

## Fundamental-Konstanten der Atomphysik im internationalen Einheitensystem (SI)

Nach: Physikal. Blätter 43 (1987) 397

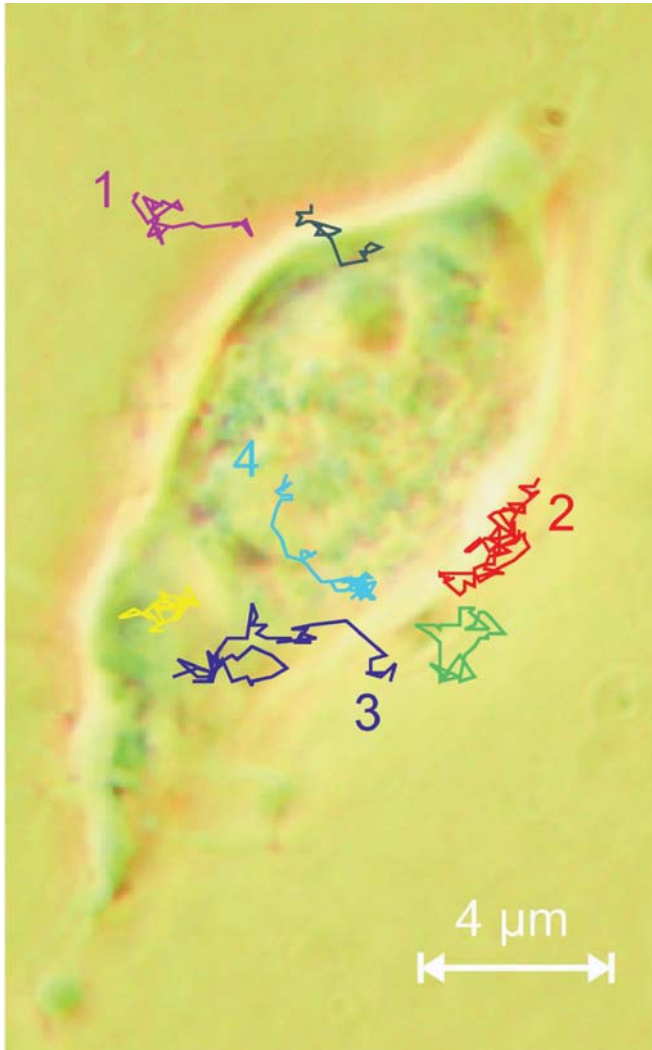
Induktionskonstante	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ $= 1,256637 \dots \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Influenzkonstante	$\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1}$ $= 8,8541878 \dots \cdot 10^{-12} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday-Konstante	$F = 9,6485309 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1,6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektron-Ruhemasse	$m_0 = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Spez. Elektronenladung	$\frac{e}{m_0} = 1,75881962 \cdot 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$
Protonen-Ruhemasse	$m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Plancksche Konstante	$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $\hbar = h/2\pi = 1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Rydberg-Konstante	$R_\infty = 1,0973731534 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Bohrscher Radius	$a_0 = 0,529177249 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Bohrsches Magneton	$\mu_B = 9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$
Kernmagneton	$\mu_K = 5,0507866 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2$
Compton-Wellenlänge des Elektrons	$\lambda_e = 2,42631058 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
Feinstruktur-Konstante	$\alpha = 7,29735308 \cdot 10^{-3}$
Avogadro-Konstante (Loschmidt-Zahl)	$N_L = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

*Energie-Umrechnungstabelle s. hintere Einbandinnenseite*



# Moleküle als Sonden in der Biologie

Mit einem Fluorophor markierte Viren auf ihrem Infektionsweg in eine lebende Zelle, sichtbar gemacht mit Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie



Vier Viren sind mit je einem fluoreszenzfähigen Farbstoffmolekül markiert. Dieses wirkt wie eine molekulare Lampe und erlaubt es, mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie den Weg der markierten Viren mit hoher Ortsauflösung (40 nm) und hoher Zeitauflösung (10 ms) sichtbar zu machen. Spur 1: Ein Virus diffundiert in der Pufferlösung außerhalb der Zelle. Spur 2: Ein Virus diffundiert entlang der Zellwand und sucht dort vergeblich einen Rezeptor zum Eindringen in die Zelle. Spur 3: Ein Virus ist sofort beim Auftreffen auf die Zellwand in die Zelle eingedrungen. Spur 4: Ein Virus war bei Aufnahmebeginn bereits in der Zelle, diffundiert zum Zellkern und gelangt vermutlich durch den Kernporenkomplex in den Zellkern. Siehe auch Abschn. 21.4.3. Mehr dazu bei C. Bräuchle et al.: *Science* **294**, 1929 (2001). Mit freundlicher Genehmigung.

