



Theoretische Chemie II – Tutorium 1. Termin

Christoph Teufl (Christoph.Teufl@student.uibk.ac.at)

Lukas Meinschad (Lukas.Meinschad@uibk.ac.at)

Einführung in die Quantenmechanik

„Denn wenn man nicht zunächst über die Quantentheorie entsetzt ist, kann man sie doch unmöglich verstanden haben“

– Niels Bohr (Nature, Vol. 116, 1925, S. 852)

„ Wenn es doch bei dieser verdammten Quantenspringerei bleiben soll, so bedaure ich, mich mit der Quantentheorie überhaupt beschäftigt zu haben. “

– Erwin Schrödinger (genaue Quelle unbekannt)

„Ich denke, ich kann mit Sicherheit sagen, dass niemand die Quantenmechanik versteht.“

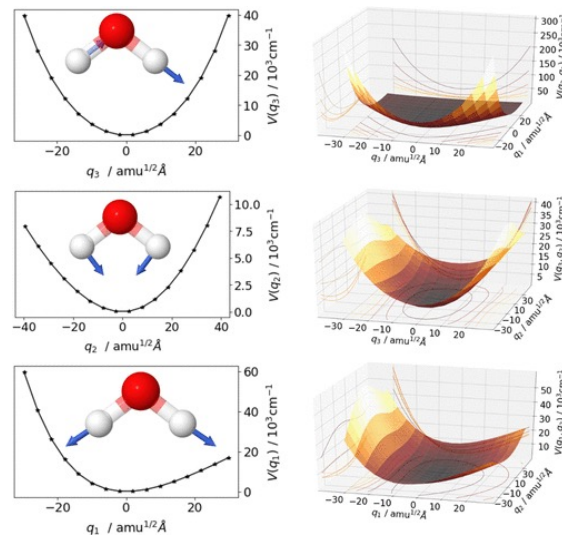
– Richard Feynman (1965, The Character of Physical Law)

Bedeutet: Es ist normal, wenn man die Inhalte nicht sofort verstanden hat oder im schlimmsten Fall nie gänzlich versteht

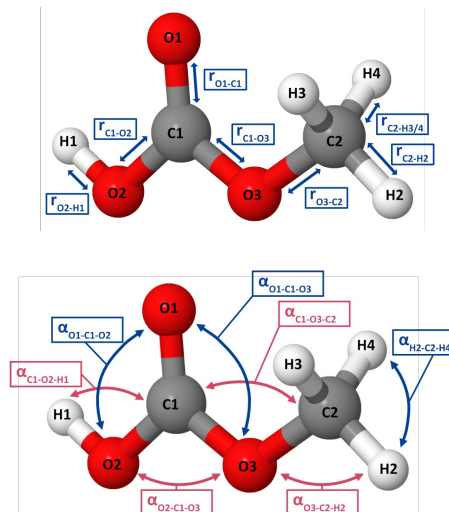
Wofür braucht es Quantenchemie?

- Praktisches Anwendungsbeispiel: **Theoretische Schwingungsspektroskopie**
- Entwicklung quantenmechanischer Methoden zur Vorhersage von Molekülschwingungen
- Berechnung durch **Lösen der zeitunabhängige Schrödinger Gleichung** (siehe später)

Frequenzrechnungen

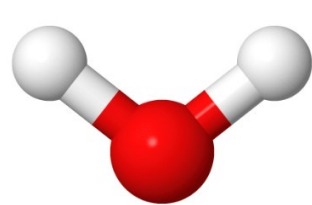


Geometrie Optimierungen

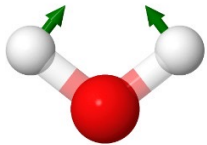


Was versteht man unter Molekülschwingungen?

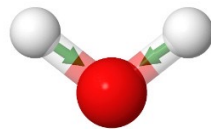
■ Beispiel Wassermolekül



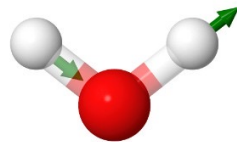
nuclei	3
electrons	10
modes	3
point group	C_{2v} (Abelian)



$q_1 / A_1 / \delta(\text{HOH})$
(1690.06 cm^{-1})



$q_2 / A_1 / \nu_s(\text{OH})$
(3821.76 cm^{-1})

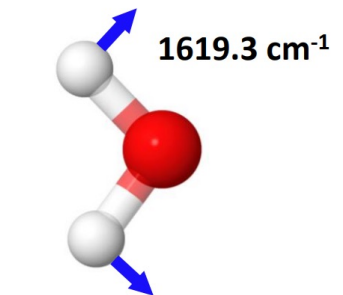
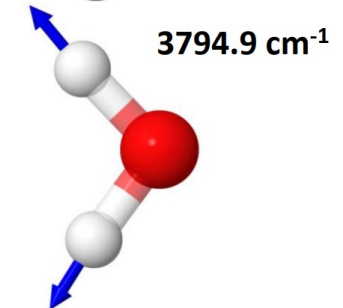
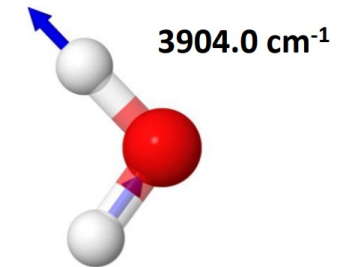
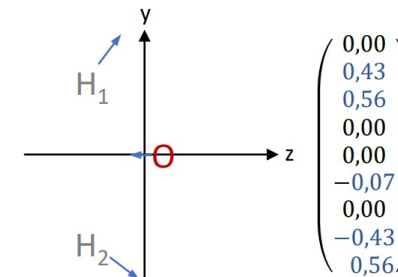
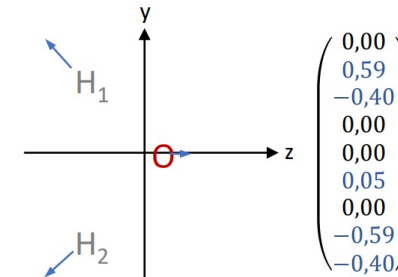
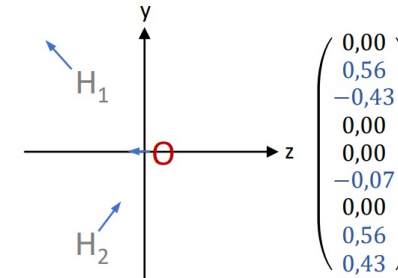


$q_3 / B_2 / \nu_{as}(\text{OH})$
(3927.73 cm^{-1})

Water H_2O (normal mode / irreducible representation / chemists notation), shown harmonic frequencies are calculated on the CCSD(t)/cc-pVTZ level of theory.

<https://lab.dedin.eu/res.htm>

Geometrie in kartesischen Koordinaten



Themen des Tutoriums

Kapitel 1

- Einführung in die Quantenmechanik
- Eigenwertproblem der Schrödingergleichung



Kapitel 2

- Einfache quantenmechanische Systeme
- Harmonischer Oszillator
- Wasserstoffatom



Kapitel 3

- Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen
- Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme
- Born-Oppenheimer Näherung

Kapitel 4

- Schwingungsanalyse
- Kern-Schrödingergleichung
- Schwingungsanalyse in Normalmoden



Kapitel 5

- Approximation von Mehrelektronenfunktionen
- Atomorbitale und Molekülorbitale als Eielektronenfunktionen



Kapitel 6

- Full-CI Verfahren
- Lösung der Schrödingergleichung
- Beispiel Berechnung des H₂

Kapitel 7

- Basisfunktionen und Basissätze
- STOs und GTOs
- Beispiele anhand verschiedener Moleküle



Kapitel 8 und 9

- Hartree Fock Methode (HF)
- Roothaan-Gleichung
- Limits und Verbesserungen



Kapitel 10

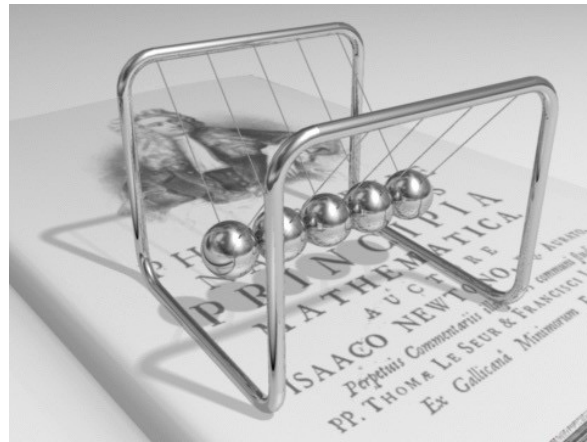
- Post HF-Methoden
- Störungstheorie
- Dichtefunktionaltheorie

Termine

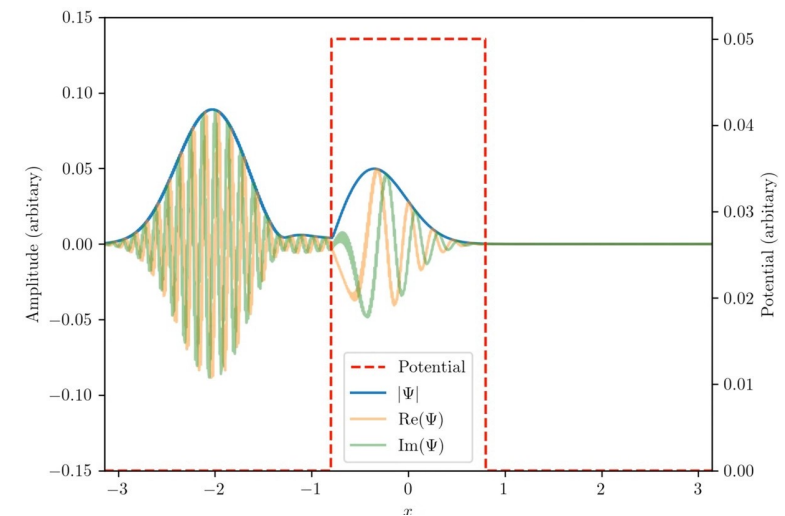
- 20.03.2025
 - 27.03.2025
 - 03.04.2025
 - 10.04.2025
 - 08.05.2025
 - 15.05.2025
- 22.05.20

Der Bezug zur TC1 Vorlesung

Klassische Mechanik (MM)



Quantenmechanik (QM)



<https://www.youtube.com/watch?v=63vbgnpFY0w>

Der Bezug zur TC1 Vorlesung

Klassische Mechanik (MM)

$$F = -\frac{\partial V}{\partial q} = m \cdot \ddot{q}$$

- Elektronen werden nicht explizit beschrieben
- Einfache mathematische Beschreibung
- Schnelle Berechnungen
- Heuristische Kräfte
→ Parametrisierung

Quanten Mechanik (QM)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Elektronen gut beschrieben
- Komplexere mathematische Beschreibung
- Genaue Berechnungen
- Alle Informationen aus der Wellenfunktion

Der Bezug zur TC1 Vorlesung

Klassische Mechanik (MM)

Quanten Mechanik (QM)

Take away:

Alle Messgrößen sind aus der Bahnkurve zu berechnen!

