

Physikalische Chemie III - Molekulare Quantenmechanik

Robin Sieber | RW/CSE | ETH Zürich | Frühlingssemester 2022

Mathematische Grundlagen

Skalarprodukt

- Zweier Vektoren $\vec{y}, \vec{z} \in \mathbb{C}$:

$$\langle \vec{y} | \vec{z} \rangle = \sum_{k=1}^n y_k^* z_k$$

- Zweier (komplexwertigen) Funktionen Ψ_1, Ψ_2 :

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^* \Psi_2 dx$$

- Eine komplexe Funktion ist *quadratisch integrierbar*, wenn $\langle \Psi | \Psi \rangle < \infty$ gilt.
- Funktionen sind *normiert* wenn, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ gilt.
- Zwei Funktionen sind *orthonormiert*, wenn $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$ gilt.

Operatoren

- Ein Operator \hat{A} ist eine Rechenvorschrift (Ableitung, Multiplikation etc.), die auf eine Funktion wirkt.
- Der *Kommutator* zweier Operatoren ist folgendermassen definiert:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -[\hat{B}, \hat{A}]$$

- Für Kommutatoren gelten folgende Rechenregeln:
 - $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$
 - $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$
 - $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]\hat{D} + \hat{A}\hat{C}[\hat{B}, \hat{D}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{D}\hat{B} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{D}]\hat{B}$
- Der Kommutator ist selbst ein Operator.

Matrizen

- Die adjungierte Matrix A^\dagger ist die Transponierte der komplex konjugierten Matrix A .
- A ist *selbstadjungiert*, wenn $(A^\dagger)_{ij} = (A)_{ji}^*$ gilt.

Kapitel 1

- $E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\omega$
- Stefan: $U \propto T^4$, $M \propto \sigma T^4$; Wien: $\lambda_{\max} = 0.201hc/kT$
- Rayleigh-Jeans: $dU(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} d\nu \Rightarrow U_{\text{tot}} = \infty$
- Planck: $dU(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{\exp(-h\nu/kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \right) d\nu \Rightarrow U_{\text{tot}} < \infty$
- De-Broglie: $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)) = \Psi_0 \exp(\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et))$, $\lambda_i = h/p_i, i = x, y, z$

Kapitel 2: Schrödinger-Gleichung

In der Quantenmechanik werden messbare physikalische Grössen als Observablen bezeichnet und durch Operatoren oder Matrizen dargestellt.

- Ortsoperator $\hat{x} = x$
- Impulsoperator $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$
- $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

Korrespondenzprinzip

Um die Schrödinger-Gleichung eines beliebigen Systems aufzustellen, verwenden wir das folgende Rezept:

1. Die klassische Energie des Systems als Funktion der Ortskoordinaten (x, y, z) und der Impulskoordinaten (p_x, p_y, p_z) ausdrücken.
2. Orts- und Impulskoordinaten durch Orts- und Impulsoperatoren ersetzen, um den *Hamilton-Operator* \hat{H} zu erhalten.
3. *Schrödinger-Gleichung* $\hat{H}\Psi = E\Psi$ aufstellen.

Nicht die ganze QM kann durch dieses Prinzip hergeleitet werden, da es auch rein quantenmechanische Erscheinungen, wie z.B. den Spin gibt.

Eine erste Skizze der Quantenmechanik

- In der QM werden Teilchen durch (i. Allg. komplexwertige) Wellenfunktionen dargestellt.
- Messgrössen/Observablen werden durch Operatoren oder Matrizen dargestellt und sind i. Allg. komplexwertig.
- Die experimentellen Messwerte einer Observablen sind die Eigenwerte der Eigenwertgleichung $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$, wobei Ψ_n eine Eigenfunktion und a_n ein Eigenwert von \hat{A} ist.

Kapitel 3: Postulate und Theoreme der Quantenmechanik

Postulat 1

In der Quantenmechanik wird ein abgeschlossenes System durch seinen Hamilton-Operator \hat{H} vollständig charakterisiert.

- Den Hamilton Operator erhält man gemäss Korrespondenzprinzip.
- Abgeschlossene Systeme sind eine Idealisierung. Messungen sind immer eine Verletzung dieser Isoliertheit.
- Bei der Aufstellung des Hamilton-Operators müssen alle Beiträge berücksichtigt werden, die für die Problemstellung relevant sind.

Postulat 2

Der Vektorraum der Eigenfunktionen φ_n des Hamilton-Operators \hat{H} ist ein Hilbert-Raum mit Skalarprodukt definiert in Kapitel 1.

Die Gesamtheit aller (i. Allg. komplexen) orthonormalen (d.h. $\langle m|n \rangle = \delta_{mn}$) Eigenfunktionen bildet eine Basis des Hilbert-Raums. Jede beliebige Zustandsfunktion Ψ in diesem Raum kann als Linearkombination der Basisfunktionen φ_n dargestellt werden.