Hermann Haken   Hans Christoph Wolf

---

# Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen  
und theoretischen Grundlagen

Fünfte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 308 Abbildungen, 43 Tabellen und 133 Aufgaben

Vollständige Lösungen im Internet unter

[www.springer.de](http://www.springer.de) → Buchkatalog → 3-540-30314-6

 Springer

Professor Dr. Dr. h.c. Hermann Haken  
Universität Stuttgart  
Institut für Theoretische Physik  
Pfaffenwaldring 57  
70550 Stuttgart  
Deutschland

Professor Dr. Hans Christoph Wolf  
Universität Stuttgart  
Physikalisches Institut  
Pfaffenwaldring 57  
70550 Stuttgart  
Deutschland

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek.

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

ISBN-10 3-540-30314-6 5. Auflage Springer Berlin Heidelberg New York  
ISBN-13 978-3-540-30314-5 5. Auflage Springer Berlin Heidelberg New York

ISBN 3-540-43551-4 4. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vertrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media  
[springer.de](http://springer.de)

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992, 1994, 1998, 2003, 2006  
Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz und Herstellung: LE-TeX Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig  
Einbandgestaltung: *design & production* GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier  
SPIN: 11547617 56/3111/YL - 5 4 3 2 1 0

## Vorwort zur fünften Auflage

Wiederum wurde eine neue Auflage erforderlich. Wir haben dies genutzt, um den gesamten Text kritisch durchzuarbeiten. Außerdem haben wir neuen Entwicklungen Rechnung getragen. Die Untersuchung der spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle ist ein Gebiet, auf dem es weiterhin viele neue Ergebnisse gibt, z. B. auch in Anwendungen auf Probleme der Biologie. Entsprechend haben wir hier Neues aufgenommen (Kap. 21). Dasselbe gilt für das mit dem Oberbegriff Molekulare Elektronik gekennzeichnete Forschungsgebiet zur Anwendung organischer Materialien (Kap. 22). Des weiteren haben wir in mehreren Abschnitten die Grundzüge der Dichtefunktional Theorie dargestellt, da diese in der modernen Quantenchemie immer mehr eine zentrale Rolle spielt. Hierzu trägt wesentlich ihre oft hervorragende Genauigkeit und Ökonomie bei den Berechnungen bei.

Frau Petra Mayer danken wir für das sorgfältige Schreiben unserer Ergänzungen und den Mitarbeitern des Springer-Verlags für die traditionell gute Zusammenarbeit.

Stuttgart, Oktober 2005

*H. Haken · H. C. Wolf*

## Vorwort zur vierten Auflage

Das weiterhin große Interesse von Professoren und Studenten an diesem Lehrbuch ist Anlass für die vorliegende neue Auflage. Wir benutzen die Gelegenheit, um die aktuellen neuen Entwicklungen aufzunehmen. Besondere Fortschritte wurden bei den spektroskopischen und elektrischen Untersuchungen einzelner Moleküle gemacht. Deshalb wird diesem Gebiet ein neues Kapitel (Kap. 21) gewidmet. Auch auf dem Gebiet der Molekular-Elektronik und anderer Anwendungen gibt es wichtige Fortschritte. Daher musste das bisherige Kap. 21 als neues Kap. 22 stark überarbeitet und erweitert werden.

Um den Umfang des Buches nicht weiter anwachsen zu lassen, haben wir die Lösungen zu den Übungsaufgaben herausgenommen. Diese sind nun über [www.springer.de/phys-de/lehrbuch/435514\\_ls.html](http://www.springer.de/phys-de/lehrbuch/435514_ls.html) zugänglich.

Den Herren C.-D. Bachem und Dr. H.J. Kölsch danken wir für die jederzeit sehr erfreuliche Zusammenarbeit.

Stuttgart, März 2002

*H. Haken · H. C. Wolf*

## Vorwort zur zweiten Auflage

Dank der überaus günstigen Aufnahme, die die 1. Auflage dieses Buches bei Dozenten und Studenten fand, wurde bereits nach zwei Jahren eine Neuauflage erforderlich. Wir haben diese Gelegenheit genutzt, um unser Lehrbuch weiterhin auf dem neuesten Stand zu halten. Neben zahlreichen kleineren Verbesserungen haben wir die hochauflösende Zweiphotonenspektroskopie sowie die Ultrakurzzeitspektroskopie mit aufgenommen. Als weiteres wichtiges, sehr modernes Gebiet findet die hochauflösende Photoelektronenspektroskopie Berücksichtigung. Weiterhin stellen wir die optische Untersuchung einzelner Moleküle in kondensierter Phase dar, wo es in der Tat gelungen ist, einzelne Moleküle spektroskopisch zu untersuchen. Als weiteres neu aufgenommenes Gebiet sei die Elektrolumineszenz genannt, wo es vielversprechende mögliche Anwendungen für Leuchtdioden gibt.

