

Springer-Lehrbuch



Hermann Haken Hans Christoph Wolf

Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen
und theoretischen Grundlagen

Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage

Mit 261 Abbildungen und 43 Tabellen

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg GmbH

Professor Dr. Dr. h. c. *Hermann Haken*

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57
D-70550 Stuttgart

Professor Dr. *Hans Christoph Wolf*

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57
D-70550 Stuttgart

ISBN 978-3-662-08831-9

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Haken, Hermann:

Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen : mit 43 Tabellen / Hermann Haken ; Hans Christoph Wolf. – 2., verb. und erw. Aufl.

(Springer-Lehrbuch)

ISBN 978-3-662-08831-9

ISBN 978-3-662-08830-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-08830-2

NE: Wolf, Hans C.:

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, 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-Verlag Berlin Heidelberg 1992, 1994

Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1994

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1994

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: K + V Fotosatz, Beerfelden

SPIN: 10099475

56/3140-5 4 3 2 1 0 – Gedruckt auf säurefreiem Papier

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 Quanten-*

physik 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 supra-molekularer Funktionseinheiten und die molekulare Mikroelektronik.

Die Zeichnungen wurden von Frau *Christa Müller* angefertigt. Die umfangreichen Schreibarbeiten 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

1. Einleitung	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
2. Mechanische Eigenschaften von Molekülen, Größe, Masse	9
2.1 Größe	9
2.2 Form der Moleküle	15
2.3 Masse	17
2.4 Impuls, kinetische Energie	19
3. Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern	21
3.1 Dielektrische Eigenschaften	21
3.2 Unpolare Moleküle	23
3.3 Polare Moleküle	26
3.4 Brechungsindex, Dispersion	29
3.5 Die Anisotropie der Polarisierbarkeit	31
3.6 Moleküle im Magnetfeld, Grundbegriffe und Definitionen	32
3.7 Diamagnetische Moleküle	35
3.8 Paramagnetische Moleküle	36
4. Einführung in die Theorie der chemischen Bindung	39
4.1 Eine Erinnerung an die Quantenmechanik	39
4.2 Heteropolare und homöopolare Bindung	45
4.3 Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+	45
4.4 Das Wasserstoff-Molekül H_2	52
4.4.1 Das Variationsprinzip	52
4.4.2 Die Methode von Heitler-London	53
4.4.3 Kovalent-ionische Resonanz	61
4.4.4 Die Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch	62
4.4.5 Vergleich der Wellenfunktionen	63
4.5 Die Hybridisierung	65
5. Symmetrien und Symmetrioperationen. Ein erster Einblick	69
5.1 Einige Grundbegriffe	69
5.2 Anwendung auf das Benzol: Die Wellenfunktion der π -Elektronen nach der Hückel-Methode	72
5.3 Nochmals das Hückel-Verfahren. Die Energie der π -Elektronen	76