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n.$$

Jeder messbaren physikalischen Eigenschaft eines Systems entspricht ein selbstadjungierter, linearer Operator \hat{A} . Dieser physikalischen Eigenschaft kann nur dann ein Wert zugeordnet werden, wenn der Zustandsvektor Ψ des Systems ein Eigenvektor von \hat{A} ist, d.h. $\Psi = \varphi_n$ mit $\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$, wobei a_n dann der Wert dieser Eigenschaft ist.

- Ist das System im Zustand φ_n , ergibt eine Messung von A den Wert a_n und das System bleibt unverändert.
- Ist das System eine Superposition $\Psi = \sum_n c_n \varphi_n$, dann entspricht die Messung von A einer immer nicht-deterministischen Projektion von Ψ auf eine Eigenfunktion φ_n mit Wahrscheinlichkeit $c_n^* c_n = |c_n|^2$ und ergibt den Wert a_n .

Postulat 3

Der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_\Psi$ einer Observablen \hat{A} für ein System mit normierter Zustandsfunktion Ψ ist gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau.$$

Wenn Ψ nicht normiert ist, ist der Erwartungswert gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle_\Psi = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}.$$

- Der Erwartungswert wird interpretiert als arithmetischer Mittelwert der Messwerte von \hat{A} an einer grossen Anzahl gleichartiger Systeme mit gleicher Zustandsfunktion Ψ .
- In der Dirac'schen Bra-Ket-Notation kann man der Erwartungswert schreiben als $\langle \hat{A} \rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle n | \hat{A} | m \rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c_m a_m \langle n | m \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n$.

Matrixdarstellung von Operatoren

Sei $\{\varphi_n\}$ eine vollständige, orthonormierte Basis von Eigenfunktionen des Operators \hat{A} . \hat{A} kann äquivalent als Matrix dargestellt werden, wobei für die Elemente der Matrix

$$A_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_m d\tau = \langle n | \hat{A} | m \rangle$$

gilt.

Theorem 1

Selbstadjungierte, lineare Operatoren haben reelle Eigenwerte.

- Laut Postulat 2 erhält man bei einer Messung immer einen Eigenwert des Operators. Da diese immer reell sind, müssen quantenmechanische Operatoren demnach selbstadjungiert sein.

Theorem 2

Eigenfunktionen von selbstadjungierten Operatoren sind orthogonal, wenn sie verschiedene Eigenwerte haben.

- Wenn zwei oder mehrere Eigenfunktionen denselben Eigenwert haben, sind sie nicht automatisch orthogonal. Sie können aber immer orthogonal gewählt werden (mit Gram-Schmidt).

Theorem 3

Wenn zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} eine gemeinsame (vollständige) Basis von Eigenfunktionen φ_i haben, dann kommutieren die Operatoren.

Theorem 4

Wenn zwei Operatoren kommutieren, dann kann man eine gemeinsame (vollständige) Basis von Eigenfunktionen der beiden Operatoren ermitteln.

Bedingungen für Wellenfunktionen

1. Ψ muss quadratisch integrierbar sein. Diese Bedingung gilt nur für gebundene Systeme. Nicht gebundene Systeme (z.B. freies Teilchen) lassen sich nicht einfach normieren.
2. Ψ muss eindeutig definiert sein (single-valued).
3. Ψ muss stetig sein
4. $\frac{d\Psi}{dx}$ muss differenzierbar sein (also Ψ zweimal diff'bar), und ist im Allgemeinen, aber nicht immer, stetig.

Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Der Operator $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle$ gibt die Abweichung der Messwerte der Observablen \hat{A} vom Erwartungswert $\langle\hat{A}\rangle$ an. Die Streuung (Dispersion) der Messwerte für ein System mit Ψ als Anfangszustand ist somit gegeben durch

$$\sigma_{A,\Psi}^2 = \left\langle \left(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \right)^2 \right\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2 = (\Delta A)^2$$

Wichtig: Beachte Unterschied zwischen $\Delta\hat{A}$ und ΔA ! $\Delta A = \sqrt{\langle\hat{A}^2\rangle}$ ist eine Zahl, die als statistische Unbestimmtheit (Streuung) einer Observablen interpretiert werden kann und $\Delta\hat{A}$ ist ein Operator.

Die **Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation** ist gegeben durch

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|.$$

Variationsprinzip

Ziel: Grundzustandsenergie abschätzen

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_1$$

Postulat 4

Die Zeitevolution eines abgeschlossenen Systems mit zeitunabhängigem Hamilton-Operator wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{d\Psi(q_i, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(q_i, t)$$

wobei Ψ von den Ortskoordinaten und der Zeit abhängt. Ausserdem muss eine Anfangsbedingung Ψ_0 gegeben sein.

- Ansatz: $\Psi_n(q_i, t) = \varphi_n(q_i)\Theta_n(t) \Rightarrow \dots \Rightarrow \Psi(q_i, t) = \varphi_n(q_i) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)$
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist **zeitunabhängig**: $|\Psi(q_i, t)|^2 d\tau = \Psi^* \Psi d\tau = |\varphi_n(q_i)|^2 d\tau$. EF von \hat{H} sind also stationäre Zustände.

