

1	Der Schwarze Strahler	1
1.1	Einführung	1
1.2	Kontinuität $\leftrightarrow$ Diskontinuität	1
1.3	Schwarzer Strahler	4
1.3.1	Phänomenologie	4
1.3.2	Phänomenologische Analyse	6
1.4	Klassische Theorie des Schwarzen Strahlers	7
1.4.1	Der Ansatz von Rayleigh und Jeans	7
1.4.2	Der Wiensche Ansatz	14
1.5	Plancks Deutung: Erstmaliges Auftreten diskreter Zustände . . .	15
1.5.1	Plancks Deutung: Quantenstatistik	20
1.6	Einsteins Deutung: Strahlungsgleichgewicht	23
1.7	Schlussfolgerungen	25
1.7.1	Wiensches Verschiebungsgesetz	25
1.7.2	Stefan-Boltzmannsches Gesetz	26
1.7.3	Lambert-Strahler	27
1.7.3.1	Experimentelle Bestimmung im idealen Fall. . .	27
1.7.3.2	Restriktionen im realen Fall.	29
1.7.3.3	Sonne als Schwarzer Strahler und Farbtemperatur. .	31
1.8	Abschließende Bemerkung	31
1.9	Aufgaben und Lösungen	32
1.9.1	Elektrodynamik	32
1.9.2	Thermodynamik	35
1.9.3	Schwarzer Strahler	41
2	Quanteneffekte	59
2.1	Photoeffekt	59
2.1.1	Phänomenologie	59
2.1.2	Einsteins Deutung	59
2.2	Strahlungsdruck	62
2.3	Relativistische Phänomene	64
2.3.1	Relativistischer Energiesatz	65
2.4	Wellennatur des Elektrons	66
2.4.1	Experimente	67
2.4.1.1	Bestimmung des e/m -Verhältnisses durch Thomson. .	67
2.4.1.2	Bestimmung der Elementarladung durch Millikan. .	67
2.4.1.3	Beugung von Elektronen.	68
2.4.2	de Broglie-Beziehung	71
2.4.3	Welle und Partikel	72
2.4.3.1	Monochromatische Wellen und Phasengeschwindigkeit.	72
2.4.3.2	Wellengruppe und Gruppengeschwindigkeit. . . .	75

2.4.3.3	Dispersion in Materie.	76
2.4.3.4	Phasengeschwindigkeit einer Materiewelle. . . .	77
2.5	Unschärferelation einer klassischen Welle	80
2.6	Unschärferelationen einer Materiewelle	81
2.7	Compton-Effekt	83
2.8	Bohrsches Atommodell	88
2.8.1	Geschichtlicher Abriss	88
2.8.2	Postulate	89
2.8.3	Berechnung der innersten Bahn	90
2.8.4	Berechnung des Spektrums	92
2.8.5	Die atomare Energieeinheit	93
2.8.6	Quantisierung auch für höhere Atome?	94
2.8.7	Stabilität von Atomen	95
2.8.8	Das Korrespondenzprinzip	96
2.9	Die Bohrsche Quantelung	97
2.10	Die Hamilton-Funktion	98
2.11	Das kreisende Elektron	101
2.11.1	Das magnetische Moment des kreisenden Elektrons	103
2.11.2	Der Versuch von Einstein und de Haas	104
2.12	Zeeman-Effekt	105
2.12.1	Präzession der atomaren Magnete	106
2.12.2	Klassische Betrachtung der Energie im Magnetfeld	107
2.12.3	Klassische Betrachtung des Zeeman-Effektes	109
2.13	Der Elektronenspin	110
2.13.1	Versuch von Stern und Gerlach	110
2.13.2	Nichtklassizität des Elektronenspins	114
2.14	Das Komplementaritätsprinzip	114
2.15	Abschließende Bemerkung	115
2.16	Aufgaben und Lösungen	116
2.16.1	Grundlagen	116
2.16.2	Strahlungsdruck	117
2.16.3	Plancksche Formel, de Broglie-Beziehung	120
2.16.4	Einsteinscher Photoeffekt	124
2.16.5	Unschärferelation	125
2.16.6	Compton-Effekt	126
2.16.7	Bohrsches Atommodell	129
2.16.8	Klassischer Elektronenradius	134
2.16.9	Relativistische Fragestellungen	136