5.4	Slater-Determinanten	79
5.5	Die Wellenfunktion beim Ethylen. Parität	80
5.6	Zusammenfassung	82
6.	Symmetrien und Symmetrioperationen. Ein systematischer Zugang*	83
6.1	Grundbegriffe	83
6.2	Molekulare Punktgruppen	86
6.3	Die Auswirkung von Symmetrioperationen auf Wellenfunktionen ..	90
6.4	Ähnlichkeitstransformationen und Reduktion der Matrizen	93
6.5	Grundbegriffe der Darstellungstheorie der Gruppen	95
6.5.1	Der Begriff der Klasse	95
6.5.2	Charakter einer Darstellung	96
6.5.3	Die Bezeichnungen für irreduzible Darstellungen	99
6.5.4	Die Reduktion einer Darstellung	100
6.6	Zusammenfassung	102
6.7	Ein Beispiel: das H ₂ O-Molekül	103
7.	Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie	113
7.1	Problemstellung und Übersicht	113
7.1.1	Hamilton-Operator und Schrödinger-Gleichung	113
7.1.2	Slater-Determinante und Energie-Erwartungswerte	114
7.2	Die Hartree-Fock-Gleichung. Die „Self-Consistent-Field“ (SCF)-Methode	116
7.3	Das Hartree-Fock-Verfahren bei einer abgeschlossenen Schale	117
7.4	Die unbeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	119
7.5	Die eingeschränkte SCF-Methode für offene Schalen	120
7.6	Korrelationsenergie	122
7.7	Koopman's Theorem	122
7.8	Konfigurationswechselwirkung	122
7.9	Die 2. Quantisierung*	125
7.10	Zusammenfassung der Resultate der Kap. 4–7	127
8.	Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht	129
8.1	Spektralbereiche	129
8.2	Übersicht über die optischen Molekülspektren	130
8.3	Weitere experimentelle Methoden	133
9.	Rotationsspektren	135
9.1	Mikrowellen-Spektroskopie	135
9.2	Zweiatomige Moleküle	136
9.2.1	Das Spektrum des starren Rotators (Hantel-Modell)	136
9.2.2	Intensitäten	140
9.2.3	Der nicht-starre Rotator	142
9.3	Isotopie-Effekte	144
9.4	Stark-Effekt	146
9.5	Mehratomige Moleküle	147
10.	Schwingungsspektren	153
10.1	Infrarot-Spektroskopie	153
10.2	Zweiatomige Moleküle, harmonische Näherung	154

10.3	Zweiatomige Moleküle. Der anharmonische Oszillator	157
10.4	Rotations-Schwingungs-Spektren zweiatomiger Moleküle. Der rotierende Oszillator und die Rotationsstruktur der Banden	164
10.5	Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	170
10.6	Anwendung der Schwingungsspektroskopie	175
10.7	Infrarot-Laser	176
10.8	Mikrowellen-Maser	177
11.	Quantenmechanische Behandlung	
	von Rotations- und Schwingungsspektren	179
11.1	Das 2-atomige Molekül	179
	11.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	179
	11.1.2 Rechtfertigung der Vernachlässigungen	185
11.2	Die Rotation drei- und mehratomiger Moleküle	187
	11.2.1 Der Ausdruck für die Rotationsenergie	187
	11.2.2 Der symmetrische Kreisel	191
	11.2.3 Der asymmetrische Kreisel	192
11.3	Die Schwingungen drei- und mehratomiger Moleküle	196
11.4	Symmetrie und Normalkoordinaten	203
11.5	Zusammenfassung	208
12.	Raman-Spektren	209
12.1	Der Raman-Effekt	209
12.2	Schwingungs-Raman-Spektren	210
12.3	Rotations-Raman-Spektren	213
12.4	Kernspin-Einflüsse auf die Rotationsstruktur	217
13.	Elektronen-Zustände	223
13.1	Der Aufbau von Bandenspektren	223
13.2	Bindungstypen	224
13.3	Einelektronenzustände zweiatomiger Moleküle	224
13.4	Mehrelektronenzustände und elektronische Gesamtzustände von zweiatomigen Molekülen	231
14.	Elektronenspektren von Molekülen	239
14.1	Schwingungsstruktur der Bandensysteme kleiner Moleküle, Franck-Condon-Prinzip	239
14.2	Rotationsstruktur von elektronischen Bandenspektren kleiner Moleküle, Übersicht und Auswahlregeln	246
14.3	Die Rotationsstruktur der Bandenspektren kleiner Moleküle, Fortrat-Diagramme	248
14.4	Dissoziation, Prädissociation	252
14.5	Anwendung von Bandenspektren	255
14.6	Elektronische Spektren größerer Moleküle	256
15.	Weiteres zur Methodik der Molekülspektroskopie	263
15.1	Absorption von Licht	263
15.2	Strahlungslose Prozesse	265
15.3	Emission von Licht	267