Alle Messgrößen sind aus der Wellenfunktion zu gewinnen!

(Messgrößen sind Erwartungswerte der entsprechenden Operatoren)

Wann verwenden wir welchen Formalismus

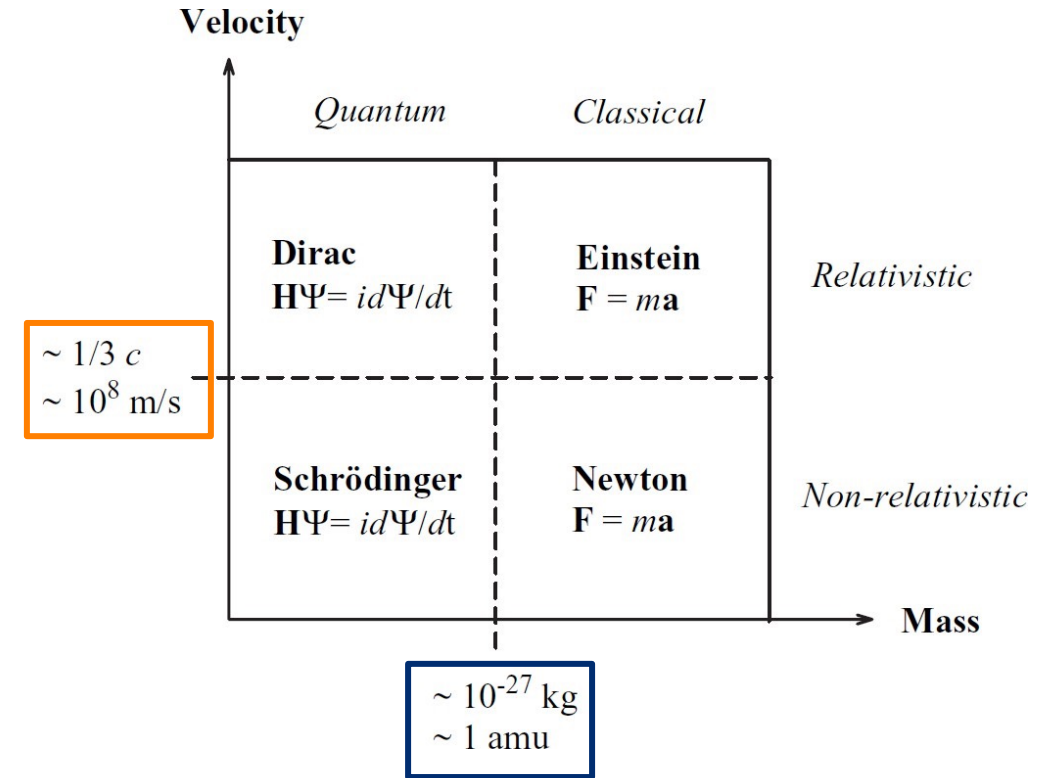
Die klassische Mechanik „versagt“ bei ...

- sehr schnellen Körpern (SR)
- sehr leichten Körpern (QM)



Quanteneffekte sind
nichts exotisches!

- Tunneln!!!
- Beschreibung von z.B. e^- ist unmöglich ohne QM



Heuristische Herleitung der Schrödingergleichung

Eine klassische Welle wird beschrieben als

$$\Psi = N e^{i(kx - \omega t)}$$

Nutzung der „de Broglieschen Ersetzungen“

$$p = \hbar k \quad E = \hbar \omega$$

Eine Materiewelle ist dann gleich

$$\Psi = N e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

Heuristische Herleitung der Schrödingergleichung

Eine Materiewelle ist dann gleich

$$\Psi = N e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p N e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} = \frac{i}{\hbar} p \Psi$$

$$\Leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p \Psi$$

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = ?$$

Heuristische Herleitung der Schrödingergleichung

Eine Materiewelle ist dann gleich

$$\Psi = N e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

$$\begin{array}{l} \text{: } 2m \\ \left[\begin{array}{l} -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = p^2 \Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi \end{array} \right. \end{array}$$

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi}$$

$$\hat{T}\Psi = E_{kin}\Psi \quad \longrightarrow \quad (\hat{T} + \hat{V})\Psi = E\Psi$$

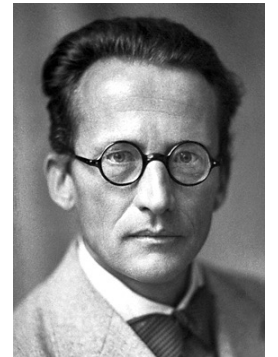
Wie \hat{T} , \hat{V} genau ausschauen, sehen wir nächstes Tutorium

Genaue Betrachtung der einzelnen Komponenten: Ψ

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Ψ ist die **Zustandsfunktion**, die das System komplett beschreibt
- Ψ selbst hat **keine** physikalische Bedeutung
- Das Betragsquadrat Ψ^2 gibt jedoch eine **Wahrscheinlichkeitsdichte** an
- Schrödinger (1926):
 - Schrödingergleichung wurde als **Postulat** aufgestellt
 - Berechnung des Linienspektrums für das ungestörte, nicht-relativistische H-Atom

Erwin Schrödinger



<https://www.sn.at/panorama/oesterreich/schroedingers-nachlass-als-leihgabe-zum-teil-an-uni-innsbruck-21019006>

Statistische Interpretation

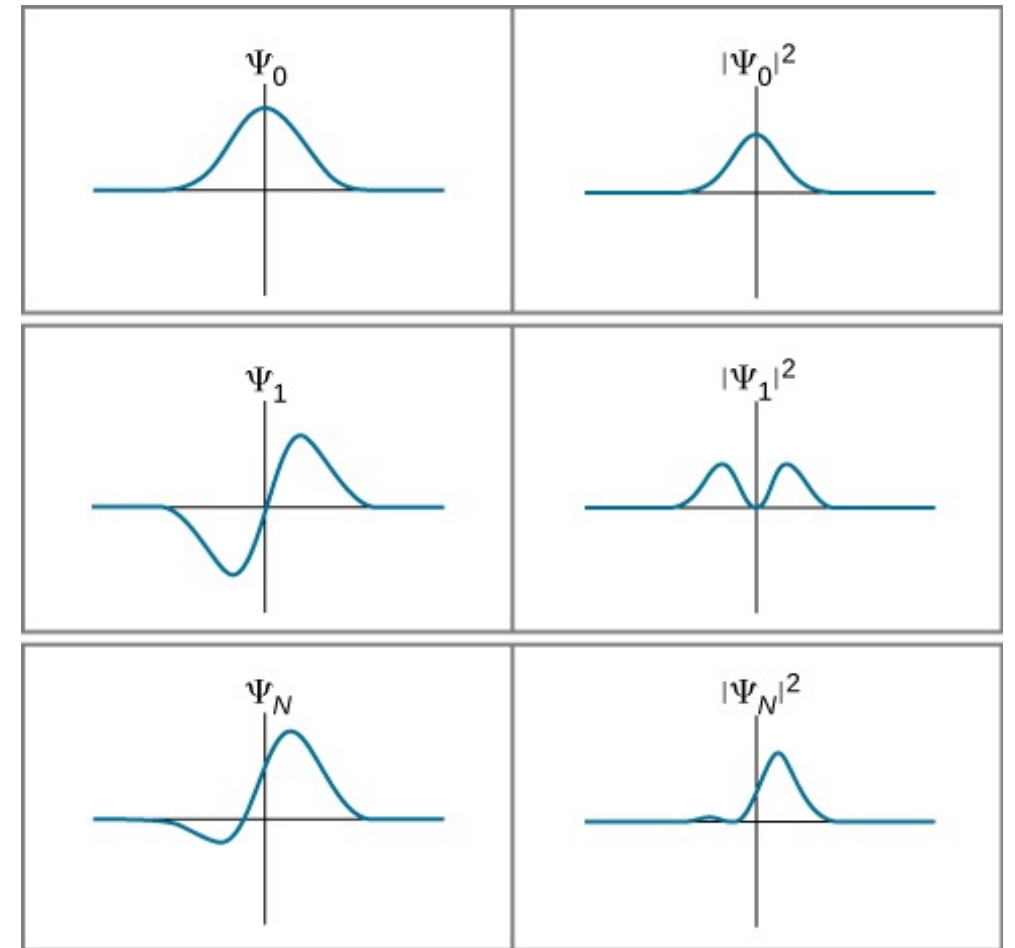
Born Interpretation:

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \left\{ \begin{array}{l} \text{Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zwischen} \\ \text{a und b zu finden} \end{array} \right\}$$

- QM hat also **statistische Natur**

Für gegebene Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ wo ist das Teilchen?

