

|v

## Inhaltsverzeichnis

**Vorwort** *XI*

**Einleitung** *XV*

- 1      Übergang von der klassischen Physik zur Quantenmechanik** *1*
  - 1.1    Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle *2*
  - 1.2    Strahlung des Schwarzen Körpers *3*
  - 1.3    Der photoelektrische Effekt *6*
  - 1.4    Absorptions- und Emissionsspektren von Wasserstoffatomen *8*
  - 1.5    Molekülspektroskopie *11*
  - 1.6    Zusammenfassung *13*
    - Aufgaben *13*
    - Literatur *15*
  
- 2      Grundlagen der Quantenmechanik** *17*
  - 2.1    Postulate der Quantenmechanik *18*
  - 2.2    Die potenzielle Energie und Potenzialfunktionen *22*
  - 2.3    Demonstration der quantenmechanischen Prinzipien für ein einfaches, eindimensionales Ein-Elektronen-Modellsystem: Das Teilchen im Kasten *24*
  - 2.4    Das Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten, das ungebundene Teilchen und das Teilchen in einem Kasten mit endlichen Energiebarrieren *31*
  - 2.5    Reale Teilchen im Kasten: Konjugierte Polyene, Quantenpunkte und Quantenkaskadenlaser *35*
    - Aufgaben *38*
    - Literatur *40*

## VI | Inhaltsverzeichnis

<b>3</b>	<b>Störung stationärer Zustände durch elektromagnetische Strahlung</b>	<b>41</b>
3.1	Zeitabhängige Störungstheorie stationärer Zustände durch elektromagnetische Strahlung	41
3.2	Dipolerlaubte Absorptions- und Emissionsübergänge und Auswahlregeln für das Teilchen im Kasten	45
3.3	Einstein-Koeffizienten für die Absorption und Emission von Licht	47
3.4	Laser	50
	Aufgaben	52
	Literatur	53
<b>4</b>	<b>Der harmonische Oszillator, ein Modellsystem für die Schwingungen von zweiatomigen Molekülen</b>	<b>55</b>
4.1	Klassische Beschreibung eines schwingenden zweiatomigen Modellsystems	55
4.2	Die Schrödinger-Gleichung, Energieeigenwerte und Wellenfunktionen für den harmonischen Oszillator	57
4.3	Übergangsmoment und Auswahlregeln für Absorption für den harmonischen Oszillator	63
4.4	Der anharmonische Oszillator	66
4.5	Schwingungsspektren von zweiatomigen Molekülen	69
4.6	Zusammenfassung	72
	Aufgaben	73
	Literatur	74
<b>5</b>	<b>Infrarot und Raman-Schwingungsspektroskopie mehratomiger Moleküle</b>	<b>75</b>
5.1	Schwingungsenergie mehratomiger Moleküle: Normalkoordinaten und normale Schwingungsmoden	75
5.2	Quantenmechanische Beschreibung molekularer Schwingungen in mehratomigen Molekülen	79
5.3	Infrarotabsorptionsspektroskopie	82
5.3.1	Symmetrieüberlegungen für dipolerlaubte Übergänge	83
5.3.2	Bandenformen für Absorption und anomale Dispersion	84
5.4	Raman-Spektroskopie	88
5.4.1	Allgemeine Aspekte der Raman-Spektroskopie	88
5.4.2	Makroskopische Beschreibung der Polarisierbarkeit	89
5.4.3	Quantenmechanische Beschreibung der Polarisierbarkeit	90
5.5	Auswahlregeln für IR- und Raman-Spektroskopie mehratomiger Moleküle	94
5.6	Beziehung zwischen Infrarot- und Raman-Spektren: Chloroform	96
5.7	Zusammenfassung: Molekulare Schwingungen in Wissenschaft und Technologie	98
	Aufgaben	98
	Literatur	100