3 Handwerkskasten der Quantenmechanik 139

3.1	Einführung	139
3.2	Vektorraum	140
3.3	Abelsche Gruppe	140
3.3.1	Addition	140
3.3.2	Skalare Multiplikation	141
3.3.3	Skalarprodukt und Norm im Euklidischen Raum	141

3.3.4	Orthonormalbasis	141
3.3.5	Skalarprodukt und Norm im reellen und komplexen Vektorraum	142
3.4	Hilbert-Raum	143
3.4.1	L^2 -Raum	144
3.4.2	Zusammenfassung	146
3.5	Fourierreihen	146
3.5.1	Zusammenfassung	151
3.6	Die Fouriertransformation	152
3.7	Die Glockenkurve	154
3.7.1	Unschärfe	154
3.7.2	Systematisierung	155
3.7.3	Fourier-Transformierte	156
3.8	Die δ -Funktion	158
3.9	Wellenpaket einer Materiewelle	160
3.9.1	Gruppengeschwindigkeit	162
3.9.2	Zerfließen des Wellenpakets	163
3.10	Eigenwertgleichung I	166
3.10.1	Einleitung	166
3.10.2	Wellenfunktionen	167
3.10.3	Operatoren	169
3.10.3.1	Motivation.	169
3.10.3.2	Rechengesetze für Operatoren.	170
3.10.3.3	Hermiteischer Operator.	172
3.10.3.4	Kommutatoren.	174
3.10.4	Unschärfe „revisited“	176
3.10.5	Erwartungswert und Eigenwert	178
3.10.5.1	Hamilton-Operator.	180
3.10.5.2	Paritätsoperator.	180
3.10.6	Eigenwerte von Operatoren und die δ -Funktion	182
3.10.6.1	Ortsoperator.	182
3.10.6.2	Impulsoperator.	182
3.10.6.3	Kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten.	184
3.11	Eigenwertgleichung II	188
3.11.1	Matrizen	188
3.11.2	Energie-Darstellung	193
3.12	Diracsche Nomenklatur	200
3.12.1	Projektion und Vollständigkeitsrelation	204
3.12.2	Spektraldarstellung des Operators	207
3.12.3	Darstellung in einer Basis	208
3.12.4	Unitärer Operator	210
3.12.4.1	Paritätsoperator.	211
3.12.4.2	Translationsoperator.	212
3.12.4.3	Ähnlichkeitstransformation.	214
3.13	Gruppentheorie	216

3.13.1	Symmetrioperationen	216
3.13.2	Klassen von Symmetrioperationen	221
3.13.3	Darstellungen	222
3.13.4	Reduktion der Darstellung	223
3.13.5	Koordinatentransformation in der Gruppe C_{3v}	224
3.13.6	Die Theoreme der Orthogonalität	228
3.13.6.1	Die Spur einer Matrix.	229
3.13.7	Charaktertafel	231
3.13.8	Das direkte Produkt	235
3.13.9	Die reduzible Darstellung und ihre Ausreduktion für C_{3v}	236
3.13.10	Direktes Produkt und endliches Integral	239
3.13.11	Zusammenfassung	241
3.14	Kompilation wichtiger Gleichungen	241
3.14.1	Eigenvektor und Eigenzustand	241
3.14.2	Operator	242
3.14.3	Erwartungswerte	243
3.14.4	Eigenwerte	244
3.15	Abschließende Bemerkung	244
3.16	Aufgaben und Lösungen	245
3.16.1	Grundlagen	245
3.16.2	Fouriertransformation	249
3.16.3	Strahlungstheorie	262
3.16.4	Quantenmechanik	267
3.16.4.1	Eigenschaften von Operatoren.	267
3.16.4.2	Kommutatoren.	270
3.16.4.3	Wahrscheinlichkeiten.	271
3.16.4.4	Eigenwertgleichung.	271
3.16.4.5	Entwicklung in Eigenfunktionen.	274
3.16.5	Gruppentheorie	276