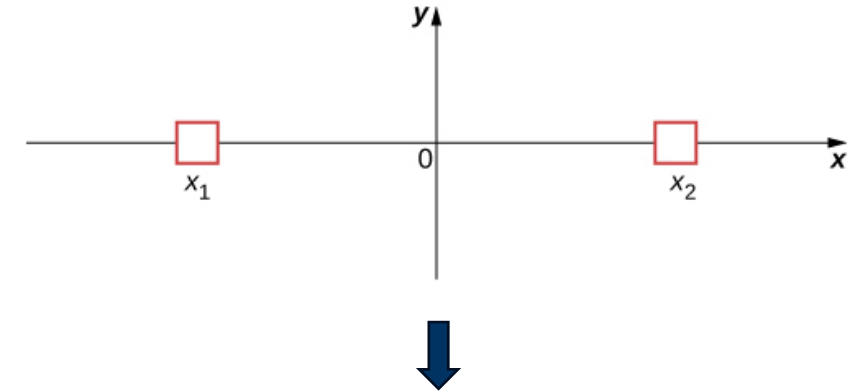
1. Keine Messung = Teilchen ist *überall* $x = (-\infty, \infty)$
2. Messung = Teilchen “springt” in den Zustand $(x, x + dx)$



Statistische Interpretation – Daher kommt die Katze

Born Interpretation:

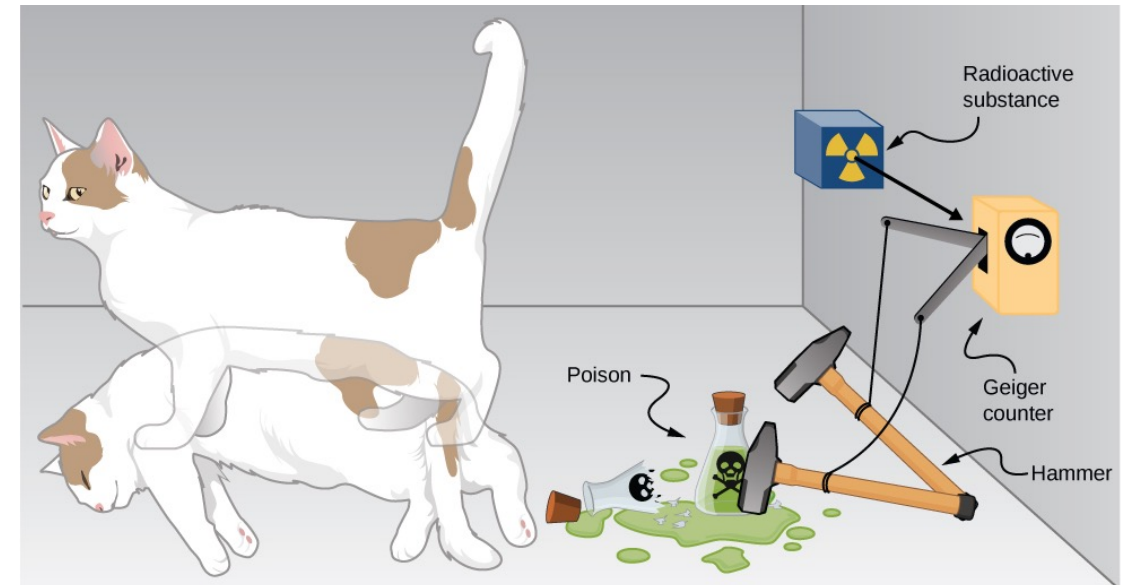
$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \left\{ \begin{array}{l} \text{Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zwischen} \\ \text{a und b zu finden} \end{array} \right\}$$



QM hat also **statistische Natur**

Für gegebene Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ wo ist das Teilchen?

1. Keine Messung = Teilchen ist *überall* $x = (-\infty, \infty)$
2. Messung = Teilchen “springt” in den Zustand $(x, x + dx)$



Postulate der Quantenmechanik

Postulat \cong Ähnlich zu einem Axiom, Grundsätze einer Theorie, die Gültigkeit kann angegriffen, bestritten und widerlegt werden

1. Jeder Zustand eines Quantenmechanischen Systems wird vollständig durch Wellenfunktion beschrieben die von den Koordinaten (x, y, z) und der Zeit abhängt

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

Postulate der Quantenmechanik

Postulat \cong Ähnlich zu einem Axiom, Grundsätze einer Theorie, die Gültigkeit kann angegriffen, bestritten und widerlegt werden

1. Jeder Zustand eines Quantenmechanischen Systems wird vollständig durch Wellenfunktion beschrieben die von den Koordinaten (x, y, z) und der Zeit abhängt

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

2. Jede beobachtete Eigenschaft eines Systems (Observable) ist einen *linearen hermiteschen Operator* \hat{F} zugeordnet.

$$\langle \chi | A | \varphi \rangle = [\langle \varphi | A | \chi \rangle]^*$$

Postulate der Quantenmechanik

Postulat \cong Ähnlich zu einem Axiom, Grundsätze einer Theorie, die Gültigkeit kann angegriffen, bestritten und widerlegt werden

1. Jeder Zustand eines Quantenmechanischen Systems wird vollständig durch Wellenfunktion beschrieben die von den Koordinaten (x, y, z) und der Zeit abhängt

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

2. Jede beobachtete Eigenschaft eines Systems (Observable) ist einen *linearen hermitischen Operator* \hat{F} zugeordnet.

$$\langle \chi | A | \varphi \rangle = [\langle \varphi | A | \chi \rangle]^*$$

3. Jede einzelne Messung einer Observablen ergibt einen Eigenwert des entsprechenden Operators \hat{F} . Eine Reihe von Messungen an **identischen Zuständen** ψ führt im allgemeinen zur statistischen Verteilung der Messwerte. Erwartungswert ergibt sich als:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dV$$

Postulate der Quantenmechanik

Postulat \cong Ähnlich zu einem Axiom, Grundsätze einer Theorie, die Gültigkeit kann angegriffen, bestritten und widerlegt werden

1. Jeder Zustand eines Quantenmechanischen Systems wird vollständig durch Wellenfunktion beschrieben die von den Koordinaten (x, y, z) und der Zeit abhängt

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

2. Jede beobachtete Eigenschaft eines Systems (Observable) ist einen *linearen hermitischen Operator* \hat{F} zugeordnet.

$$\langle \chi | A | \varphi \rangle = [\langle \varphi | A | \chi \rangle]^*$$

3. Jede einzelne Messung einer Observablen ergibt einen Eigenwert des entsprechenden Operators \hat{F} . Eine Reihe von Messungen an **identischen Zuständen** ψ führt im allgemeinen zur statistischen Verteilung der Messwerte. Erwartungswert ergibt sich als:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dV$$

4. Die Zeitabhängigkeit einer Wellenfunktion $\psi(x, t)$ ist durch die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung** gegeben.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

Genaue Betrachtung der einzelnen Komponenten: \hat{H}

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$H = T(p) + V(q)$$
$$H = \frac{p^2}{2m} + V(p)$$



$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$
$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(p)$$

- Formal ist der Hamilton-Operator aus der Hamilton-Funktion abgeleitet
- Übergang: setze Operatoren ein
- Operatoren:
 - Mathematisch: Abbildungsvorschriften
 - QM: verknüpft mit einer Messgröße (Observable)

Das Eigenwertproblem

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Für zwei Eigenfunktionen mit ungleichen Eigenwerten gilt:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m$$

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* *von E. Schrödinger.*

(Erste Mitteilung.)

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen“ mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Grundproblem der Quantenchemie

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- \hat{H} ist einwandfrei analytisch definiert
- **Problem: Eigenfunktion Ψ finden**
- Ψ analytisch lösbar für einfache Systeme, sonst nur Approximationen
- Einfache Systeme:
 - Particle in a box
 - Harmonischer Oszillator
 - 1 e⁻ - Systeme

Grundproblem der Quantenchemie

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- \hat{H} ist einwandfrei analytisch definiert
- **Problem: Eigenfunktion Ψ finden**
- Ψ analytisch lösbar für einfache Systeme, sonst nur Approximationen
- Einfache Systeme:
 - Particle in a box
 - Harmonischer Oszillator
 - 1 e⁻ - Systeme



ein möglicher Ausweg ...

Das Erwartungsproblem

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle E \rangle$$

The diagram illustrates the components of the expectation value equation $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle E \rangle$. A red bracket groups the terms $\langle \Psi |$, \hat{H} , and $| \Psi \rangle$, with an arrow pointing to the label "große Unbekannte" (large unknown). A green arrow points from the label "bekannt" (known) to the operator \hat{H} . A blue arrow points from the label "ebenfalls unbekannt" (also unknown) to the energy term $\langle E \rangle$.

- **Formulierung als Erwartungsproblem** ist Fundament der sogenannten *Variationsansätze* in der Quantenchemie
siehe kommende Tutorien und Vorlesungen

Fragen

Mit welcher Theorie können Elektronen explizit beschrieben werden?

- A) Quantenmechanik
- B) Klassische Mechanik

Fragen

Mit welcher Theorie können Elektronen explizit beschrieben werden?

A) Quantenmechanik

B) Klassische Mechanik

Fragen

Die Schrödinger-Gleichung gilt für _____ Teilchen.

- A) Schwere & Langsame
- B) Leichte & Langsame
- C) Schere & Schnelle
- D) Leichte & Schnelle

Fragen

Die Schrödinger-Gleichung gilt für _____ Teilchen.

- A) Schwere & Langsame
- B) Leichte & Langsame
- C) Schere & Schnelle
- D) Leichte & Schnelle

Fragen

Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird durch _____ erhalten.

- A) Die Zustandsfunktion Ψ
- B) Das Betragsquadrat Ψ^2
- C) Die Wellenfunktion Ψ

Fragen

Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird durch _____ erhalten.

- A) Die Zustandsfunktion Ψ
- B) Das Betragsquadrat Ψ^2
- C) Die Wellenfunktion Ψ

Fragen

Was ist analytisch exakt bestimmbar?

- A) Die Wellenfunktion
- B) Der Hamilton-Operator
- C) Telefonjoker

Fragen

Was ist analytisch exakt bestimmbar?

- A) Die Wellenfunktion
- B) Der Hamilton-Operator
- C) Telefonjoker

Fragen

Was ist die Schrödingergleichung NICHT?

- A) partielle Differentialgleichung
- B) Eigenwertproblem
- C) gewöhnliche Differentialgleichung

Fragen

Was ist die Schrödingergleichung NICHT?

- A) partielle Differentialgleichung
- B) Eigenwertproblem
- C) gewöhnliche Differentialgleichung

Fragen

Der Hamilton-Operator ist die Summe aus ...

- A) Gibbs- und Helmholtz-Energie
- B) kinetischer und potentieller Energie
- C) Enthalpie und Entropie
- D) Fangfrage – der Hamilton-Operator ist analytisch exakt definiert und deshalb konstant

Fragen

Der Hamilton-Operator ist die Summe aus ...

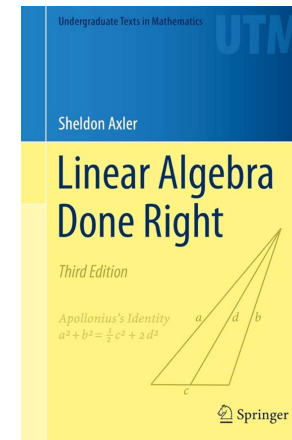
- A) Gibbs- und Helmholtz-Energie
- B) kinetischer und potentieller Energie
- C) Enthalpie und Entropie
- D) Fangfrage – der Hamilton-Operator ist analytisch exakt definiert und deshalb konstant

Revision Mathematical „Tools“

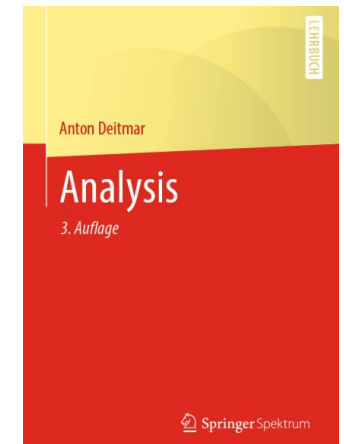
Quantum mechanics is complicated!

