

Physikalische Chemie III - Molekulare Quantenmechanik

Robin Sieber

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:

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

- 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

nichts

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.