4 Wellenmechanik 279

4.1	Da capo: Was ist eine Messung?	279
4.2	Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	280
4.3	Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	283
4.3.1	Zeitumkehr II	284
4.3.2	Resümee	285
4.4	Erwartungswert und Eigenwert, da capo	288
4.5	Elektron im Kasten	288
4.5.1	Stationäre Wellen	288
4.5.2	Energie-Eigenwerte: Semiklassischer Ansatz	289
4.5.3	Energie-Eigenwerte: Quantenmechanischer Ansatz	290
4.5.4	Eigenschaften der Wellenfunktionen	294
4.6	Kontinuitätsgleichung	295
4.6.1	Monochromatische Welle	297
4.6.2	Ebene Welle	298
4.6.3	Elektron im Kasten	298

4.7	Die Schrödinger-Gleichungen	298
4.7.1	Eigenzustand mit einer Eigenfunktion	298
4.7.2	Eigenzustand mit zwei Eigenfunktionen	300
4.8	Quantenmechanik und makroskopische Welt	303
4.8.1	Schrödingers Katze	303
4.8.2	Die spukhafte Fernwirkung	303
4.8.3	Verschränkung	304
4.9	Die statistische Interpretation der Unbestimmtheitsrelation . . .	306
4.10	Bemerkungen zur Boltzmann-Statistik	307
4.10.1	Zahl der Zustände	307
4.10.2	Mittlere Energie	311
4.11	Abschließende Bemerkung	314
4.12	Aufgaben und Lösungen	315
5	Störungsrechnung	327
5.1	Allgemeine Formulierung des Problems	327
5.2	Störungsrechnung	329
5.2.1	Störoperator H'	329
5.2.2	Störung 1. Ordnung	330
5.2.3	Störung 2. Ordnung	331
5.3	Die Methode von Schrödinger	333
5.3.1	Störung 0. Ordnung	333
5.3.2	Störung 1. Ordnung	333
5.3.3	Störung 2. Ordnung	334
5.4	Verallgemeinerung	335
5.4.1	Orthogonalitätstheorem	338
5.4.2	Störung 0. Ordnung	339
5.4.3	Korrektur 1. Ordnung	339
5.4.4	Energiekorrektur 2. Ordnung	341
5.4.5	Energiekorrektur k-ter Ordnung	342
5.5	Störungstheorie mit Entartung	343
5.5.1	Doppelte Entartung	345
5.6	Das Zweiniveau-System „revisited“	348
5.6.1	Eigenbasis und Hamilton-Operator	348
5.6.2	Eigenwerte	348
5.6.3	Eigenzustände	350
5.6.4	Rabi-Oszillationen	352
5.7	Abschließende Bemerkung	354
5.8	Aufgaben und Lösungen	355
6	Quantenteilchen und konstantes Potential	359
6.1	Einführung	359
6.2	Quantenteilchen gegen einen Potentialwall	359
6.2.1	Verhalten für $E > V_0$	360
6.2.2	Verhalten für $E < V_0$	362
6.2.3	Verhalten für $E < 0$	365