Um die wichtigsten Konzepte der VO zu verstehen wollen wir wichtige Begriffe aus der Mathematik wiederholen:

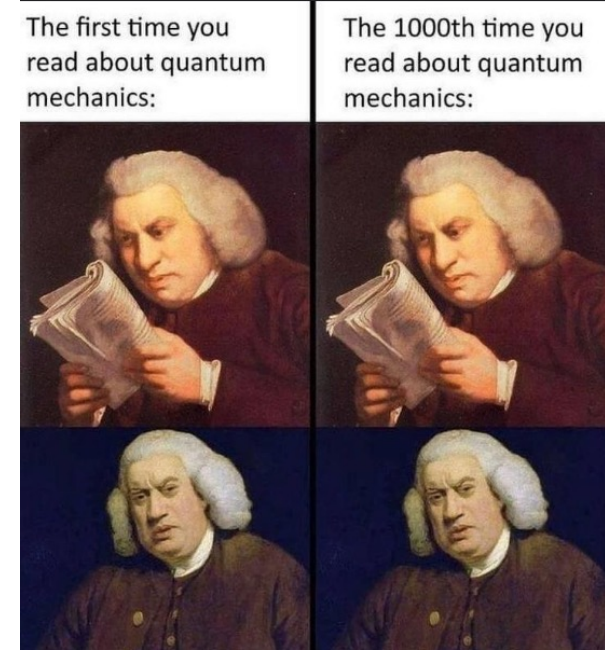
- Linear Algebra (Matrices, Vector Spaces, Eigenvalues, Eigenvectors)
- Calculus (Derivatives, Integrals, Taylor Series)
- Basic understanding of Probability



<https://linear.axler.net/>



E-book über LFU Online



Introduction to Quantum Mechanics

3D Vector Algebra

Ein Punkt im 3D-Raum wird beschrieben durch

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

3D Vector Algebra

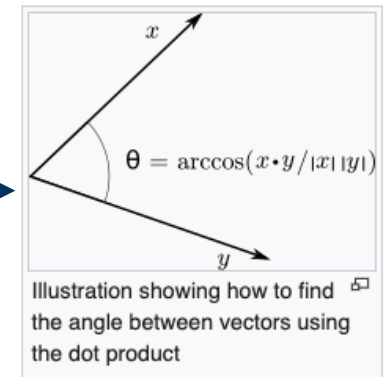
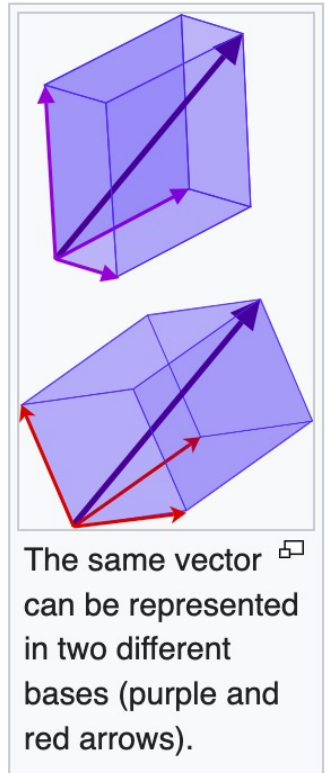
Ein Punkt im 3D-Raum wird beschrieben durch

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

Kann jeder Punkt im Raum durch eindeutige Kombination von $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ beschrieben werden so sprechen wir von einer **Basis**

Das Skalarprodukt zweier Vektoren ist gegeben durch $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = \sum_i a_i b_i$

Skalarprodukt kann verwendet werden um Winkel zu berechnen

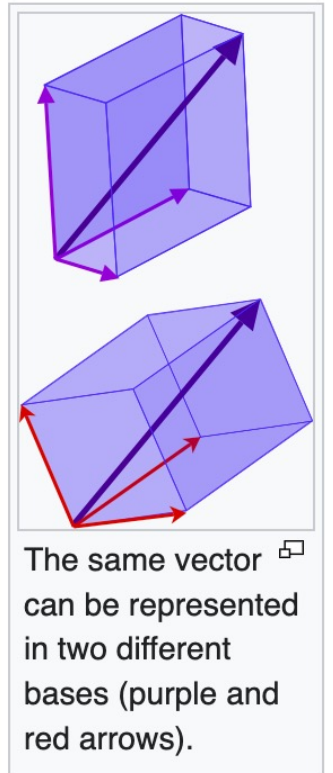


3D Vector Algebra

Ein Punkt im 3D-Raum wird beschrieben durch

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

Kann jeder Punkt im Raum durch eindeutige Kombination von $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ beschrieben werden so sprechen wir von einer **Basis**



Ein linearer Operator (synonym zur linearen Abbildung), ist “strukturerhaltene”
Abbildung zwischen Vektorräumen

$$\mathcal{O}\vec{a} = \vec{b}$$

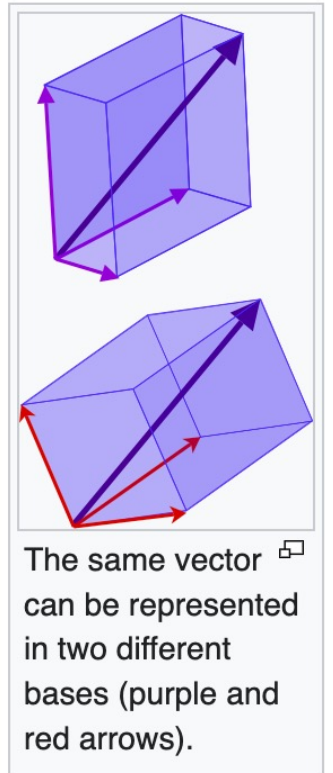
$$\mathcal{O}(x\vec{a} + y\vec{b}) = x\mathcal{O}\vec{a} + y\mathcal{O}\vec{b} \text{ (Linearität)}$$

3D Vector Algebra

Ein Punkt im 3D-Raum wird beschrieben durch

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

Kann jeder Punkt im Raum durch eindeutige Kombination von $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ beschrieben werden so sprechen wir von einer Basis



Man kann nun die Darstellungsmatrix dieses Operators bestimmen (Wirkung des Operators auf Basisvektoren)

$$O\vec{e}_i = \sum_{j=1}^3 \vec{e}_j O_{ji} \longrightarrow O = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{pmatrix}$$

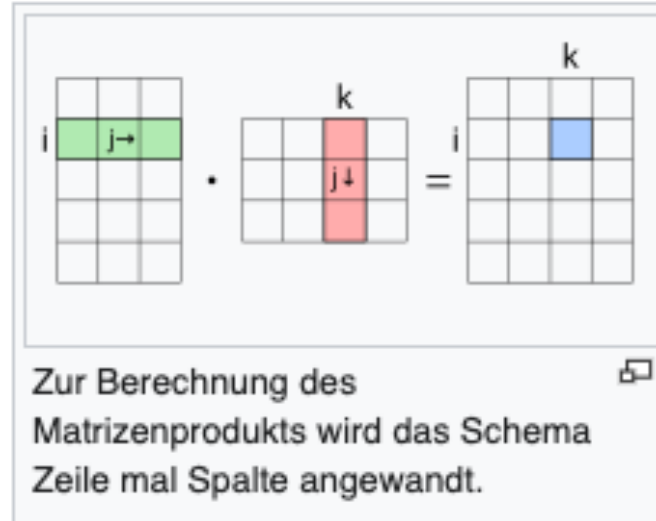
3D Vector Algebra

Nun eine kurze Wiederholung wichtiger Begriffe bezüglich Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix} \text{ Matrix mit } N\text{-Zeilen und } M\text{-Spalten}$$

Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M A_{ik} B_{kj}$$



3D Vector Algebra

Nun eine kurze Wiederholung wichtiger Begriffe bezüglich Matrizen


$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix} \text{ Matrix mit } N\text{-Zeilen und } M\text{-Spalten}$$

Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M A_{ik} B_{kj}$$

Transponierte Matrix

$$A^T = (A_{ji}) = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1M} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix}$$


$$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

3D Vector Algebra

Nun eine kurze Wiederholung wichtiger Begriffe bezüglich Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix} \text{ Matrix mit } N\text{-Zeilen und } M\text{-Spalten}$$

Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M A_{ik} B_{kj}$$

Transponierte Matrix

$$A^T = (A_{ji}) = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1M} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix}$$

Inverse Matrix / Einheitsmatrix

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I$$



$$A \cdot A^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 6 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 & -\frac{1}{2} \\ -3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4-3 & -1+1 \\ 12-12 & -3+4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I.$$

3D Vector Algebra

Nun eine kurze Wiederholung wichtiger Begriffe bezüglich Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix} \text{ Matrix mit } N\text{-Zeilen und } M\text{-Spalten}$$

Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M A_{ik} B_{kj}$$

Transponierte Matrix

$$A^T = (A_{ji}) = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1M} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix}$$

Inverse Matrix / Einheitsmatrix

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I$$

Determinante

$$(\text{Für } 2 \times 2 \text{ Matrix}) \det A = \begin{vmatrix} a & c \\ b & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

3D Vector Algebra

Nun eine kurze Wiederholung wichtiger Begriffe bezüglich Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix} \text{ Matrix mit } N\text{-Zeilen und } M\text{-Spalten}$$

Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M A_{ik} B_{kj}$$

Transponierte Matrix

$$A^T = (A_{ji}) = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1M} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix}$$

Inverse Matrix / Einheitsmatrix

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I$$

Determinante

$$(\text{Für } 2 \times 2 \text{ Matrix}) \det A = \begin{vmatrix} a & c \\ b & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

Adjungierte Matrix

$$(\text{Transponiert + Komplex Konjugiert}) A^\dagger = (A^*)^T$$

Bra-Ket Notation

Diese Notation taucht in sämtlicher Literatur zum Thema Quantenmechanik auf und dient dazu die **Notation** der Formeln zu vereinfachen.

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

Schreibe N-dimensionale Basis $\{\vec{e}_i\}$
durch $|i\rangle$ mit $i = 1, 2, \dots, N$

Bra-Ket Notation

Diese Notation taucht in sämtlicher Literatur zum Thema Quantenmechanik auf und dient dazu die **Notation** der Formeln zu vereinfachen.