<b>6</b>	<b>Rotation von Molekülen und Rotationsspektroskopie</b>	<b>101</b>
6.1	Klassische Rotationsenergie von zwei- und mehratomigen Molekülen	102
6.2	Quantenmechanische Beschreibung des Drehimpulsoperators	105
6.3	Die Schrödinger-Gleichung für Rotation, Eigenfunktionen und Energieeigenwerte	107
6.4	Auswahlregeln für Rotationsübergänge	112
6.5	Rotationsabsorptionsspektren (Mikrowellenspektren)	113
6.5.1	Starre zweiatomige und lineare Moleküle	113
6.5.2	Prolate und oblate symmetrische Kreisel	116
6.5.3	Asymmetrische Kreisel	118
6.6	Rotationsschwingungsübergänge	119
	Aufgaben	121
	Literatur	123
<b>7</b>	<b>Atomstruktur: Das Wasserstoffatom</b>	<b>125</b>
7.1	Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom	126
7.2	Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom	128
7.3	Dipolverlaubte Übergänge für das Wasserstoffatom	134
7.4	Diskussion der Ergebnisse für das Wasserstoffatom	135
7.5	Elektronenspin	136
7.6	Räumliche Quantisierung des Drehimpulses	140
	Aufgaben	140
	Literatur	142
<b>8</b>	<b>Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)</b>	<b>143</b>
8.1	Allgemeine Bemerkungen	143
8.2	Rückblick auf Drehimpuls und Spindrehimpuls von Elektronen	144
8.3	Kernspin	146
8.4	Auswahlregeln, Übergangsenergien, Magnetisierung und Spinpopulationsanalyse	150
8.4.1	Auswahlregeln für den elektrischen Dipolübergang für ein Ein-Spin-Kern-System	150
8.4.2	Übergangsenergien	151
8.4.3	Magnetisierung	152
8.4.4	Analyse der Besetzung (Population) der Spinzustände	152
8.5	Chemische Verschiebung	153
8.6	Multispinsysteme	155
8.6.1	Nicht wechselwirkende Spins	155
8.6.2	Wechselwirkende Spins: Spin-Spin-Kopplung	157
8.6.3	Wechselwirkung mehrerer Spins	158
8.7	Puls-FT-NMR Spektroskopie	160
8.7.1	Allgemeine Bemerkungen	160
8.7.2	Beschreibung der NMR-Vorgänge durch die „Nettomagnetisierung“	161
	Aufgaben	162
	Literatur	163

## VIII | Inhaltsverzeichnis

<b>9</b>	<b>Atomstruktur: Mehr-Elektronen-Systeme</b>	<b>165</b>
9.1	Der Zwei-Elektronen-Hamilton-Operator, die Abschirmung und die effektive Kernladung	165
9.2	Das Pauli-Prinzip	167
9.3	Das Aufbauprinzip	168
9.4	Periodische Eigenschaften von Elementen	169
9.5	Atomenergieniveaus	171
9.5.1	Gute und schlechte Quantenzahlen und Termsymbole	171
9.5.2	Auswahlregeln für atomare Übergänge	174
9.6	Atomspektroskopie	175
9.7	Atomspektroskopie in der analytischen Chemie	176
	Aufgaben	177
	Literatur	178
 <b>10</b>	 <b>Elektronische Energieniveaus und Spektroskopie mehratomiger Moleküle</b>	 <b>179</b>
10.1	Molekülorbitale und chemische Bindung im $H_2^+$ -Molekülion	180
10.2	Molekülorbitaltheorie für homonukleare zweiatomige Moleküle	184
10.3	Termsymbole und Auswahlregeln für homonukleare zweiatomige Moleküle	187
10.4	Elektronische Spektren von zweiatomigen Molekülen	189
10.4.1	Das vibronische Absorptionsspektrum von Sauerstoff	189
10.4.2	Vibronische Übergänge und das Franck-Condon-Prinzip	192
10.5	Qualitative Beschreibung elektronischer Spektren mehratomiger Moleküle	194
10.5.1	Auswahlregeln für elektronische Übergänge	195
10.5.2	Gängige elektronische Chromophore	195
10.6	Fluoreszenzspektroskopie	199
10.6.1	Diagramm der Fluoreszenzenenergieniveaus (Jablonski-Diagramm)	199
10.6.2	Interkombination (intersystem crossing) und Phosphoreszenz	200
10.6.3	Zwei-Photonen-Fluoreszenz (Two-Photon Fluorescence, TPF)	201
10.6.4	Zusammenfassung der Mechanismen für Raman-, Resonanz-Raman- und Fluoreszenzspektroskopie	201
10.7	Optische Aktivität: elektronischer Zirkulardichroismus (ECD) und optische Rotation	203
10.7.1	Zirkular polarisiertes Licht und Chiralität	203
10.7.2	Manifestation der optischen Aktivität: optische Rotation, optische Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus	204
10.7.3	Optische Aktivität asymmetrischer Moleküle: das magnetische Übergangsmoment	206
10.7.4	Optische Aktivität dissymmetrischer Moleküle: Übergangskopplung und Exzitonmodell	208
10.7.5	Optische Aktivität in Molekülschwingungen	210
	Aufgaben	211
	Literatur	215