Erhaltungssätze

- Erhaltungssätze der klassischen Physik sind (mit Anpassungen) auch in der QM gültig.
- In der QM gelten die Erhaltungssätze nur in Bezug auf Erwartungswerte.
- Hat eine Observable \hat{A} einen konstanten Erwartungswert (d.h. unabhängig von der Zeitentwicklung des Systems), dann ist sie eine sog. *Erhaltungsgrösse*.
- Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes von \hat{A} ist proportional zum Erwartungswert des Kommutators von \hat{A} und \hat{H} :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

- \hat{A} ist eine **Erhaltungsgrösse**, wenn \hat{A} mit \hat{H} kommutiert.

Zusammenfassung Erhaltungsgrössen

Erhaltungsgrössen \hat{A} ($\Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{H}] = 0$) sind besonders wichtig in der QM, weil

- \hat{A} und \hat{H} eine gemeinsame Basis vollständige Basis von Eigenfunktionen haben (Thm. 3 & 4)
- stationäre Zustände φ_n mit $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$ einen definierten Wert a_n für die physikalische Grösse \hat{A} haben (Postulat 3)
- der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ bezüglich einer *beliebigen* Zustandsfunktion Ψ unter der Zeitentwicklung des Systems erhalten bleibt.

Bahn-, Spin und Gesamtdrehimpuls

Da der freie Raum isotrop ist, muss der Gesamtdrehimpuls \vec{J} erhalten bleiben. Experimente zeigen, dass in Atomen der Bahndrehimpuls \vec{L} nicht erhalten bleibt.

Postulat 5

Der Spindrehimpuls \vec{S} eines abgeschlossenen Systems ist der Anteil des Gesamtdrehimpulses, der nicht auf einen Bahndrehimpuls zurückzuführen ist:

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{J}} - \hat{\vec{L}}$$

Spins kommen in der relativistischen Formulierung der Quantenmechanik vor. Die Existenz des Spins muss aber im Rahmen einer nicht-relativistischen Theorie postuliert werden.

Seperabilität der Schrödinger-Gleichung

Besteht der Hamilton-Operator \hat{H} eines abgeschlossenen Systems aus zwei oder mehreren Operatoren (\hat{H}_a, \hat{H}_b), die sich auf separate Variablenräume auswirken, ist die entsprechende Schrödinger-Gleichung separabel. Es gilt: **TODO**

Entartung

Manchmal haben mehrere Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung denselben Eigenwert. Man spricht dann von *Entartung*. Dabei gibt der **Entartungsfaktor** g_i an, wie viele Zustände denselben Energieeigenwert E_i haben.

Satz über entartete Zustände

Es seien φ_1 und φ_2 zwei Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators zum selben Eigenwert $E_1 = E_2 = E$. Eine beliebige Linearkombination von φ_1 und φ_2

$$\Psi = c_1\varphi_1 \pm c_2\varphi_2$$

ist auch eine Eigenfunktion von \hat{H} zum selben Eigenwert E .

Kapitel 4: Lineare Bewegungen

Freies Teilchen (1D)

- Einfachstes System, das quantenmechanisch behandelt werden kann
- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$
- allg. Lösung: $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ mit $k = \sqrt{2mE_k\hbar^{-2}}$
- Folgende Spezialfälle werden untersucht:
 - $B = 0$: $\Psi_k(x) = Ae^{ikx}$ ist eine Eigenfunktion von \hat{H} zum Eigenwert $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Ψ_k ist auch eine EF vom Impuls \hat{p}_x mit EW $p_{x,k} = \hbar k$ (\rightarrow Bewegung nach rechts).
 - $A = 0$: $\Psi_{-k}(x) = Be^{-ikx}$ ist eine Eigenfunktion von \hat{H} zum Eigenwert $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Ψ_{-k} ist auch eine EF vom Impuls \hat{p}_x mit EW $p_{x,k} = -\hbar k$ (\rightarrow Bewegung nach links).
 - $A = B \neq 0$: $\Psi_{\pm k} = 2A \cos(kx)$ ist eine EF von \hat{H} mit EW $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. $\hat{p}\Psi_{\pm k} = 2A i \hbar k \sin(kx)$ ist *keine* EF vom Impuls. Dieser ist also nicht definiert. $\Psi_{\pm k}$ ist eine

Superposition von zwei Wellen mit gleicher Gewichtung. Eine Messung ergibt mit gleicher W'keit entweder $\hbar k$ oder $-\hbar k$, der Erwartungswert $\langle \hat{p} \rangle = 0$

Teilchen im 1D Kasten

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ mit Potential $V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$
- $\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$
- Für $n = 0$ existiert keine Lösung
- Das System hat eine Nullpunktsenergie $E_1 \neq 0$
- Die Anzahl Knoten (Nullstellen von Ψ_n) im Intervall $[0, L]$ ist $n - 1$ und wächst mit zunehmender Energie.