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i$$

Schreibe N-dimensionale Basis $\{\vec{e}_i\}$
durch $|i\rangle$ mit $i = 1, 2, \dots, N$



Jeder **Ket-Vektor** kann durch Basis
ausgedrückt werden

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i$$

Bra-Ket Notation (bei vorgegebener Basis $\{\vec{e}_i\}$)

Ein **Ket-Vektor** entspricht einen Spaltenvektor mit Einträgen $a_1 \dots a_N$:

$$|a\rangle = \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

Ein **Bra-Vektor** entspricht einen Zeilenvektor (adjungierter Ket-Vektor) mit Einträgen $a_1 \dots a_N$:

$$\langle a| = \vec{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \dots a_N^*)$$

Nun können wir das Skalarprodukt zwischen Bra und Ket-Vektor schreiben:

$$\langle a||b\rangle = \langle a|b\rangle = \vec{a}^\dagger \vec{b} = (a_1^*, a_2^*, \dots a_N^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i$$

Bra-Ket Notation (bei vorgegebener Basis $\{\vec{e}_i\}$)

Ein **Ket-Vektor** entspricht einen Spaltenvektor mit Einträgen $a_1 \dots a_N$:

$$|a\rangle = \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

Ein **Bra-Vektor** entspricht einen Zeilenvektor (adjungierter Ket-Vektor) mit Einträgen $a_1 \dots a_N$:

$$\langle a| = \vec{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \dots a_N^*)$$

Nun können wir das Skalarprodukt zwischen Bra und Ket-Vektor schreiben:

$$\langle a||b\rangle = \langle a|b\rangle = \vec{a}^\dagger \vec{b} = (a_1^*, a_2^*, \dots a_N^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i$$

Operator wirkt auf Ket-Vektor $\mathcal{O}|a\rangle = |b\rangle \longleftrightarrow$ Operator wirkt auf Bra-Vektor $\langle a|\mathcal{O}^\dagger = \langle b|$

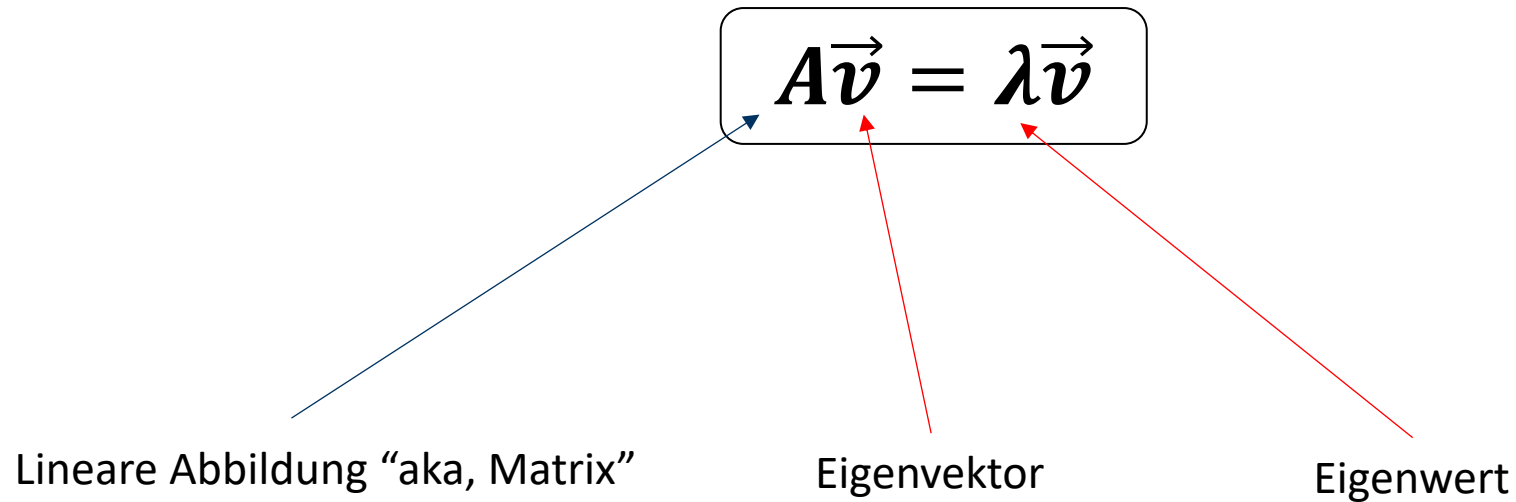
Das Eigenwert Problem

Ein Eigenvektor ist ein charakteristischer Vektor einer Abbildung der die Richtung einer [linearen Transformation](#) unverändert lässt.

$$A\vec{v} = \lambda\vec{v}$$

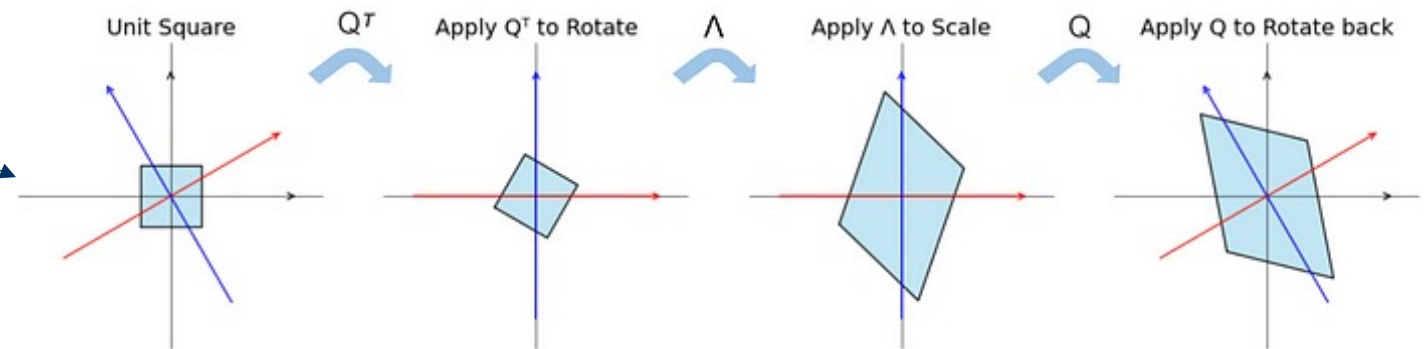
Das Eigenwert Problem

Ein Eigenvektor ist ein charakteristischer Vektor einer Abbildung der die Richtung einer [linearen Transformation](#) unverändert lässt.



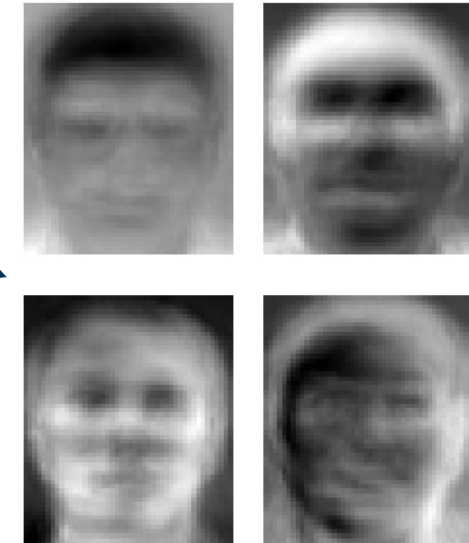
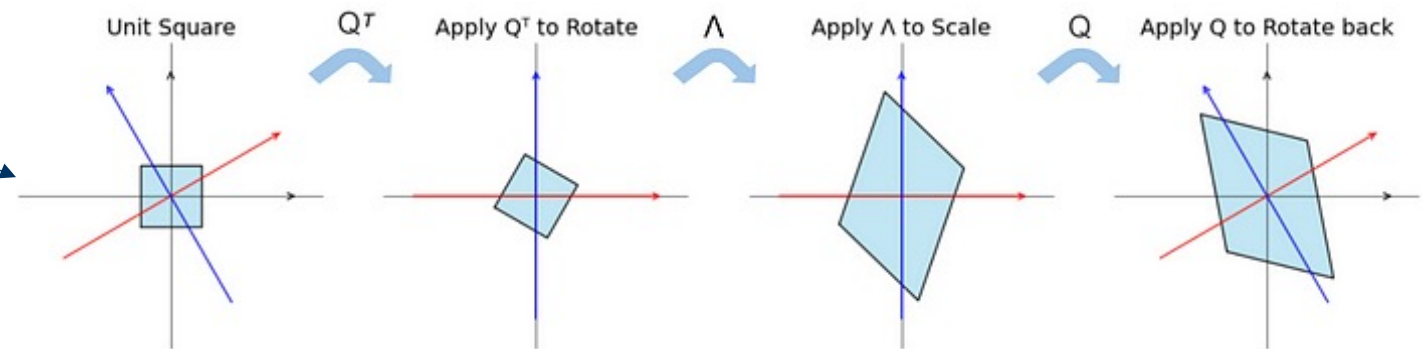
Why are Eigenvectors important

- Geometric Transformatons
- Graph Theory (Clustering)
- Vibrational Analysis
- **Eigenfaces (Creepy Stuff)**



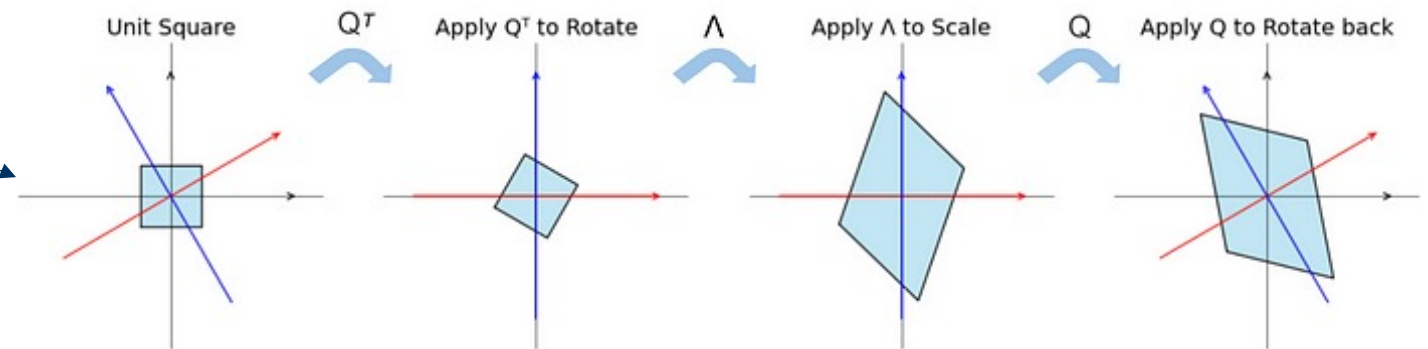
Why are Eigenvectors important

- Geometric Transformations
- Graph Theory (Clustering)
- Vibrational Analysis
- **Eigenfaces (Creepy Stuff)**