Damit soll das Buch auch in Zukunft dem doppelten Zweck dienen, nämlich einerseits in die wohl etablierten Grundlagen des Gebietes einzuführen, andererseits aber auch an die neuesten Forschungsergebnisse heranzuführen.

Kollegen und Studenten danken wir für eine Reihe wertvoller Verbesserungsvorschläge. Insbesondere möchten wir an dieser Stelle all den Kollegen danken, die uns durch Bildvorlagen ihrer Forschungsergebnisse halfen, dieses Buch weiter zu verbessern. Der Leser sei hier ausdrücklich auf die Quellenverweise, die sich bei den jeweiligen Abbildungen befinden, verwiesen. Es sei noch angemerkt, daß das vorliegende Lehrbuch auf unser vorangegangenes Lehrbuch *Atom- und Quantenphysik* Bezug nimmt, das in diesem vorliegenden Buch stets als I zitiert wird.

Stuttgart, November 1993

*H. Haken · H. C. Wolf*



## Vorwort zur ersten Auflage

Das vorliegende Lehrbuch wendet sich an Studenten der Physik, der Physikalischen Chemie und der Theoretischen Chemie. Dabei werden Grundkenntnisse der Atom- und Quantenphysik vorausgesetzt, wie sie etwa in den ersten Kapiteln unseres Buches „Atom- und Quantenphysik“ vermittelt werden. Für den Physikstudenten wird der Stoff vermittelt, der zum Grundwissen eines jeden Physikstudenten gehören sollte. Der Student der Physik kann dabei auch ein Gefühl dafür bekommen, daß die Welt der Moleküle groß und vielfältig und ein faszinierendes Zukunftsgebiet physikalischer Forschung ist.

Für den Studenten der Chemie bedeuten die in diesem Buch vorgestellten Konzepte das theoretische Grundgerüst für sein Fachgebiet. Mit diesem Konzept wird es wenigstens grundsätzlich möglich, den ungeheuren Erfahrungsschatz der Chemie auf wenige Prinzipien, nämlich die der Quantentheorie, zurückzuführen. Weiterhin werden in der Chemie moderne physikalische Methoden, deren Grundlagen in diesem Buch dargelegt werden, immer wichtiger und stellen ein unverzichtbares Handwerkszeug dar. Als Beispiele seien besonders die Strukturaufklärung komplizierter organischer Verbindungen, die spektroskopische Untersuchung sehr schneller Reaktionsabläufe oder, aus der Praxis, die Fernanalyse von Schadstoff-Immissionen genannt.

Das vorliegende Lehrbuch widmet sich zwei untrennbar miteinander verknüpften Themenbereichen: der chemischen Bindung und den physikalischen Eigenschaften der Moleküle. Beide Fragenkomplexe sind erst durch die Quantentheorie, die bereits bei der Erklärung des Aufbaus von Atomen ihre Triumphe feiern konnte, grundsätzlich behandelbar geworden. Ist die Frage der chemischen Bindung vornehmlich mit dem Grundzustand der Elektronen und dessen Energie in Abhängigkeit von den Kernabständen verknüpft, so brauchen wir zur Erklärung der übrigen physikalischen Eigenschaften zumeist auch die Anregungszustände. Diese können sich sowohl auf die Elektronen- als auch auf die Kernbewegung beziehen.

Zu deren Untersuchung dienen theoretisch die Methoden der Quantentheorie, experimentell vornehmlich die der Spektroskopie, wobei elektromagnetische Wellen in einem großen Frequenzbereich als Sonden dienen. So wird es möglich, Aufschluß über den Aufbau eines Moleküls, seine Elektronen-Wellenfunktionen und seine Rotationen und Schwingungen zu erhalten. Hierzu gehört auch die theoretische und experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie und der Energien angeregter Zustände. Bei der theoretischen Behandlung begegnen wir sowohl aus der Atomphysik bekannten als auch neuen Konzepten. Dazu zählen die Hartree-Fock-Näherung, die Born-Oppenheimer-Näherung, sowie die Ausnutzung von Symmetrie-Eigenschaften in der Gruppentheorie. Diese Ideen bilden dann auch die Grundlage der Quantentheorie des Festkörpers, die sich so nahtlos an die Molekülphysik anschließen läßt.

Trotz der zentralen Bedeutung, die die Molekülphysik und Quantenchemie in dieser Kombination haben, gab es bisher kein Lehrbuch mit der hier gebotenen Zielsetzung.

Dies und die äußerst positive Aufnahme, die unsere Einführung *Atom- und Quantenphysik* bei Studenten, Professoren und Rezensenten gefunden hat, haben uns bewogen, das vorliegende Lehrbuch zu schreiben. Dabei konnten wir uns auf Vorlesungen, die wir seit Jahren an der Universität Stuttgart halten, stützen. Wir haben uns auch diesmal bemüht, den Stoff in einfach verständlicher Form und systematisch darzulegen, die Fragen sowohl vom experimentellen als auch vom theoretischen Standpunkt aus anzugehen und die enge Verzahnung zwischen Theorie und Experiment aufzuzeigen.