15.4 Kalte Moleküle	268
15.5 Farbstoff-Laser	272
15.6 Hochauflösende Zweiphotonen-Spektroskopie	272
15.7 Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie	274
15.8 Photoelektronen-Spektroskopie	276
15.9 Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie	279
16. Wechselwirkung von Molekülen mit Licht:	
Quantentheoretische Behandlung	281
16.1 Eine Übersicht	281
16.2 Zeitabhängige Störungstheorie	282
16.3 Die spontane und induzierte Emission sowie die Absorption von Licht durch Moleküle	287
16.3.1 Die Form des Hamilton-Operators	287
16.3.2 Die Form der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände	290
16.3.3 Die allgemeine Form der Matrixelemente	291
16.3.4 Übergangswahrscheinlichkeiten und Einstein-Koeffizienten ..	293
16.3.5 Berechnung des Absorptionskoeffizienten	300
16.3.6 Übergangsmomente, Oszillatorenstärke und räumliche Mittelung	301
16.4 Das Franck-Condon-Prinzip	304
16.5 Auswahlregeln	307
16.6 Zusammenfassung von Kap. 16	311
17. Theoretische Behandlung des Raman-Effektes und Elemente der nichtlinearen Optik	313
17.1 Zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung	313
17.2 Theoretische Behandlung des Raman-Effektes	316
17.3 Zwei-Photonen-Absorption	325
18. Magnetische Kernresonanz	329
18.1 Grundlagen der Kernspin-Resonanz	329
18.1.1 Kernspins im Magnetfeld	329
18.1.2 Messung von Kernspin-Resonanz	331
18.2 Protonenresonanz in Molekülen	332
18.2.1 Die chemische Verschiebung	332
18.2.2 Feinstruktur, direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung	336
18.2.3 Feinstruktur, indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung zwischen 2 Kernen	336
18.2.4 Indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen	338
18.3 Dynamische Prozesse, Relaxationszeiten	341
18.4 Kernspin-Resonanz anderer Kerne	344
18.5 Zweidimensionale Kernspin-Resonanz	344
18.6 Anwendungen der Kernspin-Resonanz	346
19. Elektronenspin-Resonanz	347
19.1 Grundlagen	347
19.2 Der <i>g</i> -Faktor	348

Inhaltsverzeichnis	XIII
19.3 Hyperfeinstruktur	349
19.4 Feinstruktur	355
19.5 Berechnung von Feinstrukturtensor und Spinwellenfunktionen von Tripletzuständen	356
19.6 Doppelresonanzverfahren: ENDOR	364
19.7 Optischer Nachweis magnetischer Resonanz	365
19.8 Anwendungen der ESR	369
20. Große Moleküle, Biomoleküle, Übermoleküle	371
20.1 Bedeutung für Physik, Chemie und Biologie	371
20.2 Polymere	372
20.3 Molekulare Erkennung, Molekularer Einschluß	376
20.4 Energieübertragung, Sensibilisierung	378
20.5 Moleküle für Photoreaktionen in der Biologie	380
20.6 Moleküle als Grundbausteine des Lebens	383
20.7 Molekulare Funktionseinheiten	386
21. Molekulare Elektronik und andere Anwendungen	391
21.1 Was ist das?	391
21.2 Molekulare Leiter	392
21.3 Moleküle als Schalter	394
21.4 Moleküle als Energieleiter	396
21.5 Molekulare Speicher	398
21.6 Spektroskopie einzelner Moleküle in kondensierter Phase	400
21.7 Elektrolumineszenz, Leuchtdioden	402
21.8 Ausblick: Intelligente molekulare Materialien	403
Anhang	405
A1. Die Berechnung von Erwartungswerten für Wellenfunktionen, die durch Determinanten dargestellt sind	405
A1.1 Berechnung von Determinanten	405
A1.2 Berechnung von Erwartungswerten	406
A2. Berechnung der Dichte von Lichtwellen	410
Literaturverzeichnis	413
Sachverzeichnis	419
Fundamental-Konstanten der Atomphysik (Vordere Einbandinnenseite)	
Energie-Umrechnungstabelle (Hintere Einbandinnenseite)	