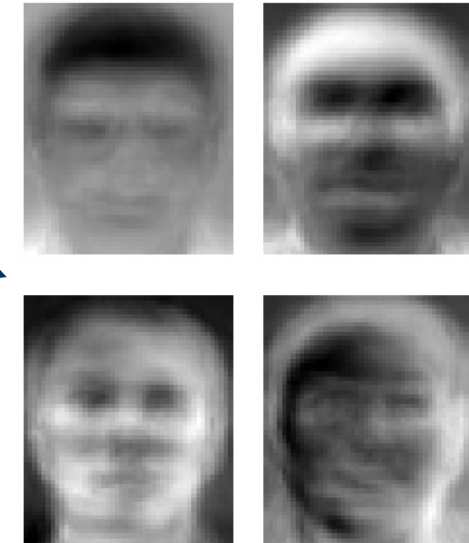
Why are Eigenvectors important

- Geometric Transformations
- Graph Theory (Clustering)
- Vibrational Analysis
- **Eigenfaces (Creepy Stuff)**




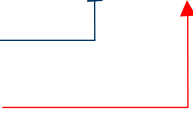
And of course the
Schrödinger Eq. is a Eigenvalue
problem

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$



Calculating Eigenvalues


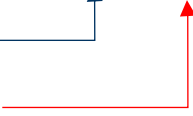
"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction → Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$

Calculating Eigenvalues

"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction → Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

Aufgabe: Berechne die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix


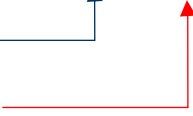
$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$



$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2 - \lambda & 1 \\ 1 & 2 - \lambda \end{bmatrix} = 3 - 4\lambda + \lambda^2$$

Calculating Eigenvalues

"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction \rightarrow Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

Aufgabe: Berechne die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$




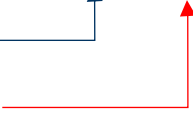
$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2 - \lambda & 1 \\ 1 & 2 - \lambda \end{bmatrix} = 3 - 4\lambda + \lambda^2$$



$$\lambda_{1/2} = \frac{4 \pm \sqrt{4^2 - 3 \cdot 4}}{2} = \frac{4 \pm \sqrt{4}}{2} \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1$$

Calculating Eigenvalues

"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction \rightarrow Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} 2-3 & 1 \\ 1 & 2-3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\lambda_2 = \begin{bmatrix} 2-1 & 1 \\ 1 & 2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Aufgabe: Berechne die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$



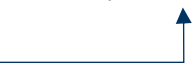
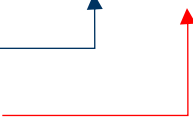
$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{bmatrix} = 3 - 4\lambda + \lambda^2$$



$$\lambda_{1/2} = \frac{4 \pm \sqrt{4^2 - 3 \cdot 4}}{2} = \frac{4 \pm \sqrt{4}}{2} \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1$$

Calculating Eigenvalues

"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction \rightarrow Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} 2-3 & 1 \\ 1 & 2-3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & \boxed{0} \end{bmatrix}$$

$$\lambda_2 = \begin{bmatrix} 2-1 & 1 \\ 1 & 2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & \boxed{0} \end{bmatrix}$$

Aufgabe: Berechne die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$



$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{bmatrix} = 3 - 4\lambda + \lambda^2$$



$$\lambda_{1/2} = \frac{4 \pm \sqrt{4^2 - 3 \cdot 4}}{2} = \frac{4 \pm \sqrt{4}}{2} \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1$$

Lazy Trick:

Just insert -1 at
free variable position

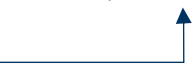
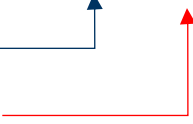


$$\lambda_1 = 3; v_{\lambda_1} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\lambda_2 = 1; v_{\lambda_2} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Calculating Eigenvalues

"Detective Einstein Solves Mysteries Very Efficiently"

1. Determine the Determinant: $\det(A - \lambda I) = 0$
2. Eigenvalues from Equation 
3. Substitute Eigenvalues Equation 
4. Matrix Reduction \rightarrow Gauß Algorithm
5. Vectors from Null Space
6. Endlich Fertig

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} 2-3 & 1 \\ 1 & 2-3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & \boxed{0} \end{bmatrix}$$

$$\lambda_2 = \begin{bmatrix} 2-1 & 1 \\ 1 & 2-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & \boxed{0} \end{bmatrix}$$

Aufgabe: Berechne die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$



$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{bmatrix} = 3 - 4\lambda + \lambda^2$$



$$\lambda_{1/2} = \frac{4 \pm \sqrt{4^2 - 3 \cdot 4}}{2} = \frac{4 \pm \sqrt{4}}{2} \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1$$

Lazy Trick:

Just insert -1 at free variable position



$$\lambda_1 = 3; v_{\lambda_1} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$$
$$\lambda_2 = 1; v_{\lambda_2} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Calculating Eigenvalues

"Dete

1. D
2. E
3. S
4. M
5. V
6. E

$$\lambda_1 =$$

$$\lambda_2 =$$

you've been eigenvalued.



$$4\lambda + \lambda^2$$

$$: 1$$

$$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

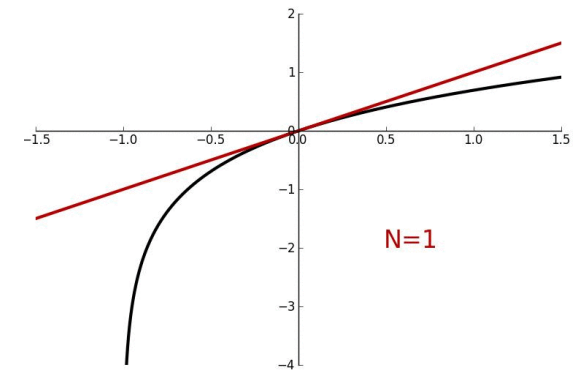
Taylor Reihen

Taylorreihen werden verwendet um Funktionen in einer Umgebung durch Potenzreihen darzustellen. Diese Darstellung ermöglicht es eine Funktion lokal durch ein Polynom zu approximieren (Taylorpolynom)

Für $I \subset \mathbb{R}$, $f: I \rightarrow \mathbb{R}$ nennt man:

$$Tf(x; a) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{f''(a)}{2} (x - a)^2 + \dots$$

Die Taylorreihe der Funktion f um Entwicklungstelle a



Taylor Reihe Aufgabe

$$Tf(x; a) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$

Berechne die Taylorreihe von $f(x) = e^{-x}$ um Entwicklungspunkt $x = 0$

1. Bestimme Ableitungen

$$f^{(0)}(x) = e^{-x}$$

$$f^{(1)}(x) = -e^{-x}$$

$$f^{(2)}(x) = e^{-x}$$

$$f^{(3)}(x) = -e^{-x}$$



$$f^{(n)}(x) = (-1)^n e^{-x}$$

2. Setze Entwicklungspunkt in Ableitung ein

$$f^{(0)}(0) = 1$$

$$f^{(1)}(0) = -1$$

$$f^{(2)}(0) = 1$$

$$f^{(3)}(0) = -1$$



$$f^{(n)}(0) = (-1)^n$$

Taylor Reihe Aufgabe

$$Tf(x; a) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$

Berechne die Taylorreihe von $f(x) = e^{-x}$ um Entwicklungspunkt $x = 0$

1. Bestimme Ableitungen

$$f^{(0)}(x) = e^{-x}$$

$$f^{(1)}(x) = -e^{-x}$$

$$f^{(2)}(x) = e^{-x}$$

$$f^{(3)}(x) = -e^{-x}$$



$$f^{(n)}(x) = (-1)^n e^{-x}$$

2. Setze Entwicklungspunkt in Ableitung ein

$$f^{(0)}(0) = 1$$

$$f^{(1)}(0) = -1$$

$$f^{(2)}(0) = 1$$

$$f^{(3)}(0) = -1$$



$$f^{(n)}(0) = (-1)^n$$

$$\text{Damit erhalten wir } Tf(x, 0) = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^n}{n!}$$

Taylor Series I have an exam on:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\tan^{-1}(x) = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} + \dots$$

Taylor series I studied for and rather have an exam on:



KNOW THE DIFFERENCE

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Taylor Series of e^x

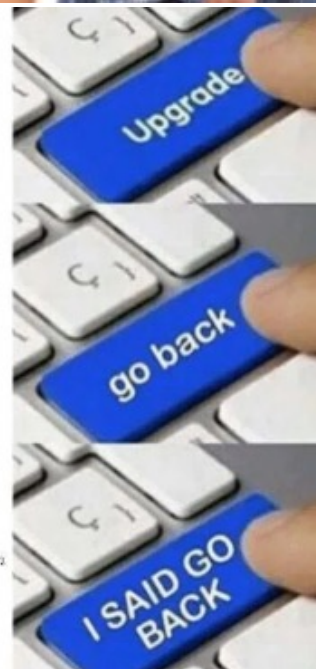


Taylor's series of e^x

$$f'(x) = rx^{r-1}$$

$$\bar{f} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$$

$$p_N(x) = \sum_{n=0}^N \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n$$



gender

Einführung Zeit-**Unabhängige** Schrödinger Gleichung:

Für das eindimensionale System ist die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t)$$



Wie löst man nun die Schrödingergleichung?

Einführung Zeit-**Unabhängige** Schrödinger Gleichung:

Für das eindimensionale System ist die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t)$$



Wie löst man nun die Schrödingergleichung?

Analytisch: (QM Vorlesung PC)

- Exakte Ergebnisse
- Physikalische Einsichten, Folgerungen
- Nur einfache Systeme

[Liste an einfachen lösbaren Systemen](#)

Numerisch: (Theoretische Chemie II)

- Approximiert durch PC
- Iterativ, hohe Rechenleistung
- Anwendbarkeit für Moleküle

Einführung Zeit-Unabhängige Schrödinger Gleichung:

Im folgenden Betrachten wir den **harmonischen Oszillator** und das **Wasserstoffatom** als **analytische Lösungen**.

Für das betrachten wir den Fall das unser Potential V nur von der Position abhängt $V(x)$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

Ansatz:

Seperation der Variablen

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$

Einführung Zeit-Unabhängige Schrödinger Gleichung:

Im folgenden Betrachten wir den **harmonischen Oszillator** und das **Wasserstoffatom** als **analytische Lösungen**.

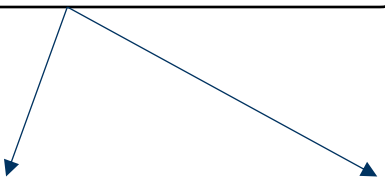
Für das betrachten wir den Fall das unser Potential V nur von der Position abhängt $V(x)$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

Ansatz:

Seperation der Variablen

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$


$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x) \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

Einführung Zeit-Unabhängige Schrödinger Gleichung:

Im folgenden Betrachten wir den **harmonischen Oszillator** und das **Wasserstoffatom** als **analytische Lösungen**.