Jeder, der sich mit Molekülphysik und Quantenchemie befaßt hat, weiß, daß es sich hier um schier unermessliche Gebiete handelt. Eine wichtige, ja zentrale Aufgabe bestand daher für uns in der Auswahl des Stoffes. Dabei haben wir versucht, das Grundlegende und Typische herauszuarbeiten. Wir hoffen, daß es gelungen ist, dem Studenten einen Überblick über dieses so wichtige und reizvolle Gebiet zu vermitteln, der es ihm auch ermöglicht, tiefer in dieses Gebiet anhand der Fachliteratur einzudringen. Für denjenigen, der die große Vielfalt der Forschungsfelder näher kennenlernen will, werden Hinweise auf weiterführende Literatur am Ende des Buches gegeben. Hier findet der Leser auch Literatur über das Gebiet der Reaktionsdynamik, das sich in einer stürmischen Entwicklung befindet, wegen der inneren Geschlossenheit des Buches jedoch hier noch unberücksichtigt blieb. Darüber hinaus vermitteln wir einige Ausblicke auf ganz neue Entwicklungen, etwa die Erforschung der Photosynthese, die Physik supramolekularer Funktionseinheiten und die molekulare Mikroelektronik.

Die Zeichnungen wurden von Frau *Christa Müller* angefertigt. Die umfangreichen Schreivarbeiten führten Frau *Sylvia Fuchs* und Frau *Irmgard Möller* aus. Ihnen sei für ihre wertvolle Hilfe herzlich gedankt. Dem Springer-Verlag, insbesondere Herrn Dr. *Helmut K. V. Lotsch* und Frau *Ilona Kaiser*, danken wir für die stets ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Stuttgart, Herbst 1991

*H. Haken · H. C. Wolf*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
1.1 Was ist ein Molekül? .....	1
1.2 Ziele und Methoden .....	3
1.3 Historische Bemerkungen .....	4
1.4 Bedeutung von Molekülphysik und Quantenchemie für andere Disziplinen .....	6
<b>2. Mechanische Eigenschaften von Molekülen, Größe, Masse</b> .....	9
2.1 Größe .....	9
2.2 Form der Moleküle .....	15
2.3 Masse .....	17
2.4 Spezifische Wärme, kinetische Energie .....	19
Aufgaben .....	21
<b>3. Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern</b> .....	25
3.1 Dielektrische Eigenschaften .....	25
3.2 Unpolare Moleküle .....	27
3.3 Polare Moleküle .....	30
3.4 Brechungsindex, Dispersion .....	33
3.5 Die Anisotropie der Polarisierbarkeit .....	35
3.6 Moleküle im Magnetfeld, Grundbegriffe und Definitionen .....	36
3.7 Diamagnetische Moleküle .....	39
3.8 Paramagnetische Moleküle .....	40
Aufgaben .....	42
<b>4. Einführung in die Theorie der chemischen Bindung</b> .....	45
4.1 Eine Erinnerung an die Quantenmechanik .....	45
4.2 Heteropolare und homöopolare Bindung .....	51
4.3 Das Wasserstoff-Molekülion $H_2^+$ .....	51
4.4 Das Wasserstoff-Molekül $H_2$ .....	58
4.4.1 Das Variationsprinzip .....	58
4.4.2 Die Methode von Heitler-London .....	59
4.4.3 Kovalent-ionische Resonanz .....	68
4.4.4 Die Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch .....	69
4.4.5 Vergleich der Wellenfunktionen .....	69
4.5 Die Hybridisierung .....	71
Aufgaben .....	74

