

QUANTENMECHANIK IN DER CHEMIE

QUANTENMECHANIK IN DER CHEMIE

Von

Prof. Dr. **MELVIN W. HANNA**
University of Colorado, Boulder/Col. (USA)

Autorisierte Übersetzung von

WERNER GEORG LUCK, Berlin und
ANETTE HOLTKAMP, Berlin

Mit Anmerkungen von Prof. Dr. *Werner A. P. Luck*
Universität Marburg/Lahn

Mit 59 Abbildungen und 18 Tabellen



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1976

Titel der englischen Originalausgabe

Quantum Mechanics in Chemistry

by

Melvin W. Hanna

University of Colorado, Boulder/Col. USA

© 1965, 1969 by W. A. Benjamin, Inc. Reading Massachusetts

Alle Rechte vorbehalten
(insbesondere des Nachdruckes und der Übersetzung)

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Xerographie, Mikrofilm, unter Verwendung elektronischer Systeme oder anderer Reproduktionsverfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Hanna, Melvin W.

Quantenmechanik in der Chemie. – 1. Aufl. – Darmstadt: Steinkopff, 1976.

Einheitssacht.: Quantum mechanics in chemistry (dt.).

ISBN-13: 978-3-7985-0417-2 e-ISBN-13: 978-3-642-72316-2

DOI: 10.1007/978-3-642-72316-2

Vorwort zur 1. deutschen Auflage

Mein Sohn *Werner Georg* empfand während seines Chemie-Studiums das vorliegende Buch von *Hanna* als eines der geeignetsten für eine kurze und prägnante Einarbeitung in die Quantenchemie. Er hat es daher zusammen mit *Anette Holtkamp* übersetzt. Ich habe gerne die Korrekturarbeit übernommen. *Hannas* Bemerkung, sein Buch sei aus Anfängervorlesungen für Chemiestudenten entstanden, sollte uns alle in der BRD aktivieren, stärker als bisher die Theorie im chemischen Unterricht zu beachten. Die großen Erfolge der deutschen Organischen Chemie haben in Deutschland zu einer Tradition geführt, die zu lange auf einem bewährten Status stehen blieb. Die große thermodynamische Tradition der deutschen Physikalischen Chemie hat sich ebenfalls in dieser Richtung ungünstig ausgewirkt.

Ich habe im letzten Semester die Eignung des Buches von *Hanna* für den Unterricht an deutschen Hochschulen in einer Vorlesung erprobt. Dabei hatte ich den Eindruck, daß mindestens für einen Teil der deutschen Studenten einige ausführlichere Ergänzungen nützlich sind. Einige dieser Erläuterungen sind daher im Text und in einem kleinen Anhang angefügt. Ein solches Verfahren ist zwar nicht voll befriedigend. Es hat aber den Vorteil, daß die Eleganz des von *Hanna* gewählten Weges voll erhalten geblieben ist. Nur den Lesern, die eine entsprechende Hilfe wünschen, steht es frei, davon Gebrauch zu machen. Alle angeführten Bemerkungen, die nicht vom Autor *Hanna* stammen, wurden mit dem Zeichen (*L.*) deutlich vom Text abgehoben. Am Buchende wurde ferner die von *Hanna* gegebene Literatursammlung durch einige in der BRD bekannte Werke erweitert.

Das Buch ist für folgende Aufgaben gut geeignet:

1. Zur ersten Einarbeitung in die Quantenchemie;
2. Alle die Chemiker, die sich nicht intensiv in die Quantenchemie einarbeiten wollen, können nicht auf eine Allgemeinbildung auf diesem Gebiet verzichten;
3. Als Repetitorium vor den Examina.

Für Kritik und Anregungen wären alle an der vorliegenden Ausgabe Beteiligten dankbar. Herrn *Jürgen Steinkopff* sei gedankt, daß er in einer etwas schwierigen Situation des deutschen Buchmarktes bereit war, die deutsche Übersetzung zu drucken.