Für das betrachten wir den Fall das unser Potential V nur von der Position abhängt $V(x)$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

Ansatz:

Seperation der Variablen

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$



Zeit Unabhängige Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

Herleitung im Olat ☺

Einführung: Harmonischer Oszillator

Wir merken uns:

Harmonischer Oszillator ist eines der wichtigsten Modellsysteme wo eine analytische Lösung der Schrödingergleichung bekannt ist

Harmonischer Oszillator wird Differentialgleichung beschrieben

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

- $x(t)$ ist Auslenkung
- ω_0 ist Eigenfrequenz
- Lösungen sind sinusförmige Funktionen

Einführung: Harmonischer Oszillator (klassisch)

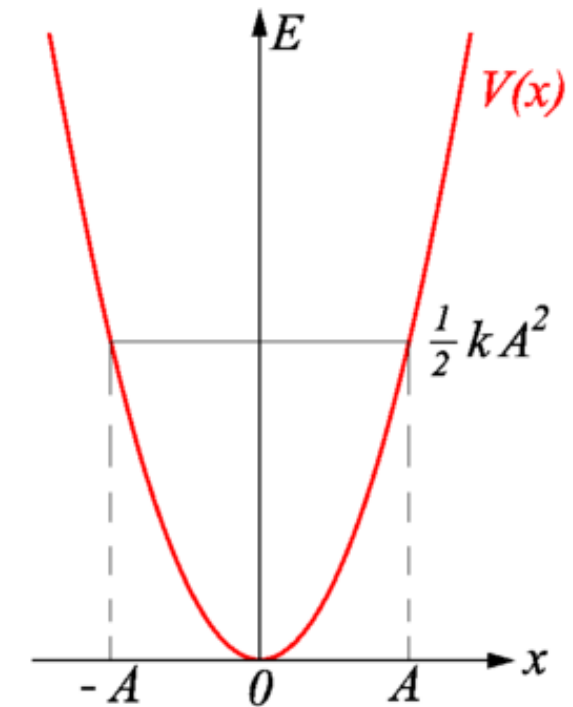
Wir merken uns:

Harmonischer Oszillator ist eines der wichtigsten Modellsysteme wo eine analytische Lösung der Schrödingergleichung bekannt ist

Harmonischer Oszillator wird Differentialgleichung beschrieben

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

- $x(t)$ ist Auslenkung
- ω_0 ist Eigenfrequenz
- Lösungen sind sinusförmige Funktionen



Im Eindimensionalen Fall ist **Potential eine Parabel:**

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

Einführung: Harmonischer Oszillator (QM)

Auch im quantenmechanischen Fall betrachten wir ein Potential der Form (Ein-Dimensional):

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Einführung: Harmonischer Oszillator (QM)

Auch im quantenmechanischen Fall betrachten wir ein Potential der Form (Ein-Dimensional):

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Potential ist unabhängig von der Zeit damit verwenden wir

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = Eu(x)$$

Diese Differentialgleichung kann man z.b durch Potentreihe lösen
Viel wichtiger sind jedoch die Eigenwerte und Eigenfunktionen

Einführung: Harmonischer Oszillator (QM) Lösungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = E u(x)$$

SG für harmonischen Oszillator

Man erhält **Energieeigenwerte** $E_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$

Und **Lösungsfunktionen**

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

Einführung: Harmonischer Oszillator (QM) Lösungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = E u(x)$$

SG für harmonischen Oszillator

Man erhält **Energieeigenwerte** $E_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$

Und **Lösungsfunktionen**

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

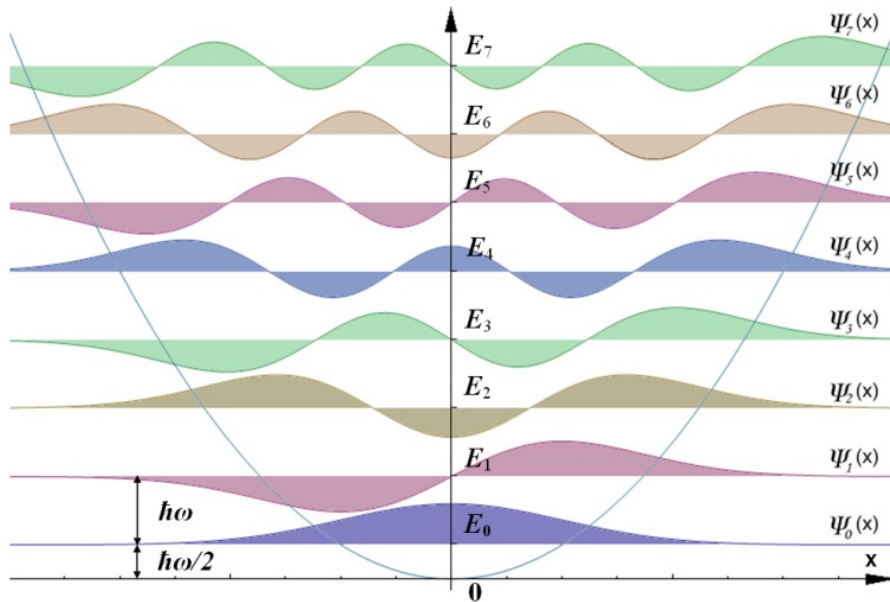
Normierungsfaktor

Hermite Polynome

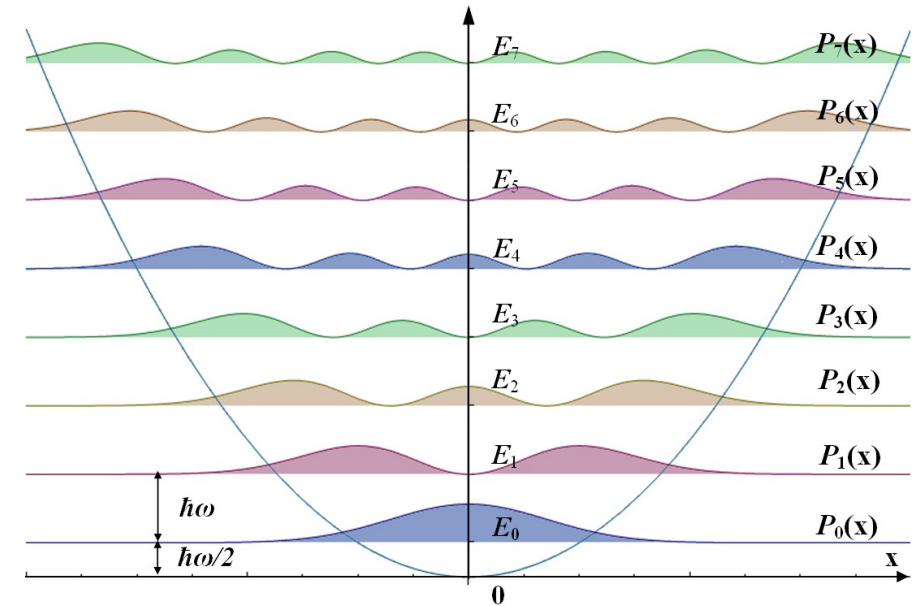
Gaussfunktionen

Harmonischer Oszillator → Die Lösungen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$



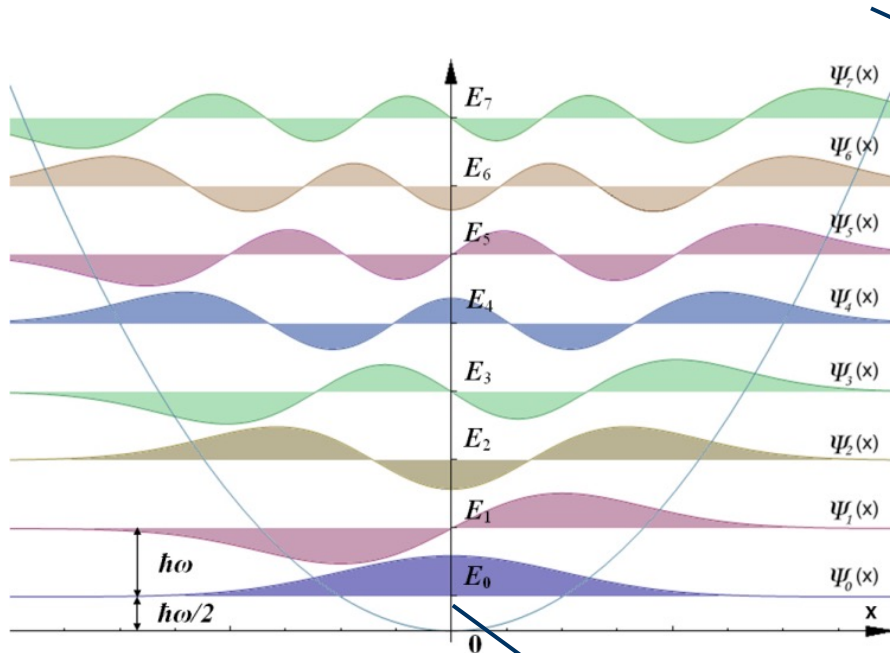
$|\Psi^2|$



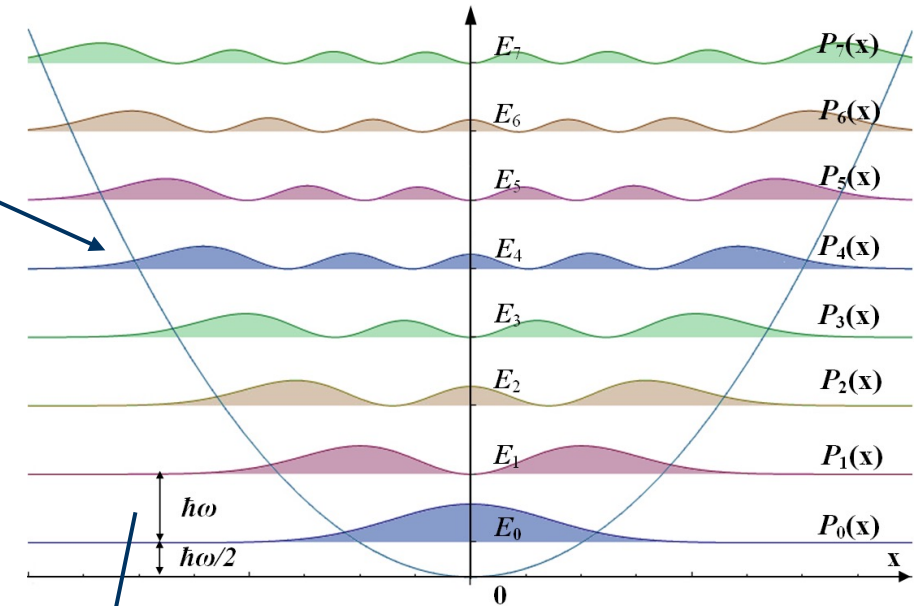
Harmonischer Oszillator → Die Lösungen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