<b>5. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein erster Einblick</b> .....	81
5.1 Einige Grundbegriffe .....	81
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der $\pi$ -Elektronen nach der Hückel-Methode .....	84
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der $\pi$ -Elektronen .....	88
5.4 Slater-Determinanten .....	92
5.5 Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität .....	92
5.6 Zusammenfassung .....	93
Aufgaben .....	94
<b>6. Symmetrien und Symmetrieoperationen. Ein systematischer Zugang*</b> ...	97
6.1 Grundbegriffe .....	97
6.2 Molekulare Punktgruppen .....	101
6.3 Die Auswirkung von Symmetrieoperationen auf Wellenfunktionen .....	104
6.4 Ähnlichkeitstransformationen und Reduktion der Matrizen .....	107
6.5 Grundbegriffe der Darstellungstheorie der Gruppen .....	109
6.5.1 Der Begriff der Klasse .....	109
6.5.2 Charakter einer Darstellung .....	110
6.5.3 Die Bezeichnungen für irreduzible Darstellungen .....	113
6.5.4 Die Reduktion einer Darstellung .....	114
6.6 Zusammenfassung .....	117
6.7 Ein Beispiel: das H <sub>2</sub> O-Molekül .....	117
Aufgaben .....	125
<b>7. Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie</b> ...	129
7.1 Problemstellung und Übersicht .....	129
7.1.1 Hamilton-Operator und Schrödinger-Gleichung .....	129
7.1.2 Slater-Determinante und Energie-Erwartungswerte .....	130
7.2 Die Hartree-Fock-Gleichung. Die „Self-Consistent-Field“ (SCF)-Methode .....	132
7.3 Das Hartree-Fock-Verfahren bei einer abgeschlossenen Schale .....	133
7.4 Die unbeschränkte SCF-Methode für offene Schalen .....	135
7.5 Die eingeschränkte SCF-Methode für offene Schalen .....	136
7.6 Korrelationsenergie .....	138
7.7 Koopman's Theorem .....	138
7.8 Konfigurationswechselwirkung .....	138
7.9 Die 2. Quantisierung* .....	141
7.10 Dichte-Funktionale .....	144
7.11 Die Elektronendichte als grundlegende Variable .....	144
7.12 Die Kohn-Sham Gleichungen .....	146
7.13 Zusammenfassung der Resultate der Kapitel 4–7 .....	148
Aufgaben .....	149
<b>8. Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht</b> .....	153
8.1 Spektralbereiche .....	153
8.2 Übersicht über die optischen Molekülspektren .....	154
8.3 Weitere experimentelle Methoden .....	157
Aufgaben .....	157

<b>9. Rotationsspektren</b> .....	159
9.1 Mikrowellen-Spektroskopie .....	159
9.2 Zweiatomige Moleküle .....	160
9.2.1 Das Spektrum des starren Rotators (Hantel-Modell) .....	160
9.2.2 Intensitäten .....	164
9.2.3 Der nicht-starre Rotator .....	166
9.3 Isotopie-Effekte .....	168
9.4 Stark-Effekt .....	170
9.5 Mehratomige Moleküle .....	171
9.6 Einige Anwendungen der Rotationsspektroskopie .....	175
Aufgaben .....	175
<b>10. Schwingungsspektren</b> .....	179
10.1 Infrarot-Spektroskopie .....	179
10.2 Zweiatomige Moleküle, harmonische Näherung .....	180
10.3 Zweiatomige Moleküle. Der anharmonische Oszillator .....	183
10.4 Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle. Der rotierende Oszillator und die Rotationsstruktur der Banden .....	190
10.5 Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle .....	196
10.6 Anwendung der Schwingungsspektroskopie .....	201
10.7 Infrarot-Laser .....	202
10.8 Mikrowellen-Maser .....	203
Aufgaben .....	205
<b>11. Quantenmechanische Behandlung von Rotations- und Schwingungsspektren</b> .....	209
11.1 Das 2-atomige Molekül .....	209
11.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung .....	209
11.1.2 Rechtfertigung der Vernachlässigungen .....	215
11.2 Die Rotation drei- und mehratomiger Moleküle .....	217
11.2.1 Der Ausdruck für die Rotationsenergie .....	217
11.2.2 Der symmetrische Kreisel .....	221
11.2.3 Der asymmetrische Kreisel .....	222
11.3 Die Schwingungen drei- und mehratomiger Moleküle .....	226
11.4 Symmetrie und Normalkoordinaten .....	232
11.5 Zusammenfassung .....	237
Aufgaben .....	238
<b>12. Raman-Spektren</b> .....	239
12.1 Der Raman-Effekt .....	239
12.2 Schwingungs-Raman-Spektren .....	240
12.3 Rotations-Raman-Spektrum .....	243
12.4 Kernspin-Einflüsse auf die Rotationsstruktur .....	247
Aufgaben .....	251
<b>13. Elektronen-Zustände</b> .....	255
13.1 Der Aufbau von Bandenspektren .....	255
13.2 Bindungstypen .....	256