Teilchen im 2D/3D Kasten

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y)$ mit Potential $V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x \in [0, L_x] \wedge y \in [0, L_y] \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- Schrödinger-Gleichung ist gem. Definitionen separabel und kann mit dem Ansatz $\Psi(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$ gelöst werden.
- $E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\Psi_{n_y}(y)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{n_x}(x) + \frac{1}{\Psi_{n_x}(x)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi_{n_y}(y) \right)$
- Das Problem lässt sich also x - und y -Richtung aufteilen mit
 - $\Psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right)$
 - $\Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)$
- $\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)$
- $E = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8mL_x^2} + \frac{\hbar^2 n_y^2}{8mL_y^2} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$
- Die Bewegung des Teilchens in x - und y -Richtung ist unabhängig voneinander, falls der Raum im Kasten homogen ist.
- **#QZ = #dim**, hier 2: n_x, n_y
- Für $L_x = L_y$ gilt $E_{n_x} = E_{n_y} \rightarrow$ es gibt somit eine entartete Lösung.
- Die Ergebnisse lassen sich leicht auf drei Dimensionen erweitern:
 - $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \Psi_{n_x}(x) \Psi_{n_y}(y) \Psi_{n_z}(z)$$

$$= \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

Tunneleffekt

Betrachte ein Teilchen mit einem Potential V , das eine rechteckige Barriere aufweist: $V(x) =$

$$\begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \vee x > D \\ V & \text{für } 0 \leq x \leq D \end{cases}$$

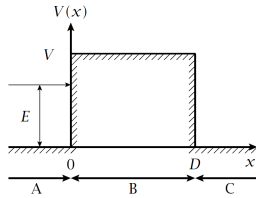


Figure 1: Potential mit endlicher Barriere

Die Schrödinger-Gleichung für das System lautet: $\hat{H}\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi + V(x)\Psi$. Die allgemeine

Lösung für A, B und C lautet: $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ mit $k = \sqrt{\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}} = i\kappa$, wobei wir für den Teil A die Koeffizienten A, B, k, für B A', B', k' und für C A'', B'', k nutzen.

Fall 1: $D \rightarrow \infty$ (Potentialstufe):

Die Wellenfunktion im Bereich B muss $B' = 0$ und somit ist $\Psi_B(x) = A'e^{-\kappa x}$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi_B^* \Psi_B dx = A'^2 e^{-2\kappa x} dx$. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Bereich B vorzufinden nimmt mit zunehmenden x exponentiell ab, es existiert aber trotzdem eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im klassisch verbotenen Bereich B vorzufinden.

Fall 2: $D < \infty$ (Barriere mit endlicher Breite):

Randbedingungen: Ψ und $\frac{d\Psi}{dx}$ bei $x = 0$ und $x = D$ stetig sein. Es resultiert die Tunnelwahrscheinlichkeit $P_T = (|A''|/|A|)^2 \approx \frac{16E(V-E)}{V^2} e^{-2\kappa D}$

Zusammenfassung: Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird demnach klein für

- breite Barrieren ($D \rightarrow \infty$)
- hohe Barrieren ($V \rightarrow \infty$)
- grosse Massen m (\rightarrow Grenzfall zu kl. Physik)

Harmonischer Oszillator

$$\bullet \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right] \text{ mit } \alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} = \frac{2\pi\nu m}{\hbar} = \frac{\omega m}{\hbar}$$

$$\bullet \Psi(x) = A \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l}}_{\text{gerade Fkt.}} + B \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1}}_{\text{ungerade Fkt.}}$$

- Da der harmonische Oszillator eine Inversionssymmetrie um $x = 0$ aufweist, vertauscht der Hamilton-Operator mit dem Paritätsoperator.
- $\Psi_v(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} (2^v v!)^{-1/2} H_v(\sqrt{\alpha} x) e^{-\alpha x^2/2}$, wobei H_v die Hermite-Polynome sind (\rightarrow 4-11, 4-13).
- $E_v = \hbar\nu(v + \frac{1}{2})$
- $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$

Schwingung zweiatomiger Moleküle

- Gesamtmasse $M = m_1 + m_2$, reduzierte Masse $\mu = m_1 m_2 / M$
- Wähle Koordinatensystem so, dass x-Achse mit Molekülachse zusammenfällt und Potential abhängig vom internuklearen Abstand ist: $V(x) = V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$
- Schwerpunkt $(\vec{X} = m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2) / M$
- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_1 - x_2)$
- Koordinatentr. $(x_1, x_2) \mapsto (x, X)$ ergibt die Trennung von Schwerpunktsbewegung und molekulinterner Bewegung: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$
- Separation: $\hat{H} = \hat{H}_{\text{trans}}(X, p_X) + \hat{H}_{\text{vib}}(x, p_x)$; $E_{k,v} = E_{\text{trans},k} + E_{\text{vib},v}$; $\Psi_{k,v} = \Psi_k(X) \cdot \Psi_v(x)$
- $E_v = \hbar\nu_e(v + \frac{1}{2})$

Kapitel 5: Drehimpulse in der Quantenmechanik

Der Bahndrehimpuls

Klassisch ist der Bahndrehimpuls eines Teilchens mit Ortsvektor $\vec{r} = (x, y, z)$ und Impulsvektor $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ definiert als $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. Gemäss dem Korrespondenzprinzip ist also

$$\hat{l} = \left(i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right), i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right), i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right) = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$$

Ausserdem gilt $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$.