Schneller Abfall am Rand durch e Funktion



$|\Psi^2|$



Nullpunktenergie von $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$

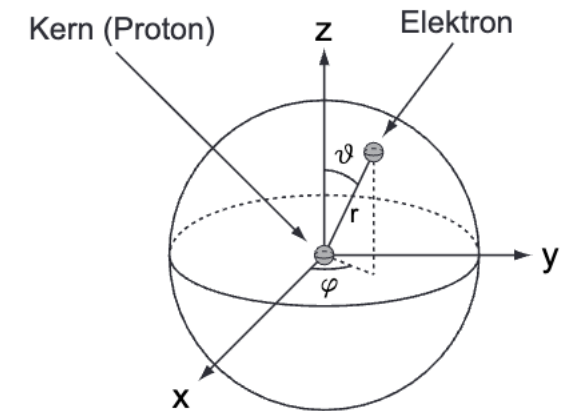
Gequantelte Energiezustände

https://www.st-andrews.ac.uk/physics/quvis/simulations_html5/sims/2DQuantumHarmonicOscillator/2d_oscillator2.html

Das Wasserstoffatom → Die Annahmen

Wasserstoffatom besteht aus Kern (Proton) mit Masse M und der Ladung e^+ , sowie einen Elektron mit der Masse m und Ladung e^-

Wir treffen folgende Annahmen:



Das Wasserstoffatom → Die Annahmen

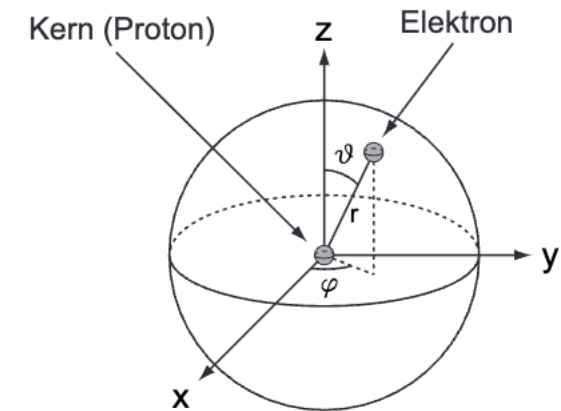
Wasserstoffatom besteht aus Kern (Proton) mit Masse M und der Ladung e^+ , sowie einen Elektron mit der Masse m und Ladung e^-

Wir treffen folgende Annahmen

- Elektron nicht-relativistisch beschrieben
- Spin und magnetisches Moment des Elektrons wird vernachlässigt
- Spin und magnetisches Moment des Protons wird vernachlässigt
- Vakuumfluktationen werden nicht berücksichtigt
- Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton ist Coloumbwechselwirkung

$$V_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Masse M des Protons ist viel größer als die Masse des Elektrons. Proton ist also in Ruhe

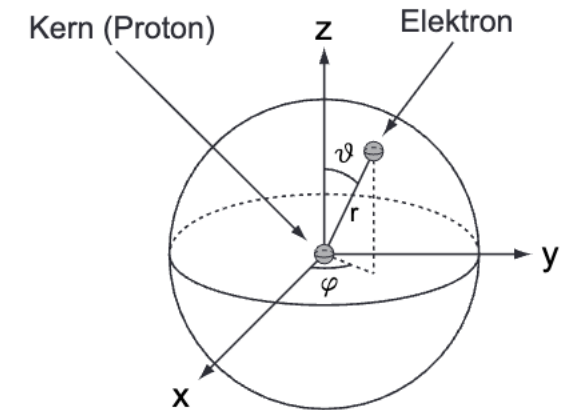


Das Wasserstoffatom → Die Schrödingergleichung

Wasserstoffatom besteht aus Kern (Proton) mit Masse M und der Ladung e^+ , sowie einen Elektron mit der Masse m und Ladung e^-

Problem ist
Kugelsymmetrisch

- $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
- $\theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$
- $\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$



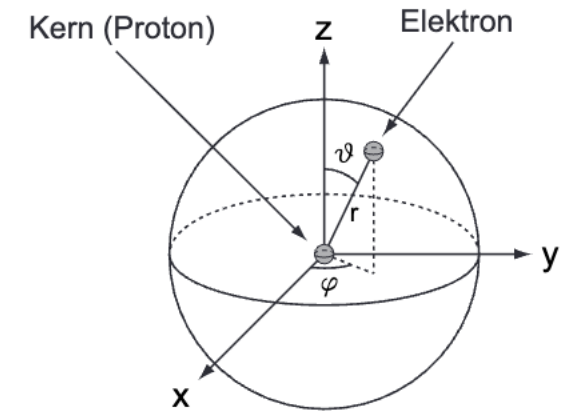
Das Wasserstoffatom → Die Schrödingergleichung

Wasserstoffatom besteht aus Kern (Proton) mit Masse M und der Ladung e^+ , sowie einen Elektron mit der Masse m und Ladung e^-

Problem ist
Kugelsymmetrisch

- $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
- $\theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$
- $\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$

Koordinatentransformation



Wiederum ist potentielle Energie V_c zeitunabhängig:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u(r, \theta, \varphi) + V_c(r) u(r, \theta, \varphi) = E u(r, \theta, \varphi)$$

Das Wasserstoffatom → Die Lösungen

Wasserstoffatom besteht aus Kern (Proton) mit Masse M und der Ladung e^+ , sowie einen Elektron mit der Masse m und Ladung e^-

Die Lösung der Schrödingergleichung erfolgt wieder durch Separation der Variablen → **Details OLAT**

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left[\frac{2}{na_0}\right]^3 \frac{[n-l-1]!}{2n[[n+l]!]^3}} e^{-\frac{r}{na_0}} \left[\frac{2r}{na_0}\right]^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Normierungsfaktor

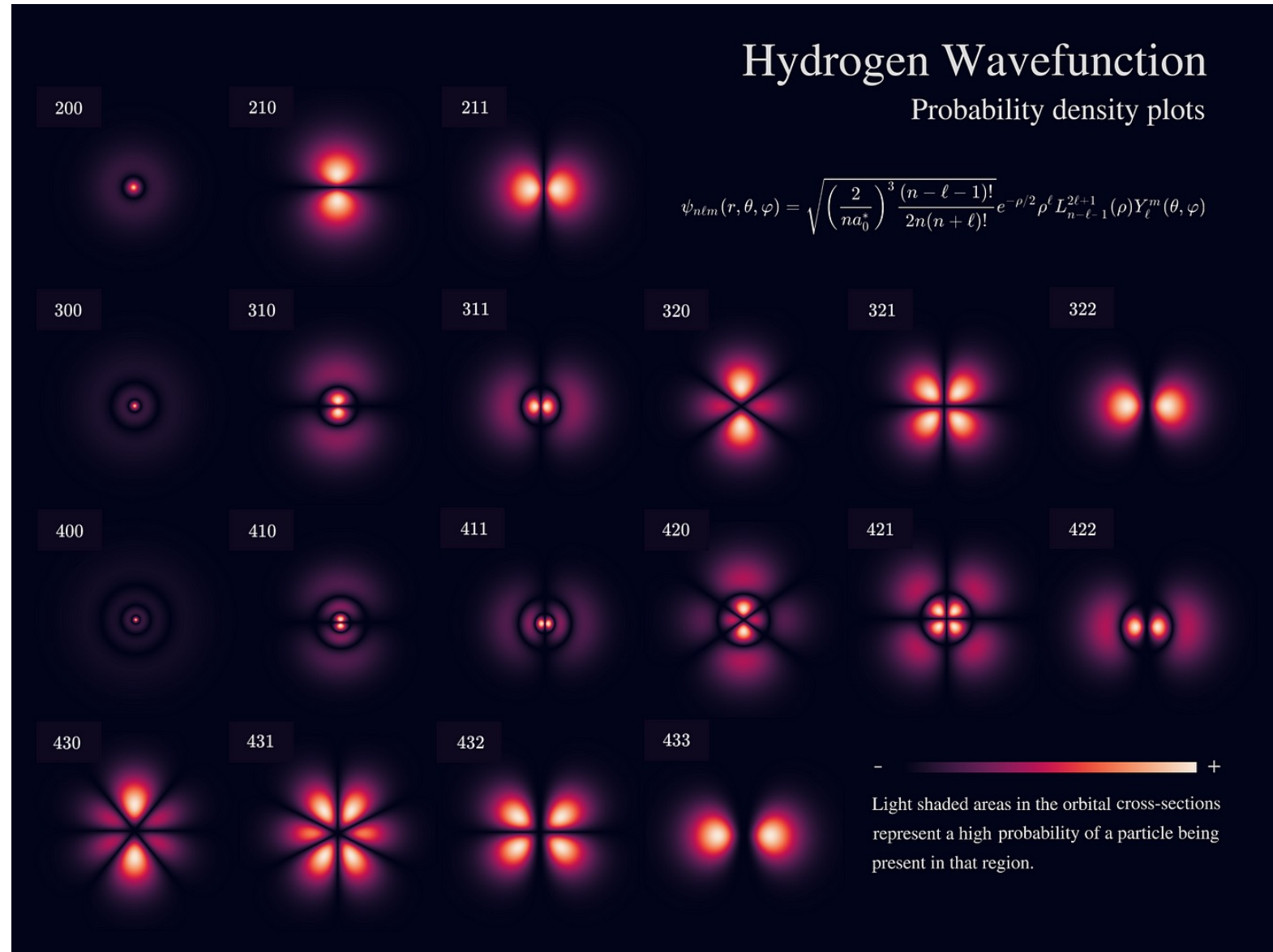
Exponentialfunktion

Laguerre-Polynome

Kugelflächenfunktionen

Wir haben also **drei Quantenzahlen**

- Hauptquantenzahl n
 - Gibt das Energielevel und die Größe des Orbitals an
- Nebenquantenzahl l
 - Gibt die Form des Orbitals an
- Magnetquantenzahl m
 - Gibt die Orientierung des Orbitals an



Wir haben also **drei Quantenzahlen**

- Hauptquantenzahl n
 - Gibt das Energielevel und die Größe des Orbitals an
- Nebenquantenzahl l
 - Gibt die Form des Orbitals an
- Magnetquantenzahl m
 - Gibt die Orientierung des Orbitals an

Hierbei sollte man sich merken

$$n \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

$$l \in \{0, 1, 2, \dots, (n-1)\}$$

$$m \in \{-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l\}$$

