

# 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  $\Psi_1, \Psi_2$ :

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

- 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  $\Psi_n$  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  $\varphi_n$  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  $\Psi$  in diesem Raum kann als Linearkombination der Basisfunktionen  $\varphi_n$  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  $\Psi$  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  $\varphi_n$ , 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  $\Psi$  auf eine Eigenfunktion  $\varphi_n$  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  $\Psi$  ist gegeben durch

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

Wenn  $\Psi$  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  $\Psi$ .
- 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  $\varphi_i$  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.  $\Psi$  muss quadratisch integrierbar sein. Diese Bedingung gilt nur für gebundene Systeme. Nicht gebundene Systeme (z.B. freies Teilchen) lassen sich nicht einfach normieren.
2.  $\Psi$  muss eindeutig definiert sein (single-valued).
3.  $\Psi$  muss stetig sein
4.  $\frac{d\Psi}{dx}$  muss differenzierbar sein (also  $\Psi$  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  $\Psi$  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  $\Delta A$ !  $\Delta A = \sqrt{\langle\hat{A}^2\rangle}$  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

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

#### 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  $\Psi$  von den Ortskoordinaten und der Zeit abhängt. Ausserdem muss eine Anfangsbedingung  $\Psi_0$  gegeben sein.

## 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  $\hat{A}$  ( $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ ) 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  $\varphi_n$  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  $\Psi$  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 Spinfreshimpuls  $\vec{S}$  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  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  zwei Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators zum selben Eigenwert  $E_1 = E_2 = E$ . Eine beliebige Linearkombination von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$

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

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

## Kapitel 4: Lineare Bewegungen

### Teilchen im eindimensionalen 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 Nullpunktenergie  $E_1 \neq 0$
- Die Anzahl Knoten (Nullstellen von  $\Psi_n$ ) im Intervall  $[0, L]$  ist  $n - 1$  und wächst mit zunehmender Energie.

## Teilchen im zwei- und dreidimensionalen 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  $V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- Schrödinger-Gleichung ist gem. Definitionen separabel und kann mit dem Ansatz  $\Psi(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$  gelöst werden.
- $E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{\Psi_{n_x}(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{n_x}(x) + \frac{1}{\Psi_{n_y}(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi_{n_y}(y) \right)$
- 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

## Schwingung zweiatomiger Moleküle

## Drehimpulse in der Quantenmechanik