Die folgenden Vertauschungsrelationen gelten:

- $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$
- $[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$
- $[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$
- $[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$

Daraus folgt:

- Es ist unmöglich, mehr als eine Komponente des Bahndrehimpulsvektors eines Teilchens gleichzeitig exakt zu bestimmen. Es besteht die Unbestimmtheitsrelation

$$\Delta l_x \Delta l_y \geq \frac{1}{2} \left| \left\langle \left[\hat{l}_x, \hat{l}_y \right] \right\rangle \right| = \frac{1}{2} \hbar \left| \left\langle \hat{l}_z \right\rangle \right|.$$

- Der Betrag des Drehimpulsvektors $|\hat{l}|$ und eine Komponente (z.B. \hat{l}_z) können gleichzeitig genau bestimmt werden.
- Die Operatoren \hat{l}^2 und \hat{l}_z besitzen eine gemeinsame Basis von Eigenvektoren.
- Diese Basis besteht aus den Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = |l, m_l\rangle$. Es gilt die Orthonormalität $\langle l', m'_l | l, m_l \rangle = \delta_{l',l} \delta_{m'_l, m_l}$ und die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\hat{l}_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle, \quad \hat{l}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle$$

- Damit gilt $|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ und $l_z = \hbar m_l$ mit $|\vec{l}| > l_z$.

Drehimpuls in Polarkoordinaten

TODO (→ 5-4)

Lösen der Eigenwertgleichungen

Mit dem Ansatz $Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi)$ erhalten wir **TODO**

Allgemeine Drehimpulse

Sei $\hat{J} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ ein allgemeiner Drehimpuls definiert durch die Vertauschungsrelationen

- $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$ (zyklische Vertauschung)
- $[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$.

Ein eleganter Weg, die Eigenwertgleichungen zu lösen, wird durch das Definieren der Drehimpuls-**Leiteroperatoren** \hat{J}_{\pm} ermöglicht:

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad \hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i}.$$

Für die Produkte gilt

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \quad \hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$$

und für die Kommutatoren

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = -\hbar \hat{J}_z \quad [\hat{J}_-, \hat{J}_+] = \hbar \hat{J}_z.$$

Diese erfüllen die Beziehungen:

$$\hat{J}_+ |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle, \quad \hat{J}_- |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle$$

Diese Operatoren gelten für alle verschiedenen Drehimpulsarten, inkl. Spins. Ausserdem gilt: $\hat{J}_+ |l, l\rangle = 0$ und $\hat{J}_- |l, -l\rangle = 0$.

Matrixdarstellung von Drehimpulsoperatoren

Rotation starrer Moleküle

- Körperfestes Koordinatensystem (x, y, z) und raumfestes Laborsystem (X, Y, Z)
- Die Rotationsenergie im (körperfesten) Hauptachsensystem führt zum Hamilton-Operator:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} \Rightarrow \hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{2I_z}$$
- 3 Rotationsfreiheitsgrade führen zu drei Quantenzahlen J, M, K in den Eigenwertgleichungen:

$$\hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1) \Psi_{\text{rot}}, \quad \hat{J}_z \Psi_{\text{rot}} = \hbar K \Psi_{\text{rot}}, \quad \hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}}$$

- Rotationsdrehimpulsquantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$, Quantenzahl für Projektion auf die körperfeste z -Achse $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ und Quantenzahl für Projektion auf die raumfeste Z -Achse $M = 0, \pm 1, \dots, \pm J$
- Dies führt zur Eigenfunktion $\Psi_{\text{rot}} = |J, K, M\rangle$
- **Achtung:** Im körperfesten System gibt es andere Kommutatoren, weil die Rotation entgegengesetzt erfolgt: $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar \hat{J}_z$ (zyklisch).
- Die entsprechenden Leiteroperatoren des körperfesten Systems wirken deshalb auch umgekehrt (hoch- statt tiefgestellt zur Unterscheidung). Wirkt auf K , weil Projektion auf körperfeste Achse:

$$\hat{J}^{\pm} |J, K, M\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K \mp 1)} |J, K \mp 1, M\rangle$$

- In der Spektroskopie werden die Konstanten

$$\tilde{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_a}, \quad \tilde{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_b}, \quad \tilde{C} = \frac{\hbar}{4\pi c I_c}$$

(in cm^{-1}) verwendet mit Trägheitsmomenten $I_a \leq I_b \leq I_c$, so dass $\tilde{A} \geq \tilde{B} \geq \tilde{C}$.