6.3	Quantenteilchen im endlich hohen Potentialtopf	365
6.3.1	Aufstellen der Wellenfunktionen	365
6.3.2	Eigenwerte	368
6.3.2.1	Asymptotisches Verhalten für $V_0 \rightarrow \infty$	373
6.3.3	Eigenfunktionen	373
6.4	Abschließende Bemerkung	375
6.5	Aufgaben und Lösungen	376
7	Tunneleffekt	385
7.1	Quantenteilchen im Potentialwall	385
7.1.1	Transfermatrix	385
7.1.2	Transmission und Reflexion für einen hohen Potentialwall	389
7.1.3	Variation der Wallbreite	391
7.1.4	Transmission an einem flachen Potentialwall und Resonanzen	393
7.2	α -Zerfall	395
7.2.1	Empirische Gesetze	395
7.2.2	Theorie	396
7.2.2.1	Energiebetrachtung.	396
7.2.2.2	Stoßzahl und Zerfallskonstante.	396
7.2.2.3	Bestimmung der Größen des Kernpotentials.	398
7.3	Unbestimmtheitsrelation und Tunneleffekt	401
7.4	Das Tunnelmikroskop	401
7.5	Abschließende Bemerkung	403
7.6	Aufgaben und Lösungen	403
8	Quanten-Oszillatoren	409
8.1	Grenzen der Bewegung	409
8.2	Harmonischer Oszillator	411
8.2.1	Klassische Annäherung	411
8.2.2	Reihenansatz	413
8.2.2.1	Sommerfeldscher Polynomansatz.	414
8.2.2.2	Hermiteische Polynome.	417
8.2.2.3	Formel von Rodrigues.	418
8.2.3	Wahrscheinlichkeitsdichten	419
8.2.4	Eigenwerte der Energie	420
8.2.5	Ansatz mit Leiteroperatoren	422
8.2.5.1	Umformung des Hamilton-Operators.	422
8.2.5.2	Der Zahloperator N	423
8.2.5.3	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.	424
8.2.5.4	Eigenfunktionen.	425
8.2.6	Symmetrieverhalten der Eigenfunktionen	426
8.2.7	E -Darstellung	427
8.3	Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	427
8.3.1	Näherung des Harmonischen Oszillators	427
8.3.2	Anharmonischer Oszillator	429
8.3.2.1	Anharmonizitätskonstante.	430

8.3.2.2	Potentialminimum und Energie der Nullpunktschwingung.	431
8.3.2.3	Dissoziationsenergie.	431
8.3.2.4	Valenzkraftkonstante.	433
8.3.2.5	Morsekurve.	433
8.4	Schwingungsspektren größerer Moleküle	433
8.4.1	System mit Zwangsbedingungen und die Lagrange-Funktion	436
8.4.2	Bewegungsgleichungen für ein Zweiteilchen-System	437
8.4.3	Normalkoordinaten	440
8.4.4	Das lineare Molekül CO_2	443
8.4.5	Das gewinkelte Molekül H_2O und die Gruppentheorie . .	446
8.5	Abschließende Bemerkung	448
8.6	Aufgaben und Lösungen	449
8.6.1	Der Harmonische Oszillator	449
8.6.2	Schwingungsspektroskopie	453
9	Der Drehimpuls	461
9.1	Quantisierung der Rotation	461
9.1.1	Energieeigenwerte im zweidimensionalen Fall	461
9.1.2	Drehimpuls	462
9.1.3	Der dreidimensionale Fall	464
9.2	Kugelfunktionen	465
9.2.1	Legendresche Polynome	465
9.2.1.1	Die erzeugende Funktion.	465
9.2.1.2	Rekursionsbeziehungen.	469
9.2.1.3	Formel von Rodrigues.	469
9.2.2	Zugeordnete Legendresche Kugelfunktionen	470
9.2.3	Zugeordnete Kugelflächenfunktionen	470
9.3	Hamilton-Funktion und Hamilton-Operator	471
9.4	Separation der Schrödinger-Gleichung	473
9.5	Rektaszension	475
9.6	Deklination	476
9.6.1	Rekursionsformeln	479
9.7	Drehimpuls	481
9.7.1	Eigenschaften des Drehimpulsoperators	481
9.7.2	Der Drehimpuls und die Unschärferelation	484
9.8	Eigenwertproblem mit Leiteroperatoren	486
9.8.1	Normierung der Funktionen	489
9.8.2	Resümee	489
9.9	Der Spin	490
9.9.1	Stern-Gerlach-Versuch und die Schlussfolgerungen	490
9.9.2	Pauli-Matrizen	491
9.10	Kombination von Drehimpulsen und das Vektormodell	494
9.10.1	Gesamtdrehimpuls	494
9.10.1.1	Ungekoppelte Variante.	496
9.10.1.2	Gekoppelte Variante.	497