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_φ, C_n	(Drehung um $2\pi/n$) Drehoperatoren
\tilde{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_{el}	elektronische Energie
$E_{\text{kin}}, E_{\text{pot}}$	Kinetische bzw. potentielle Energie
E_{rot}	Rotationsenergie
E_{vib}, E_V	Schwingungs-Energie
ΔE	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
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
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 reduziblen Darstellung auftritt (6.47)
n_{λ}	Anzahl von Quanten im Zustand λ
N	Anzahl je Volumeneinheit
N	Drehimpuls der Molekül-Rotation
N_A	Avogadro-Zahl
p	Druck
	Elektronenzustand im Atom
	Impuls, Impulsoperator
p	elektr. Dipolmoment
	Impuls, Impulsoperator
$p_{\mu\kappa}$	Impuls-Matrizelement (16.113)
\bar{p}	Erwartungswert des Impulses
P	Impuls, Projektionsoperator (6.58)
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
S	Resultierender Spin (13.8) Spinoperator
S_m	Drehspiegelungsoperator
$S_m(j)$	($m = \pm 1/2$) Spinfunktion
S_+	Erhöhungsoperator für die z -Komponente des Gesam spins (7.34)
T	Temperatur elektronischer Term
T_1, T_2	Relaxationszeiten
v	Geschwindigkeit Schwingungs-Quantenzahl
V	Potential Potentielle Energie Volumen Winkelgeschwindigkeit
$w_{\mu\nu\kappa}$	Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde
W	Energie Gesamtübergangswahrscheinlichkeit
x_e	Anharmonizitätskonstante
\bar{x}	Erwartungswert des Ortes (4.16)
Z	Kernladungszahl, Zahl der Anfangszustände
α	Absorptionskoeffizient Polarisierbarkeit Funktion von Trägheitsmomenten (11.72) Spinfunktion Winkel
β	Hyperpolarisierbarkeit Magnetische Polarisierbarkeit (3.36) Optische Polarisierbarkeit (3.14) Funktion von Trägheitsmomenten (11.72) zeitbezogene Entwicklungsfunktion Spinfunktion
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
Γ	Darstellung einer Gruppe
δ	chemische Verschiebung (NMR)
$\delta(x)$	Diracsche Deltafunktion
δ_{ij}	Kronecker-Symbol
Δ	Laplace-Operator, Differenzsymbol
ϵ	Dielektrizitätszahl Extinktionskoeffizient Kleinheitsparameter

η	Quantenausbeute
ϑ	Sphärische Polarkoordinate
θ	Trägheitstensor, Trägheitsmoment (11.52)
$\theta_{\mu\kappa}$	Übergangsdipolmoment (16.120) f.
λ	Quantenzahl für Bahndrehimpuls (13.2)
	Eigenwert einer Determinante; Index, der individuelle ebene Wellen mit dem Wellenvektor k_λ unterscheidet
Λ	Gesamt-Bahndrehimpuls (13.4)
μ	Übergangs-Matrixelement (15.6)
	magnetisches Moment
	Permeabilitätskonstante
ξ_i	Auslenkung aus der Ruhelage
π	(-Orbital) Molekülorbital (Linearkombination, insbesondere aus p_z -Funktionen)
$\varrho(E)$	Energiedichte
ϱ	Dichte
	Spindichte (ESR)
σ	Spiegelungsoperator, Spinmatrizen
	Diamagnetische Abschirmung (NMR)
$\bar{\sigma}$	Gleitspiegelungsoperator
\sum	Summenzeichen
Σ	Molekül-Termsymbol (13.7)
φ	Wellenfunktion, sphärische Polarkoordinate
Φ	Wellenfunktion
χ	Wellenfunktion (insbesondere Oszillatorwellenfunktion)
$\chi(R), \chi_1(R)$	Charakter von R in einer reduziblen bzw. irreduziblen Darstellung
ψ	Wellenfunktion
Ψ	Wellenfunktion von mehreren Elektronen
ω	Kreisfrequenz $2\pi\nu$
Ω	Elektronischer Gesamtdrehimpuls
Ω	Raumwinkel
∇	Nabla-Operator