- Verschiedene Arten von Kreisel (→ Skript 5-17)
 - Spährischer Kreisel ($I_x = I_y = I_z$)
 - Prolater Kreisel, spindelförmig ($I_x = I_y < I_z$)
 - Oblater Kreisel, tellerförmig ($I_x = I_y > I_z$)
 - Zweiatomige Moleküle ($I_x = I_y, I_z = 0$)
 - Asymmetrischer Kreisel ($I_x \neq I_y \neq I_z$)

Drehimpulssysteme in Magnetfeldern

- Klassische Energie einer mag. Moments im Magnetfeld ist $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, wobei $\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$ proportional zum Drehimpuls ist.
- Für Kernspin/Elektron wird die Kern- bzw. Elektron-Zeeman-Wechselwirkung folgendermassen beschrieben:

$$\hat{H}_N = -\gamma_N (\hat{I}_x B_x + \hat{I}_y B_y + \hat{I}_z B_z)$$

$$\hat{H}_e = -\gamma_l (\hat{l}_x B_x + \hat{l}_y B_y + \hat{l}_z B_z) - \gamma_s (\hat{s}_x B_x + \hat{s}_y B_y + \hat{s}_z B_z)$$

$$\hat{H}_{SB} = a \hat{l} \cdot \hat{s} = a (\hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z)$$

wobei die letzte Zeile die *Spin-Bahn-Kopplung* für Elektronen beschreibt.

- **Trick:** Bei SB-Kopplung Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{j}} = \hat{\vec{l}} + \hat{\vec{s}}$ verwenden, damit mit $\hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{s}^2 - \hat{l}^2)$ die Operatoren $\hat{l}_x, \hat{s}_x, \hat{l}_y, \hat{s}_y$ vermieden werden können und die gekoppelte Basis $\{|l, s, j, m_j\rangle\}$ verwendet werden kann.
- $\hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{s}} = \hat{\vec{s}} \cdot \hat{\vec{l}}$, weil $\hat{\vec{l}}$ und $\hat{\vec{s}}$ kommutieren ($\hat{\vec{l}}$ wirkt auf den räumlichen Teil und $\hat{\vec{s}}$ auf den Spinteil der Wellenfunktion).
- $\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)$

Addition von Drehimpulsen

Beide Darstellungen beschreiben denselben Hilbertraum, sind aber Eigenfunktionen unterschiedlicher Operatoren

Ungegekoppelte Darstellung

- Matrizen in Kroneckerprodukt aufsplitten (\rightarrow 5-34)
- Annahme: \vec{l} und \vec{s} wechselwirken nicht
- $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle = |l, m_l, s, m_s\rangle$
- $m_l = 0, \dots, \pm l$ und $m_s = 0, \dots, \pm s$
- $m_j = m_l + m_s$

$$\hat{l}^2 |l, m_l, s, m_s\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l, s, m_s\rangle, \quad \hat{l}_z |l, m_l, s, m_s\rangle = \hbar m_l |l, m_l, s, m_s\rangle$$

$$\hat{s}^2 |l, m_l, s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |l, m_l, s, m_s\rangle, \quad \hat{s}_z |l, m_l, s, m_s\rangle = \hbar m_s |l, m_l, s, m_s\rangle$$

Gekoppelte Darstellung

- Annahme: Starke Wechselwirkung zw. \vec{l} und $\vec{s} \Rightarrow$ verwende Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.
- $|l, s, j, m_j\rangle$
- $j = s + l, s + l - 1, \dots, |s - l|$
- $m_j = 0, \dots, \pm j$

$$\hat{l}^2 |l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, s, j, m_j\rangle, \quad \hat{s}^2 |l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 s(s+1) |l, s, j, m_j\rangle$$

$$\hat{j}^2 |l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |l, s, j, m_j\rangle, \quad \hat{j}_z |l, s, j, m_j\rangle = \hbar m_j |l, s, j, m_j\rangle$$

Wasserstoffatom im Magnetfeld

- 1 Proton mit $I = 1/2$, 1 Elektron mit $S = 1/2$
- Grundzustand $L = 0$ (s-Orbital) \Rightarrow kein Bahndrehimpuls
- Im Magnetfeld $B = (0, 0, B)^\top$ lautet der Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \underbrace{-\gamma_S B \hat{S}_z - \gamma_H B \hat{I}_z}_{\text{Kern/Elektron-Zeeman-WW}} + \underbrace{a \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{I}}}_{\text{Hyperfein}}$$

- Die Hyperfein-WW verhindert das leichte Finden der Energien, da weder $|I, M_I, S, M_S\rangle$ noch $|I, S, F, M_F\rangle$ Eigenzustände von \hat{H} sind. Lösung \rightarrow Skript 5-33
- $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ mit magn. Moment $\vec{\mu} = \gamma \hat{\vec{J}}$ und gyromagnetischem Verhältnis γ

Kapitel 6: Atome

Das Wasserstoffatom

- Hamilton-Operator für ein Einelektronenatom mit Kernladung $+Ze$ und Masse m_K :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_K} \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{andere Terme}$$

wobei "andere Terme" für bspw. die Spin-Bahn-Kopplung oder Hyperfein-WW stehen.