9.10.2	Der Fall eines Elektrons	499
9.10.2.1	Clebsch-Gordan-Koeffizienten.	500
9.10.3	Der Fall von zwei Elektronen	501
9.10.4	Zusammenfassung	503
9.11	Die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante	505
9.11.1	Spin-Bahn-Kopplung	505
9.11.2	Feinstruktur des Wasserstoffs	506
9.12	Äußeres Magnetfeld	509
9.12.1	Zeeman-Effekt	509
9.12.1.1	Nur Bahnmoment.	511
9.12.1.2	Bahn- und Spinnmoment.	513
9.12.2	Paschen-Back-Effekt	514
9.13	Hundsche Regeln und Termbezeichnungen	515
9.13.1	Hundsche Regeln	516
9.13.2	Spektroskopische Regeln	517
9.14	Rotationen zweiatomiger Moleküle	518
9.15	Rotationsspektroskopie	519
9.16	Oszillierender Rotator	520
9.17	Antisymmetrieprinzip I	524
9.18	Abschließende Bemerkung	526
9.19	Aufgaben und Lösungen	527
9.19.1	Kugelfunktionen	527
9.19.2	Der starre Rotator	532
9.19.3	Bahndrehimpuls und Spin	538
9.19.4	Magnetische Effekte	542
9.19.5	Rotationsspektroskopie	550

10 Das Zentralfeldproblem 553

10.1	Die radiale Teilgleichung	553
10.1.1	Erweiterung der potentiellen Energie um den Zentrifugalterm	553
10.1.2	Asymptotische Lösungen für $\varrho \rightarrow 0$ und $\varrho \rightarrow \infty$	555
10.1.3	Konfluente hypergeometrische Funktion	557
10.1.4	Abbruchbedingung und Laguerresches Polynom	558
10.1.5	Eigenwerte der radialen DGl	560
10.2	Gesamtenergie und Drehimpuls	561
10.3	Das Bohrsche und das quantenmechanische Ergebnis	562
10.4	Atombahnfunktion und Orbital	564
10.4.1	Die atomare Energieeinheit	564
10.4.2	Definition des Orbitals	565
10.4.3	Energieskala der Orbitale	565
10.4.4	Quantenzahlen und Atombahnfunktionen	565
10.4.4.1	Radialanteil.	566
10.4.4.2	Winkelanteil.	568
10.4.5	Was unterscheidet <i>s</i> - von <i>p</i> - und <i>d</i> -Elektronen?	569
10.4.5.1	<i>s</i> -Elektronen.	569
10.4.5.2	<i>p</i> - und <i>d</i> -Elektronen.	570

10.5	Radial- und winkelabhängiger Anteil der Wellenfunktion	570
10.6	Abschließende Bemerkung	572
10.7	Aufgaben und Lösungen	572
11	Wechselwirkung mit Dipolstrahlung	579
11.1	Einleitung	579
11.2	Störungsrechnung mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung	581
11.2.1	Bohrsche Frequenzbedingung	581
11.2.2	Störung durch ein periodisches Feld	583
11.2.2.1	$t \rightarrow 0$	585
11.2.2.2	$t \rightarrow \infty$	586
11.3	Fermis Goldene Regel	589
11.4	Auswahlregeln	590
11.4.1	Eigenfunktionen	590
11.4.2	Dipolmoment	591
11.4.3	Das Übergangsmoment	592
11.4.4	Quantitative Bestimmung	592
11.4.4.1	Elektron im Kasten.	592
11.4.4.2	Harmonischer Oszillator.	594
11.4.4.3	Der starre Rotator.	596
11.4.4.4	Elektronenspektren.	597
11.4.4.5	Konstanz der Spinmultiplizität.	598
11.5	Das Strahlungsfeld	598
11.5.1	Emission und Einstein-Koeffizient A	599
11.5.1.1	Einstein-Koeffizient A und die Oszillatorenstärke.	601
11.5.2	Einstein-Koeffizient B	602
11.5.3	Absorption und Einstein-Koeffizient B	604
11.5.4	Oszillatorenstärke in einer Bande	606
11.5.5	Lebensdauer und Einsteinkoeffizienten	608
11.6	Die 4. Unschärferelation	608
11.7	Auswahlregeln unter gruppentheoretischen Aspekten	611
11.8	Abschließende Bemerkung	612
11.9	Aufgaben und Lösungen	613
12	Mehrelektronenatome	621
12.1	Einleitung	621
12.2	Antisymmetrieprinzip II	622
12.2.1	Symmetrische und antisymmetrische Zustände	622
12.3	Die Austauschwechselwirkung	624
12.3.1	Koeffizientenbestimmung.	625
12.4	Pauli-Prinzip	628
12.4.1	Eigenfunktionen des He-Atoms	629
12.4.2	Elektronendichte im He-Atom	631
12.4.2.1	Diagonalterm.	631
12.4.2.2	Kreuzterm.	632
12.4.2.3	Singulett.	632