13.3	Einelektronenzustände zweiatomiger Moleküle .....	256
13.4	Mehrelektronenzustände und elektronische Gesamtzustände von zweiatomigen Molekülen .....	263
13.5	Als Beispiel: Elektronenzustände von $H_2$ .....	271
	Aufgaben .....	271
<b>14.</b>	<b>Elektronenspektren von Molekülen</b> .....	<b>273</b>
14.1	Schwingungsstruktur der Bandensysteme kleiner Moleküle, Franck-Condon-Prinzip .....	273
14.2	Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren kleiner Moleküle, Übersicht und Auswahlregeln .....	280
14.3	Die Rotationsstruktur der Bandenspektren kleiner Moleküle, Fortrat-Diagramme .....	282
14.4	Dissoziation, Prädissoziation .....	286
14.5	Anwendung von Bandenspektren kleinerer Moleküle .....	289
14.6	Elektronische Spektren größerer Moleküle .....	291
	Aufgaben .....	297
<b>15.</b>	<b>Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie</b> .....	<b>299</b>
15.1	Absorption von Licht .....	299
15.2	Strahlungslose Prozesse .....	302
15.3	Emission von Licht .....	303
15.4	Kalte Moleküle .....	305
15.5	Farbstoff-Laser .....	308
15.6	Hochauflösende Zweiphotonen-Spektroskopie .....	309
15.7	Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie .....	311
15.8	Photoelektronen-Spektroskopie .....	313
15.9	Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie .....	316
	Aufgaben .....	318
<b>16.</b>	<b>Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:</b>	
	<b>Quantentheoretische Behandlung</b> .....	<b>321</b>
16.1	Eine Übersicht .....	321
16.2	Zeitabhängige Störungstheorie .....	322
16.3	Die spontane und induzierte Emission sowie die Absorption von Licht durch Moleküle .....	327
16.3.1	Die Form des Hamilton-Operators .....	327
16.3.2	Die Form der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände .....	330
16.3.3	Die allgemeine Form der Matrixelemente .....	330
16.3.4	Übergangswahrscheinlichkeiten und Einstein-Koeffizienten ...	333
16.3.5	Berechnung des Absorptionskoeffizienten .....	339
16.3.6	Übergangsmomente, Oszillatorenstärke und räumliche Mittelung .....	340
16.4	Das Franck-Condon-Prinzip .....	343
16.5	Auswahlregeln .....	346
16.6	Zusammenfassung von Kapitel 16 .....	350

<b>17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik</b> .....	351
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung .....	351
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effektes .....	354
17.3 Zwei-Photonen-Absorption .....	363
<b>18. Magnetische Kernresonanz</b> .....	367
18.1 Grundlagen der Kernspin-Resonanz .....	367
18.1.1 Kernspins im Magnetfeld .....	367
18.1.2 Messung von Kernspin-Resonanz .....	369
18.2 Protonenresonanz in Molekülen .....	370
18.2.1 Die chemische Verschiebung .....	370
18.2.2 Feinstruktur, direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung .....	374
18.2.3 Feinstruktur, indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung zwischen 2 Kernen .....	375
18.2.4 Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen .....	376
18.3 Dynamische Prozesse, Relaxationszeiten .....	379
18.4 Kernspin-Resonanz anderer Kerne .....	382
18.5 Zwei-dimensionale Kernspinresonanzspektroskopie .....	382
18.5.1 Die grundlegenden Ideen .....	382
18.5.2 Quantenmechanische Theorie von COSY .....	386
18.5.3 Untersuchung dynamischer Prozesse mit Hilfe der 2-dimensionalen Austausch-Spektroskopie, insbesondere NOESY .....	390
18.6 Anwendungen der Kernspin-Resonanz .....	393
Aufgaben .....	394
<b>19. Elektronenspin-Resonanz</b> .....	399
19.1 Grundlagen .....	399
19.2 Der $g$ -Faktor .....	400
19.3 Hyperfeinstruktur .....	401
19.4 Feinstruktur .....	407
19.5 Berechnung von Feinstrukturtensor und Spinwellenfunktionen von Triplettzuständen .....	409
19.6 Doppelresonanzverfahren: ENDOR .....	417
19.7 Optischer Nachweis magnetischer Resonanz, ODMR .....	418
19.8 Anwendungen der ESR .....	422
Aufgaben .....	423
<b>20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle</b> .....	427
20.1 Bedeutung für Physik, Chemie und Biologie .....	427
20.2 Polymere .....	428
20.3 Molekulare Erkennung, Molekularer Einschluß .....	432
20.4 Energieübertragung, Sensibilisierung .....	434
20.5 Moleküle für Photoreaktionen in der Biologie .....	437
20.6 Moleküle als Grundbausteine des Lebens .....	440
20.7 Molekulare Funktionseinheiten .....	443
Aufgaben .....	447