- Die Lösung hat die (orthonormale) Form

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \text{ mit } R = R_\infty \frac{\mu}{m_e}$$

- Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$, Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, \dots, n-1$ und magnetische Quantenzahl $m_l = -l, \dots, l$
- Energien E_n sind in l und m_l entartet mit Entartungsfaktor $g_n = n^2$
- #Knotenflächen ($\Psi_{n,l,m_l}(\theta, \phi) = 0$) ist $n-1$, davon $n-l-1$ Knotenpunkte in $R_{n,l}$ und l in Y_{l,m_l}
- Siehe Anhang D im Skript für die explizite Formen Funktionen von $R_{n,l}$ und Y_{l,m_l}
- Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Zustand Ψ_{n,l,m_l} in einem Abstand r vom Kern zu finden, ist

$$p_{n,l}(r) dr = |R_{n,l}|^2 r^2 dr$$

Alkalimetallatome

- Erste Hauptgruppe (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
- Können ähnlich behandelt werden, weil sie nur ein Valenzelektron besitzen. Die Stärke der Abschirmung ist von n und l abhängig, was zur Aufhebung der Entartung in l führt. Mit dem Quantendefekt δ_l und der Ionisierungsenergie E_i des Atoms erhält man die **Rydberg-Formel**

$$E_{n,l} = E_i - \frac{hcR}{(n - \delta_l)^2}$$

Mehrelektronenatome und Pauli-Prinzip

- **Verallgemeinertes Pauli-Prinzip:** Wellenfunktion ist bei Vertauschung von identischen Fermionen ($s \in (2\mathbb{N} + 1)/2$; Elektron, Proton, Neutron etc.) antisymmetrisch bzw. symmetrisch bei Bosonen ($s \in \mathbb{N}$; manche Kerne).
- Konstruktion einer *antisymmetrischen* Funktion: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1))$
- Konstruktion einer *symmetrischen* Funktion: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1))$
- Notation: $|nlm_s\rangle$ mit $m_s = 1/2 = \alpha$ und $m_s = -1/2 = \beta$.
- Beispiel: Helium im Grundzustand $(1s)^2$ ($n = 1, l = 0 = s, s = 1/2$): Die Energieeigenfunktionen von Helium sind von der Form $|1s i(1)\rangle |1s j(2)\rangle$ mit $i, j = \alpha, \beta$, wobei (1), (2) das jeweilige Elektron bezeichnet. Der Zustand $\alpha\beta$ lässt sich nun schreiben als:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1s\alpha(1)\rangle |1s\beta(2)\rangle - |1s\alpha(2)\rangle |1s\beta(1)\rangle)$$

- Bemerke, dass die Kets kommutieren und daher ein $\alpha\alpha$ -Zustand 0 ergibt. Daraus folgt das Pauli-Ausschlussprinzip.
- **Pauli-Ausschlussprinzip:** Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.
- Antisymmetrische Funktionen können auch mit **Slater-Determinanten** geschrieben werden:

$$\Psi((1), (2), \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

- **Aufbauprinzip:** Den Grundzustand eines Mehrelektronensystems erhält man durch Auffüllen der Eielektronenzustände mit steigender Energie, wobei pro Zustand zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin erlaubt sind: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$. Allgemein gelten die folgenden empirischen Regeln:
 - $E(n, l) < E(n', l')$, falls $(n + l) < (n' + l')$
 - $E(n, l) < E(n', l')$, falls $(n + l) = (n' + l')$ und $n < n'$

Konfigurationen, Terme und Termkomponenten

- **LS-Kopplung:** Für leichte Atome, weil Spin-Bahnkopplung $<$ Coulomb-WW
 1. Ermittle Elektronenkonfiguration.
 2. Alle vollbesetzten Schalen weglassen. Falls nur vollbesetzte Schalen vorhanden sind, erhalten wir direkt den einzig möglichen Term: 1S_0 .
 3. Alle gemäss Pauli-Prinzip erlaubten Zustände auflisten und zugehörige Werte $M_S = \sum_i m_{s,i}$ und $M_L = \sum_i m_{l,i}$ notieren.
 4. Mit grösstem (M_L, M_S) -Paar beginnen. Dieses deutet auf einen Zustand mit $L = M_L$ und $S = M_S$ hin \Rightarrow entsprechenden Term $^{2S+1}L_{J_i}$ notieren, wobei $J_i = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. Für $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ schreibt man S, P, D, F, G, ...
 5. Nun müssen alle zu diesen Termen gehörenden Paare (M'_L, M'_S) , gegeben durch $M'_L = L, L - 1, \dots, -L$ und $M'_S = S, S - 1, \dots, -S$ aus der Liste gestrichen werden.
 6. Wiederhole Schritte 4 und 5, bis alle (M_L, M_S) -Paare aus der Liste gestrichen sind.
- Nach der Bestimmung aller möglichen Terme muss der *Grundzustandsterm* gefunden werden. Dazu müssen die **Hundschen Regeln** befolgt werden:
 1. Maximiere S
 2. Maximiere L
 3. Maximiere J , falls Schale mehr als halbvoll, sonst minimieren.

Sind empirisch und sollten **nur auf den Grundzustand** angewendet werden.