12.4.2.4	Triplet.	632
12.5	Helium	634
12.5.1	Nullte Näherung	635
12.5.1.1	Bestimmung der Eigenfunktion.	635
12.5.1.2	Austauschentartung.	636
12.5.2	Erste Näherung: Coulomb- und Austauschintegral	637
12.5.2.1	Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen.	640
12.5.2.2	Austauschwechselwirkung.	640
12.5.2.3	Austauschzeit.	644
12.6	Mehrelektronenatome	646
12.6.1	Effektive Kernladungszahl	646
12.6.2	Slater-Type Orbitals	649
12.7	Abschließende Bemerkung	652
12.8	Aufgaben und Lösungen	653
12.8.1	Quantitative Theorie	653
12.8.2	Pauli-Prinzip	658
12.8.3	Qualitative Theorie	659
13	Molekülorbitale (MOs)	669
13.1	Motivation der Methode	669
13.2	Das H_2^+ -Ion	670
13.2.1	LCAO-MO und das Überlappungsintegral	671
13.2.2	Störungsrechnung 1. Ordnung	674
13.2.2.1	Coulomb- und Austauschintegral.	676
13.2.2.2	Energiebetrachtung.	678
13.2.2.3	Theorie und Experiment.	681
13.2.3	Die chemische Bindung — ein antinomisches Problem?	683
13.3	Variationstheorem	684
13.4	LCAO-MOs	685
13.4.1	Variationsmethode von Ritz und Rayleigh	685
13.4.1.1	Einfachster homonuklearer Fall: das H_2^+ -Ion.	688
13.4.1.2	H_2 ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung.	690
13.4.2	Einfaches MO-Schema für zweiatomige Moleküle	692
13.4.3	Konfigurationswechselwirkung (<i>CI</i>)	694
13.4.4	Virialsatz bei mehrkernigen Systemen	695
13.4.5	Mehratomiger Fall	697
13.4.6	Hückelsche MO-Theorie	699
13.4.6.1	Gesamtenergie des Systems.	700
13.4.6.2	Eigenwerte der Energie.	700
13.4.6.3	Koeffizienten für die MOs.	702
13.4.6.4	Das UV-Spektrum von Benzol.	705
13.4.6.5	Ausblick.	709
13.4.6.6	Fazit.	710
13.5	Das H_2 -Molekül	710
13.5.1	Austauschwechselwirkung	710
13.5.2	Das Pauli-Prinzip	711

13.5.3	Heitler-London-Methode	712
13.5.4	LCAO-MO-Methode	714
13.5.5	Wechselwirkung von zwei Spins: Da capo	718
13.6	Born-Oppenheimer-Näherung	722
13.7	Elektronenspektren	726
13.7.0.1	Emissionsspektren.	726
13.7.0.2	Absorptionsspektren.	727
13.7.0.3	Zerfall angeregter Zustände.	729
13.7.0.4	Relaxation in der Dampf- oder flüssigen Phase.	730
13.7.0.5	Auswertung eines Absorptionsspektrums.	731
13.8	Abschließende Bemerkung	733
13.9	Aufgaben und Lösungen	733
13.9.1	Überlappungsintegral	733
13.9.2	Variationstheorem	735
13.9.3	Zweiatomige Systeme	740
13.9.4	HMO-Modell	744
13.9.4.1	Kohlenstoffgerüste.	744
13.9.4.2	Störungsrechnung 1. Ordnung.	748
13.9.5	Elektronenspektren	750
14	Ausblick	755
15	Verwendete Symbole und Akronyme	757
	Literaturverzeichnis	763
	Namen- und Sachverzeichnis	771