<b>21. Experimente an und mit einzelnen Molekülen</b> .....	451
21.1 Einleitung: Warum? .....	451
21.2 Abbildung einzelner Moleküle mit Röntgen- und Elektronenstrahl-Methoden .....	452
21.3 Raster-Tunnel- und Raster-Kraft-Mikroskop .....	453
21.4 Optische Spektroskopie einzelner Moleküle .....	456
21.4.1 Übersicht .....	456
21.4.2 Experimentelle Methoden .....	458
21.4.3 Einzelmolekülspektroskopie mit relativ geringer spektraler Auflösung, räumliche Selektion .....	459
21.4.4 Messungen mit hoher spektraler Auflösung bei Tieftemperatur, spektrale Selektion .....	460
21.4.5 Einige Meßergebnisse .....	463
21.5 Elektrische Leitfähigkeit von Molekülen .....	467
21.5.1 Der molekulare Draht .....	467
21.5.2 Meßergebnisse .....	470
<b>22. Molekulare Elektronik und andere Anwendungen</b> .....	473
22.1 Was ist Organische oder Molekulare Elektronik? .....	473
22.2 Moleküle als Schalter .....	474
22.3 Molekulare elektrische Leiter .....	479
22.4 Molekulare Drähte .....	484
22.5 Moleküle als Energieleiter .....	486
22.6 Molekulare elektronische Funktionseinheiten .....	491
22.7 Nanoröhrchen .....	494
22.8 Molekulare Speicher, Lochbrennen .....	496
22.9 Elektrolumineszenz, Leuchtdioden, Photovoltaik .....	498
22.10 Ausblick: Intelligente molekulare Materialien .....	500
Aufgaben .....	500
<b>Anhang</b> .....	503
A1 Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind .....	503
A1.1 Berechnung von Determinanten .....	503
A1.2 Berechnung von Erwartungswerten .....	504
A2 Berechnung der Dichte von Lichtwellen .....	508
<b>Literaturverzeichnis zur Ergänzung und Vertiefung</b> .....	511
1. Lehrbücher der Physik und Physikalischen Chemie .....	511
2. Lehrbücher der Atom- und Molekülphysik .....	511
3. Lehrbücher der Quantentheorie und Quantenchemie .....	511
4. Spezielle Literatur, soweit nicht bereits erwähnt .....	512
<b>Sachverzeichnis</b> .....	519



## Liste der wichtigsten verwendeten Symbole

$a$	Hyperfein-Kopplungskonstante (ESR) Einstein-Koeffizient
$a_k^+, a_k$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator für Fermi-Teilchen (7.50) f.
$A$	Eindimensionale irreduzible Darstellung
$\mathbf{A}$	Vektorpotential
$b$	Einstein-Koeffizient
$b_k^+, b_k$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator für Bose-Teilchen (7.47) f.
$\mathbf{B}$	Magnetische Feldstärke Magnetische Flußdichte
$B$	Rotationskonstante (9.13) Eindimensionale irreduzible Darstellung
$B_k^+, B_k$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator für Schwingungsquanten (11.131) ff.
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$c, C$	Konzentration
$c_i$	Entwicklungskoeffizient
$C, C_\varphi, C_n$	(Drehung um $2\pi/n$ ) Drehoperatoren
$\bar{C}_n$	Schraubungsoperator
$d$	Elektronenzustand im Atom
$D$	Determinante Feinstrukturkonstante (19.35) Dehnungskonstante (9.25)
$D, D_e, D_0$	Dissoziationsenergie
$e$	Elementarladung
$\mathbf{e}$	Einheitsvektor
$E$	Feinstrukturkonstante (ESR) Energie Identitätsoperator
$\mathbf{E}$	Elektrische Feldstärke
$\bar{E}$	Erwartungswert der Energie
$E_{\text{el}}$	Elektronische Energie
$E_{\text{kin}}, E_{\text{pot}}$	Kinetische bzw. potentielle Energie
$E_{\text{rot}}$	Rotationsenergie
$E_{\text{vib}}, E_V$	Schwingungs-Energie
$\Delta E$	Energiedifferenz
$f$	Oszillatorenstärke Zahl der Freiheitsgrade Elektronenzustand im Atom

$F$	Schwingungsterm
$F_{l,m}$	Kugelflächenfunktion
$g$	$g$ -Faktor (magnetisch)
$G$	Rotationsterm
$h$	Ordnung einer Gruppe
$\hbar = h/2\pi$	Plancksche Konstante ( $h =$ Plancksches Wirkungsquantum)
$H$	Hamilton-Funktion, Hamilton-Operator
$H_{k,k}$	Matrizelement des Hamilton-Operators (7.16)
$i$	Imaginäre Einheit
$i$	Inversionsoperator
$I$	Intensität
$I$	Kernspin
$J$	Rotations-Quantenzahl
	Spin-Spin-Kopplungskonstante (NMR)
$k$	Boltzmann-Konstante
	Federkonstante, Kraftkonstante
	Komponente eines Wellenvektors, ganze Zahl
$\mathbf{k}$	Wellenvektor
$l$	mittlere freie Weglänge
	Drehimpulsquantenzahl
$L$	Drehimpuls
	Drehimpulsoperator
$L_{l+m}$	Laguerresches Polynom (4.33)
$L_{\pm}$	Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für die $z$ -Komponente des Drehimpulses
$m$	Masse, magnetische Quantenzahl
$\mathbf{m}$	magnet. Moment
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons
$m_r$	reduzierte Masse
$M$	magnetische Quantenzahl
	Molekulargewicht
$n$	Brechungsindex
	Hauptquantenzahl
$n_i$	Anzahl, mit der eine $i$ -te irreduzible Darstellung in einer reduzierbaren Darstellung auftritt (6.47)
$n_{\lambda}$	Anzahl von Quanten im Zustand $\lambda$
$N$	Anzahl je Volumeneinheit
$N$	Drehimpuls der Molekül-Rotation
$N_A$	Avogadro-Zahl
$p$	Druck
	Elektronenzustand im Atom
	Impuls, Impulsoperator
$\mathbf{p}$	elektr. Dipolmoment
	Impuls, Impulsoperator
$p_{\mu\kappa}$	Impuls-Matrizelement (16.113)
$\bar{p}$	Erwartungswert des Impulses
$P$	Impuls, Projektionsoperator (6.58)
$\mathbf{P}$	Impulsoperator