- **Trick:** Bei mehr als halbvollen Schalen, können statt den vorhandenen Elektronen auch die fehlenden ("Löcher") betrachtet werden. Die folgenden Konfigurationen haben dieselben möglichen Termsymbole: $(2p)^5 \Leftrightarrow (2p)^1, (3d)^9 \Leftrightarrow (3d)^1, (3d)^8 \Leftrightarrow (3d)^2$ etc. *Die Bestimmung des Grundzustands kann dabei wegen der 3. Hundschen Regel zu einem anderen Ergebnis führen!*

- **jj-Kopplung:** Für schwere Atome.
 1. Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen bestimmen: $j_i = |l_i \pm 1/2|$.
 2. Terme als $(j_1, j_2)_{J_i}$ notieren, wobei $J_i = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ die möglichen Gesamtdrehimpulse des Systems sind.
- **Entartungsfaktor:** $g_J = 2J + 1$

Serien

S1	3. Teilchen im 2D-Kasten
1. Hohlraumstrahlung	S6
2. Photonen & Laserkühlung	1. Das Gram-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren
3. Pauli-Matrizen	2. Wellenpaket in einem harmonischen Oszillator
S2	S7
1. Quadratisch integrierbare Funktionen	1. Molekülschwingungen von CO ₂ als quantenmechanischer Oszillator
2. Korrespondenzprinzip (He + H ₂)	2. Tunneleffekt in einem Doppelminimumpotential
3. Unendlich-dimensionales Eigenwertproblem	S8
S3	1. Drehimpulsoperator für ein Spin-2-System
1. Erwartungswerte und Matrixdarstellung quantenmechanischer Operatoren	2. Der starre asymmetrische Kreisel
2. Eigenschaften von Kommutatoren	3. Harmonischer Oszillator: alternatives Lösungsverfahren mit Leiteroperatoren (fakultative Aufgabe)
S4	S9
1. Matrixdarstellung von Operatoren: Würfelwurf	1. Addition von Drehimpulsvektoren und Spin-Bahn-Kopplung
2. Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation (Teilchen im Kasten + harmonischer Oszillator)	2. Stern-Gerlach-Experiment
3. Variationsprinzip (Oszillator)	S10
S5	1. Historische Einführung
1. Zeitentwicklung von Erwartungswerten und Theorem von Ehrenfest	
2. Gedankenexperimente mit einem Elektron (exam)	

2. Schrödinger Gleichung	S11
3. Postulate und Theoreme	1. Atomare Konfigurationen, Terme und Termkomponenten (Hundsche Regeln, Spin-Bahn-Kopplung, Atomare Konfigurationen (LS- und jj-Kopplung))
4. Lineare Bewegung	2. H-Atom, atomare Einheiten und Penetration/Abschirmung
5. Drehimpulse	S12
S11	1. Anwendung der Störungstheorie an einem Zwei-Niveau-System
	2. Wasserstoffatom im Magnetfeld
S12	S13
	1. Stark-Effekt im Wasserstoffatom
	2. Hückel-Verfahren am Beispiel des Cyclopentadienylradikals
S13	S14
	1. Atome
	2. Störungsrechnung
	3. Moleküle
	4. Hückel-Molekülorbitale (exam)

Contents

Mathematische Grundlagen	1	Teilchen im 1D Kasten	4
Skalarprodukt	1	Teilchen im 2D/3D Kasten	4
Operatoren	1	Tunneleffekt	5
Matrizen	1	Harmonischer Oszillator	5
Kapitel 1	1	Schwingung zweiatomiger Moleküle	5
Kapitel 2: Schrödinger-Gleichung	1	Kapitel 5: Drehimpulse in der Quantenmechanik	5
Korrespondenzprinzip	1	Der Bahndrehimpuls	5
Eine erste Skizze der Quantenmechanik	1	Drehimpuls in Polarkoordinaten	6
Kapitel 3: Postulate und Theoreme der Quantenmechanik	2	Lösen der Eigenwertgleichungen	6
Matrixdarstellung von Operatoren	2	Allgemeine Drehimpulse	6
Bedingungen für Wellenfunktionen	3	Matrixdarstellung von Drehimpulsoperatoren	6
Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation	3	Rotation starrer Moleküle	6
Variationsprinzip	3	Drehimpulssysteme in Magnetfeldern	6
Erhaltungssätze	3	Addition von Drehimpulsen	7
Zusammenfassung Erhaltungsgroßen	3	Ungekoppelte Darstellung	7
Bahn-, Spin und Gesamtdrehimpuls	3	Gekoppelte Darstellung	7
Seperabilität der Schrödinger-Gleichung	4	Wasserstoffatom im Magnetfeld	7
Entartung	4	Kapitel 6: Atome	7
Satz über entartete Zustände	4	Das Wasserstoffatom	7
Kapitel 4: Lineare Bewegungen	4	Alkalimetallatome	7
Freies Teilchen (1D)	4	Mehrelektronenatome und Pauli-Prinzip	7
		Konfigurationen, Terme und Termkomponenten	8
		Serien	9