{E} = E_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z} - \omega t) = E_0 \sin(2\pi z/\lambda - 2\pi\nu t), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{B} = B_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z} - \omega t) = B_0 \sin(2\pi z/\lambda - 2\pi\nu t), \quad (1.2)$$

wobei das elektrische Feld \mathbf{E} und das magnetische Feld \mathbf{B} senkrecht zueinander stehen (siehe [Abb. 1.1](#)) und in Phase mit der Winkelfrequenz

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.3)$$

oszillieren, wobei ν die Frequenz der Schwingung ist, und in Einheiten von $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$ ausgedrückt wird. In [\(1.1\)](#) und [\(1.2\)](#) ist \mathbf{k} der Wellenvektor der elektromagnetischen Welle, definiert durch [\(1.4\)](#).

$$k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda. \quad (1.4)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Strahlung, gemessen in Längeneinheiten, und wird durch den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wellenbergen (oder Tälern) der elektrischen oder magnetischen Felder definiert. Vektorielle Größen wie elektrische oder magnetische Felder sind durch einen Pfeil über dem Symbol gekennzeichnet oder fett-kursiv gedruckt.

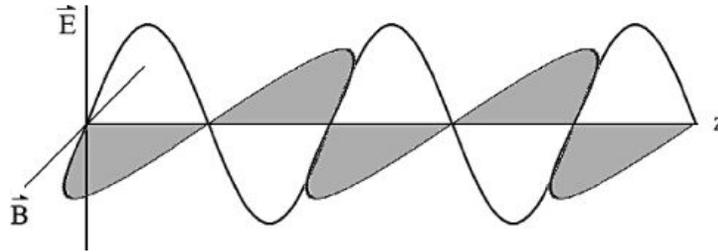


Abb. 1.1 Beschreibung der Ausbreitung einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle als Schwingung des elektrischen (\mathbf{E}) und magnetischen (\mathbf{B}) Felds.

Da Licht eine Welle ist, weist es Eigenschaften wie konstruktive und destruktive Interferenz auf. Wenn also Licht auf einen schmalen Spalt trifft, zeigt es ein Beugungsmuster ähnlich dem einer einfachen Wasserwelle, die auf eine Barriere mit einer engen Öffnung fällt. Solche Welleneigenschaften von Licht waren bekannt und daher wurde angenommen, dass Licht nur Welleneigenschaften aufweist, wie durch die Maxwell'sche Gleichung vorhergesagt.

Im Allgemeinen kann jede Wellenbewegung durch ihre Wellenlänge λ , ihre Frequenz ν und ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit charakterisiert werden. Für Licht im Vakuum ist diese Ausbreitungsgeschwindigkeit die Lichtgeschwindigkeit c ($c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s).¹⁾ Im Kontext der Diskussion in den folgenden Kapiteln wird die Wechselwirkung von Licht mit Materie als die Kraft beschrieben, die das elektrische Feld auf die geladenen Teilchen Atome und Moleküle ausübt (siehe [Kap. 3](#)). Diese Wechselwirkung bewirkt eine Translation der Ladung. Diese Beschreibung führt zum Konzept des „elektrischen Übergangsmoments“, das als Grundgröße zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit (d. h. der Intensität) eines spektralen Übergangs verwendet wird.

Bei anderen Formen der optischen Spektroskopie (z. B. für alle Erscheinungsformen optischer Aktivität, siehe [Kap. 10](#)) muss auch das magnetische Übergangsmoment berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkung führt zu einer Translation, gekoppelt mit einer Rotation der Ladung, die eine helikale Ladungsbewegung vermittelt. Diese helikale Bewegung ist das Kennzeichen der optischen Aktivität, da eine Helix per Definition links- oder rechtshändig sein kann.

1.2 Strahlung des Schwarzen Körpers

Aus Sicht eines Spektroskopikers wird elektromagnetische Strahlung von Atomen oder Molekülen erzeugt, die Übergänge zwischen genau definierten stationären Zuständen eingehen. Diese Sichtweise beinhaltet offensichtlich nicht die Erzeugung von Radiowellen oder anderen langwelligen Phänomenen, beispielsweise durch Antennen in der Radiotechnologie, sondern beschreibt ultraviolette, sichtbare und infrarote Strahlung, die Gegenstand dieses Buches sind. Die Atomlinienspektren, die in der analytischen Chemie verwendet werden, beispielsweise das Licht einer Hohlkathodenlampe in der Atomabsorptionsspektroskopie, beruhen auf Übergängen zwischen elektronischen Energiezuständen gasförmiger Metallatome.