Marburg/Lahn, Sommer 1976
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität

Werner A. P. Luck

Vorwort

Dieses Buch entstand während eines Versuchs, Studenten der Universität von Colorado mit einigen Aspekten der Quantenmechanik, Spektroskopie und der Struktur von Atomen und Molekülen vertraut zu machen. Der Autor ist der Überzeugung, daß Studenten anderer Gebiete der Chemie gegenüber Physikochemikern lange den Vorteil hatten, nach einem einjährigen Grundkurs Forschungsliteratur lesen zu können. In der physikalischen Chemie war jede adäquate Diskussion von Quantenphänomenen gewöhnlich Fortgeschrittenen vorbehalten, und folglich entging vielen Studenten während ihres Grundstudiums die Faszination der Bereiche der physikalischen Chemie, die sich mit Quantenmechanik befassen. Außerdem benötigten die Studenten, die an der Forschung auf den Gebieten der Quantenmechanik und Molekülstruktur interessiert waren, ein bis zwei Jahre dazu, sich das notwendige Grundwissen anzueignen. Eine möglichst vollständige Einführung in Quantenphänomene während des Grundstudiums ermöglicht einen früheren Beginn der Forschung. Sie bietet den zusätzlichen Vorteil, daß Studenten während des Hauptstudiums an einem Forschungsprojekt auf diesen Gebieten teilnehmen können. Die Behandlung von Quantenproblemen im Grundkurs der physikalischen Chemie erfordert die Auslassung bestimmter Bereiche der klassischen physikalischen Chemie. Die Diskussion, ob solch ein Vorgehen zu rechtfertigen sei oder nicht, wird sicherlich noch einige Zeit fort dauern. Der Autor vertritt jedoch die Meinung, daß es ein zwingendes Argument für die Einbeziehung von Quantenphänomenen gibt. Jede Diskussion über Quantenmechanik erfordert ein extensives neues Vokabular und eine neue Symbolik. Da die physikalische Chemie mittlerweile ein so ausgedehntes Gebiet ist, daß sie in einer Grundvorlesung nicht vollständig behandelt werden kann, scheint es logisch, diejenigen Themen auszulassen, die sich der Student mit normalen Grundkenntnissen selbst erarbeiten kann. Aufgrund der neuen Sprache und Symbolik fallen Quantenmechanik, Spektroskopie und elektronische Struktur nicht in diese Kategorie. Der Hauptzweck dieses Buches ist es, dem Dozenten zu ermöglichen, in einer Grundvorlesung Quantenprobleme in Verbindung mit einigen ausgewählten Gegenständen der klassischen physikalischen Chemie zu entwickeln. (An der Universität von Colorado wird ein Semester mit klassischer Thermodynamik und Kinetik verbracht, das zweite Semester ist dem in diesem Buch abgehandelten Material gewidmet.)

Dieses Buch wurde für Studenten mit unterschiedlichen mathematischen Voraussetzungen geschrieben. Für Studenten mit wenigen mathematischen Grundkenntnissen bietet Kap. 1 eine Einführung in die mathematischen Grundlagen, die im Text verwendet werden. (Studenten mit gut fundiertem mathematischen Wissen können Kap. 1 auslassen.) Weitere mathematische Verfahren werden, soweit notwendig, in Verbindung mit speziellen Problemen eingeführt.

Der Autor ist überzeugt, daß selbst Studenten, die sehr wenig über die Schwingungslehre wissen, völlig logisch durch das Aufstellen von Postulaten in die Quantenmechanik eingeführt werden können. Dieser Ansatz beginnt mit dem klassischen Hamilton-Operator und geht dann über zu den entsprechenden quantenmechanischen Operatoren, wie sie in der Schrödinger-Gleichung verwendet werden. Zu diesem Zweck wird in Kap. 2 der Leser mit einigen Begriffen der klassischen Mechanik bekanntgemacht. Durch dieses Kapitel soll der Leser vor allem lernen, den klassischen *Hamilton*-Operator für jedes interessierende Problem aufzustellen. Zusätzlich wird der Leser eingeführt in allgemeine Koordinaten, konservative und nicht-konservative Systeme sowie die Aufspaltung der Bewegung des Massenpunktes eines Viel-Partikel-Systems, in dem die potentielle Energie nur von den inneren Koordinaten des Systems abhängt.

Darauf aufbauend werden nach einer Darstellung der historischen Entwicklung, die eine neue Mechanik erforderten, die Postulate der Quantenmechanik in Kap. 3 formuliert. Diese Postulate werden auf das spezielle Beispiel eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten angewandt. In logischer Abfolge werden dann entwickelt: Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus, Schwingungs- und Rotationspektroskopie, Atomstruktur, Molekülstruktur, Spektren und elektronische Struktur konjugierter Systeme sowie ESR- und NMR-Spektroskopie.

