

# 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 <sub>2</sub> .....	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