$P_l^0$	Kugelfunktion
$P_l^m$	$(m \neq 0)$ zugeordnete Kugelfunktion
$Q$	Klasse einer Gruppe
$r$	Abstand, bes. von Elektronen
$\mathbf{r}$	Abstandsvektor
$R$	Abstand von Kernen
	Gaskonstante
	allgemeine Gruppenoperation
$\hat{R}$	reduzible Darstellungsmatrix
$R_e$	Gleichgewichtsabstand
$S$	Überlappungsintegral (4.43)
	Spin-Quantenzahl
$\mathbf{S}$	Resultierender Spin (13.8)
	Spinoperator
$S_m$	Drehspiegelungsoperator
$S_m(j)$	$(m = \pm 1/2)$ Spinfunktion
$S_+$	Erhöhungsoperator für die $z$ -Komponente des Gesamtspins (7.34)
$T$	Temperatur
	elektronischer Term
$T_1, T_2$	Relaxationszeiten
$v$	Geschwindigkeit
	Schwingungs-Quantenzahl
$V$	Potential
	Potentielle Energie
	Volumen
$w_{\mu\kappa}$	Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde
$W$	Energie
	Gesamtübergangswahrscheinlichkeit
$x_e$	Anharmonizitätskonstante
$\bar{x}$	Erwartungswert des Ortes (4.16)
$Z$	Kernladungszahl, Zahl der Anfangszustände
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
	Polarisierbarkeit
	Funktion von Trägheitsmomenten (11.72)
	Spinfunktion
	Winkel
$\beta$	Hyperpolarisierbarkeit
	Magnetische Polarisierbarkeit (3.36)
	Optische Polarisierbarkeit (3.14)
	Korrektur für Dehnungskonstante (10.24)
	Funktion von Trägheitsmomenten (11.72)
	zeitbezogene Entwicklungsfunktion
	Spinfunktion
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis
$\Gamma$	Darstellung einer Gruppe
	Linienbreite
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
$\delta(x)$	Diracsche Deltafunktion

XXII Liste der wichtigsten verwendeten Symbole

$\delta_{ij}$	Kronecker-Symbol
$\Delta$	Laplace-Operator, Differenzsymbol
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl Extinktionskoeffizient Kleinheitsparameter
$\eta$	Quantenausbeute
$\vartheta$	Sphärische Polarkoordinate
$\Theta$	Trägheitstensor, Trägheitsmoment (11.52)
$\Theta_{\mu\kappa}$	Übergangsdipolmoment (16.120) f.
$\lambda$	Quantenzahl für Bahndrehimpuls (13.2) Eigenwert einer Determinante; Index, der individuelle ebene Wellen mit dem Wellenvektor $k_\lambda$ unterscheidet
$\Lambda$	Gesamt-Bahndrehimpuls (13.4)
$\mu$	Übergangs-Matrixelement (15.6) magnetisches Moment Permeabilitätskonstante
$\xi_i$	Auslenkung aus der Ruhelage
$\pi$	(-Orbital) Molekülorbital (Linearkombination, insbesondere aus $p_z$ -Funktionen)
$\varrho(E)$	Energiedichte
$\varrho$	Dichte Spindichte (ESR)
$\sigma$	Spiegelungsoperator, Spinmatrizen Diamagnetische Abschirmung (NMR)
$\bar{\sigma}$	Gleitspiegelungsoperator
$\sum$	Summenzeichen
$\Sigma$	Molekül-Termsymbol (13.7)
$\varphi$	Wellenfunktion, sphärische Polarkoordinate
$\Phi$	Wellenfunktion
$\chi$	Wellenfunktion (insbesondere Oszillatorwellenfunktion)
$\chi(R), \chi_1(R)$	Charakter von $R$ in einer reduziblen bzw. irreduziblen Darstellung
$\psi$	Wellenfunktion
$\Psi$	Wellenfunktion von mehreren Elektronen
$\omega$	Kreisfrequenz $2\pi\nu$
$\Omega$	Elektronischer Gesamtdrehimpuls
$\Omega$	Raumwinkel
$\nabla$	Nabla-Operator