<b>11</b>	<b>Gruppentheorie und Symmetrie</b>	<b>217</b>
11.1	Symmetrioperationen und Symmetriegruppen	218
11.2	Darstellung einer Gruppe	222
11.3	Symmetriedarstellungen molekularer Schwingungen	230
11.4	Symmetriebasierte Auswahlregeln für dipolzulässige Prozesse	234
11.5	Auswahlregeln für die Raman-Streuung	236
11.6	Charaktertafeln von gängigen Punktgruppen	237
	Aufgaben	239
	Literatur	240
	<b>Lösungen zu den Aufgaben</b>	<b>241</b>
	<b>Anhang A Konstanten und Umrechnungsfaktoren</b>	<b>285</b>
	<b>Anhang B Näherungsmethoden: Variations- und Störungstheorie</b>	<b>287</b>
B.1	Allgemeine Bemerkungen	287
B.2	Variationsmethode	288
B.3	Zeitunabhängige Störungstheorie für nicht entartete Systeme	289
B.4	Detailliertes Beispiel für eine zeitunabhängige Störung: das Teilchen im Kasten mit geeigneter Potenzialfunktion	290
B.5	Zeitabhängige Störung molekularer Systeme durch elektromagnetische Strahlung	295
	Literatur	296
	<b>Anhang C Nicht lineare spektroskopische Methoden</b>	<b>297</b>
C.1	Allgemeine Formulierung nicht linearer Effekte	297
C.2	Nicht kohärente, nicht lineare Effekte: Hyper-Raman-Spektroskopie	298
C.3	Kohärente nicht lineare Effekte	300
C.3.1	Frequenzverdopplung	300
C.3.2	Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS)	302
C.3.3	Stimulierte Raman-Streuung (SRS) und femtosekundenstimulierte Raman-Streuung (FSRS)	305
C.4	Nachbemerkung	306
	Literatur	307
	<b>Anhang D Fourier-Transformationsmethodik</b>	<b>309</b>
D.1	Einführung in die Fourier-Transformationsspektroskopie	309
D.2	Datendarstellung in verschiedenen Domänen	310
D.3	Fourier-Serie	310
D.4	Fourier-Transformation	313
D.5	Diskrete und schnelle Fourier-Transformationsalgorithmen	315
D.6	FT-Implementierung in EXCEL oder MATLAB	316
	Literatur	317

x | *Inhaltsverzeichnis*

**Anhang E Beschreibung der Spinwellenfunktionen durch  
Pauli-Spinmatrizen 319**

- E.1 Die Formulierung der Spin-Eigenfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  als Vektoren 320
- E.2 Form der Pauli-Spinmatrizen 321
- E.3 Eigenwerte der Spinmatrizen 323
- Literatur 324

**Stichwortverzeichnis 325**