Obwohl jedes Kapitel auf dem vorhergehenden aufbaut, wechselt der Schwierigkeitsgrad; und der einzelne Dozent kann auswählen, bis zu welchem Ausmaß er die einzelnen Gebiete behandeln will. Zum Beispiel können die Kapitel 2, 3 und Teile von 4, 5, 6 und 7 für eine kurze Einführung in die Quantenchemie verwendet werden. Umgekehrt kann für fortgeschrittene Studenten der Stoff dieses Buches als Grundlage für eine vertiefte Behandlung in den Vorlesungen benutzt werden. So kann jeder Dozent einen der jeweiligen Situation entsprechenden Kurs aufbauen.

Dies Buch beabsichtigt nicht, eine umfassende Darstellung aller Gegenstände der Quantenmechanik, Spektroskopie und der Atom- und Molekülstruktur zu liefern. Der Autor vertritt die Meinung, daß Studenten sich daran gewöhnen sollten, nicht den ganzen Stoff, der zum Verständnis eines einzelnen Problems notwendig ist, aus einem einzigen Text zu lernen. Aus diesem Grund wurden viele Themen, die in anderen Veröffentlichungen befriedigend abgehandelt wurden, in diesem Buch nicht wiederholt. Vielmehr wurden im Verlauf des Textes für vertiefte Studien Literaturangaben gemacht. Die Leser dieses Buches seien auf die Notwendigkeit hingewiesen, beträchtliche Zeit für die Lektüre anderer Arbeiten zu verwenden. Zur Erleichterung dient die kommentierte Bibliographie der wichtigsten Veröffentlichungen am Ende des Buches.

Die zweite Auflage dieses Buches weicht von der ersten in einigen Punkten ab. Eine neue Zusammenfassung der Störungstheorie mit einem Beispiel wurde am Ende von Kap. 3 angefügt. Das Kapitel über klassische Mechanik wurde durch ein Beispiel ergänzt. Viele Abschnitte des Buches wurden zwecks größerer Klarheit gründlich überarbeitet und durch zahlreiche Übungen ergänzt. Außerdem wurden

Lösungshinweise zu den schwierigeren Übungen hinzugefügt. Diese Änderungen wurden durch Briefwechsel und Diskussionen mit vielen Lesern der ersten Ausgabe angeregt. Der Autor ist diesen Kollegen und Studenten für ihre hilfreichen Kommentare sehr dankbar.

Großes Verdienst an diesem Buch gebührt meinen Lehrern der Quantenmechanik. Die Vorlesungen und informellen Diskussionen mit den Professoren *Norman Davidson*, *J. de Heer*, *William Lipscomb* und *Harden McConnell* trugen sehr zu meinem Wissen und Interesse auf den in diesem Buch behandelten Gebieten bei. Besonderen Dank schulde ich Professor *Walter Kauzmann* für die kritische Durcharbeitung des endgültigen Manuskripts, für zahlreiche Vorschläge, die die Darstellung straffer und verständlicher machten. Ich danke weiterhin den Professoren *R. E. Dickerson* und *W. C. Gardiner jun.* sowie den Herren *H. C. Fleming, III* und *J. L. Lippert* für viele hilfreiche Anregungen. Für das Schreiben des Manuskripts schulde ich den Fräulein *Gretchen Bales*, *Kathy Duncan* und *Kathy Ferner* Dank.

