

## Inhaltsverzeichnis

Vorwort IX

Einleitung XI

- 1 Experimentelle Daten 1
- 1.1 Was beobachtet man bei Versuchen zur UV/VIS-Spektroskopie? 1
- 1.2 Zusammenfassung 8

### Teil I Zustände 9

- 2 Der Zustandsraum 11
  - 2.1 Materiewellen und Wellenfunktionen 11
    - 2.1.1 Quantelung 11
    - 2.1.2 Die elektronische  $\Psi$ -Funktion 13
  - 2.2 Zustände 20
    - 2.2.1 Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung 20
    - 2.2.2 Der vollständige Zustandsraum 22
    - 2.2.3 Der unvollständige Zustandsraum 26
    - 2.2.4 Die Energie im Zustandsraum 28
    - 2.2.5 Der Elektronenspin 30
  - 2.3 Beschreibung von Molekülzuständen durch Wellenfunktionen 34
    - 2.3.1 Elektronen und Kerne: Molekülschwingungen und die Born-Oppenheimer-Näherung 34
    - 2.3.2 Ermittlung der  $\psi$ -Funktionen von Elektronenzuständen 40
    - 2.3.3 Kann man die Orbitalenergien messen? 59
  - 2.4 Symmetrie 61
    - 2.4.1 Butadien und die Charakterentafeln mit irreduziblen Darstellungen 65
    - 2.4.2 Benzol und die mehrdimensionalen Darstellungen 70
    - 2.4.3 Formaldehyd,  $\sigma$ -,  $n$ - und  $\pi$ -Elektronen 75
  - 2.5 Zusammenfassung 77

## Teil II Absorption – Erzeugung von angeregten Zuständen 79

- 3 Anregung von „reinen“ Zuständen 81**
  - 3.1 Die zeitabhängige Störungstheorie 81
  - 3.2 Der Störoperator  $\hat{H}'$  des Strahlungsfeldes 84
  - 3.3 Die Störung eines molekularen Systems durch ein elektromagnetisches Wechselfeld 86
    - 3.3.1 Die Dipolnäherung 87
    - 3.3.2 Höhere Multipolnäherungen 89
    - 3.3.3 Auswahlregeln 90
  - 3.4 Vibronische Zustände, Franck-Condon-Prinzip 93
  - 3.5 Verbindung zur praktischen Spektroskopie 99
    - 3.5.1 Absorptionsspektrum und Übergangsdipolmoment 100
    - 3.5.2 Absorptionsspektrum und Dipollänge 102
    - 3.5.3 Absorptionsspektrum und Oszillatorenstärke 103
    - 3.5.4 Beispiel *trans*-Azobenzol 106
  - 3.6 Optische Aktivität 107
    - 3.6.1 Phänomen 107
    - 3.6.2 Der Störoperator für die optische Aktivität 109
    - 3.6.3 Die Absorption von unpolarisiertem Licht durch eine enantiomere Form chiraler Moleküle 110
    - 3.6.4 Die Absorption von zirkularpolarisiertem Licht durch eine enantiomere Form chiraler Moleküle 112
  - 3.7 Zusammenfassung 117
- 4 Mischung von Zuständen durch Störpotenziale 119**
  - 4.1 Zeitunabhängige Störungstheorie 119
  - 4.2 Schwingungsinduzierte Übergänge 123
  - 4.3 Singulett-Triplett-Übergänge 130
    - 4.3.1 Mischung von Singulett- und Triplettzuständen 132
    - 4.3.2 Der Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator 134
    - 4.3.3 Ein Beispiel 139
  - 4.4 Molekülaggregate 141
    - 4.4.1 Der Grundzustand eines Dimeren 141
    - 4.4.2 Anregungszustände 142
    - 4.4.3 Auswahlregeln 145
    - 4.4.4 Höhere Aggregate 148
  - 4.5 Induzierte Optische Aktivität 150
    - 4.5.1 Asymmetrische Störung durch Punktladungen 150
    - 4.5.2 Asymmetrische Störung durch isotrop polarisierbare Gruppen 155
    - 4.5.3 Störung durch anisotrop polarisierbare Gruppen 160
    - 4.5.4 Sektorenregeln 164
  - 4.6 Zusammenfassung 168

**Teil III Deaktivierung angeregter Zustände 171**

- 5 Der angeregte Zustand 173**
  - 5.1 Eigenzustände und Nichteigenzustände 173
  - 5.2 Deaktivierungsprozesse 176
  - 5.3 Zusammenfassung 179
- 6 Deaktivierung durch Strahlung 181**
  - 6.1 Der Anregungszustand 181
  - 6.2 Stimulierte Emission 182
  - 6.3 Spontane Emission 184
    - 6.3.1 Die Einstein-Koeffizienten 184
    - 6.3.2 Die Lebensdauer 186
  - 6.4 Verbindung zur praktischen Spektroskopie 187
    - 6.4.1 Bestimmung der Quantenausbeute mithilfe von Absorptionsdaten 187
    - 6.4.2 Bestimmung der Quantenausbeute mithilfe von Standardproben 190
  - 6.5 Lichtverstärkung 190
  - 6.6 Zusammenfassung 192
- 7 Strahlungslose Deaktivierung 195**
  - 7.1 Internal Conversion 197
    - 7.1.1 Präparation des Ausgangszustands und seine Deaktivierung 197
    - 7.1.2 Der „Mechanismus“ der strahlungslosen Deaktivierung 202
    - 7.1.3 Modellvorstellungen der strahlungslosen Deaktivierung, Kopplung der vibronischen Zustände 213
    - 7.1.4 Resümee 230
  - 7.2 Intersystem Crossing 231
  - 7.3 Energieübertragung 232
    - 7.3.1 Singulett-Singulett-Energieübertragung: Der Förster-Mechanismus 237
    - 7.3.2 Triplett-Triplett-Energieübertragung: Der Dexter Mechanismus 246
    - 7.3.3 Resümee 249
  - 7.4 Elektronenübertragung 250
    - 7.4.1 Die klassische und halbklassische Theorien der Elektronenübertragung 253
    - 7.4.2 Die quantenmechanische Behandlung der Elektronentransferreaktion 275
    - 7.4.3 Resümee 302
  - 7.5 Zusammenfassung 303

**Anhang A Die zeitliche Entwicklung eines präparierten Zustands unter einer Störung 307**

**Anhang B Berechnungen 311**

- B.1 Umrechnung der Formel  $\langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_n \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_m - E_n) \langle \psi_m | x | \psi_n \rangle$  311
- B.2 Berechnung der Absorptionswahrscheinlichkeit 312

**Anhang C Übergänge eines Systems von einer auf die andere Potenzialfläche 315**

**Anhang D Ableitung der Schwingungsfunktion  $\chi_n(\xi)$  nach der Koordinate 319**

**Anhang E Skizze der Entwicklung der Formel von Levich und Dogonadze 321**

**Anhang F Fermi's Golden Rule 325**

**Literaturverzeichnis 329**

**Stichwortverzeichnis 331**