Boulder, Colorado

Melvin W. Hanna

Inhalt

<i>Vorwort des Übersetzer</i>	V
<i>Vorwort des Autors</i>	VII
1. Mathematische Vorbemerkungen	1
1.1 Koordinatensysteme	1
1.2 Determinanten	5
1.3 Summen- und Produktschreibweise	7
1.4 Vektoren	7
1.5 Komplexe Zahlen	12
1.6 Operatoren	13
1.7 Eigenwertgleichungen	16
1.8 Zusammenfassung	17
2. Klassische Mechanik	18
2.1 Konservative Systeme	18
2.2 Ein Beispiel aus der <i>Newtonschen</i> Mechanik	20
2.3 Die Bewegungsgleichungen von <i>Lagrange</i> und <i>Hamilton</i>	22
2.4 Innere Koordinaten und die Bewegung des Massenzentrums	28
2.5 Die Grundlagen der klassischen Mechanik	30
2.6 Zusammenfassung	30
3. Quantenmechanik	31
3.1 Atomspektren, Strahlung des schwarzen Körpers und der lichtelektrische Effekt	31
3.2 Die Formulierungen der Quantenmechanik	44
3.3 Die Postulate der Quantenmechanik	45
3.4 Anwendungen der Postulate auf einfache Systeme	53
3.5 Störungsrechnung	67
3.6 Zusammenfassung	75
4. Spektroskopie und spektroskopische Messungen	76
4.1 Einheiten	77
4.2 Zur Frage der Absorptionsstärke	79
4.3 Überblick über die spektroskopischen Methoden	88
4.4 Zusammenfassung	93
5. Rotation und Schwingung von Molekülen	94
5.1 Das Näherungsmodell des starren Rotators	95
5.2 Reine Rotationsspektroskopie	101
5.3 Intensitäten und Auswahlregeln	102
5.4 Der harmonische Oszillator und die Schwingungsspektroskopie	104
5.5 Schwingungs-Rotations-Spektroskopie	110
5.6 Eine exaktere Theorie der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie	112
5.7 Die <i>Morse</i> -Funktion, Dissoziationsenergie und die Anharmonizitätskonstante	119

5.8	Schwingungsspektroskopie komplexer Moleküle	121
5.9	<i>Raman</i> -Spektroskopie	124
5.10	Zusammenfassung	124
6.	Die elektronische Struktur von Atomen	125
6.1	Das Wasserstoffatom und die wasserstoffähnlichen Ionen	126
6.2	Die physikalische Bedeutung der wasserstoffähnlichen Orbitale	131
6.3	Das Spektrum des atomaren Wasserstoffs: Auswahlregeln	141
6.4	Atomare Einheiten	142
6.5	Das Helium-Atom	143
6.6	Bahndrehimpuls	149
6.7	Elektronenspin	156
6.8	Identische Teilchen und das <i>Pauli</i> -Prinzip	158
6.9	Die Theorie unabhängiger Elektronen für komplexe Atome	162
6.10	Das Aufbau-Prinzip und das Periodensystem	166
6.11	Zusammenfassung	174
7.	Moleküle und chemische Bindung	175
7.1	Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+	175
7.2	Das Variationsprinzip und die LCAO-Methode	180
7.3	Angeregte Zustände von H_2	187
7.4	Das Wasserstoff-Molekül	189
7.5	Verbesserungen der Wellenfunktion für H_2^+	194
7.6	MO-Theorie komplexerer zweiatomiger Moleküle	197
7.7	Angeregte Zustände und Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle	206
7.8	Lokalisierte Bindungen, Hybridorbitale und gerichtete Valenz	213
7.9	Die σ - π -Beschreibung von Äthylen und Acetylen	217
7.10	Zusammenfassung	217
8.	Die elektronische Struktur konjugierter Systeme	218
8.1	Die LCAO-MO-Methode konjugierter Kohlenwasserstoffe	219
8.2	Die einfache <i>Hückel</i> -Methode	221
8.3	Äthylen	222
8.4	Butadien, $CH_2=CH-CH=CH_2$	224
8.5	Die Vereinfachung quantenmechanischer Berechnungen mit Hilfe von Symmetrieeigenschaften	232
8.6	Elektronenspektren konjugierter Kohlenwasserstoffe	238
8.7	Zusammenfassung	243
9.	Magnetische Elektronen- und Kernresonanzspektroskopie	244
9.1	Die Wechselwirkung eines isolierten Teilchens vom Spin 1/2 mit einem angelegten magnetischen Feld	245
9.2	EMR-Spektroskopie – Hyperfein-Wechselwirkungen	247
9.3	Kopplungskonstanten und elektronische Struktur von Molekülen	256
9.4	NMR-Spektroskopie – die chemische Verschiebung	258
9.5	NMR-Spektroskopie – Spin-Spin-Aufspaltung	262
9.6	Linienbreiten, Relaxationszeiten und die Unschärferelation	265
9.7	Zusammenfassung	267

Anhang von Werner A. P. Luck	268
I. Grundlagen des Molekülbaus	268
II. Grundlagen der Schrödinger-Gleichung	275
III. Orthogonalitätsbeziehung der Wellenfunktionen	280
IV. Coulombkräfte als Ursache der Reaktionswärmen	282
V. Prinzipien der MO- und LCAO-Verfahren	287
VI. Einige gruppentheoretische Bemerkungen	289
<i>Sachverzeichnis</i>	297