

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

- 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: $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)) = \Psi_0 \exp(i(\frac{1}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et))), \lambda_i = h/p_i, i = x, y, z$

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.

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.

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

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

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.
- $E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\Psi_{n_x}(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{n_x}(x) + \frac{1}{\Psi_{n_y}(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi_{n_y}(y) \right)$
- 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

Betrachte ein Teilchen mit einem Potential V , das eine rechtwinklige Barriere aufweist:

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

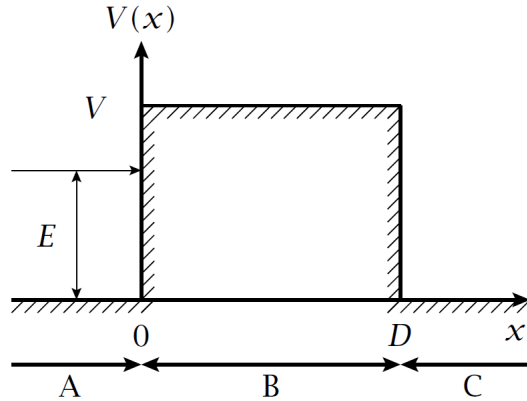


Figure 1: Potential mit endlicher Barriere

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

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

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

- 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 4-13).
- $E_v = \hbar\nu(v + \frac{1}{2})$
- $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$

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 molekülinterner 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: $\hat{H} = \hat{H}_{\text{trans}}(X, p_X) + \hat{H}_{\text{vib}}(x, p_x)$; $E_{k,v} = E_{\text{trans},k} + E_{\text{vib},v}$; $\Psi_{k,v} = \Psi_k(X) \cdot \Psi_v(x)$

Wellengruppen

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:

$$\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y \right] = i\hbar \hat{l}_z$$

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

Daraus folgt:

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

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

- 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

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

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

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
 - Spärrischer Kreisel
 - Prolater Kreisel
 - Oblater Kreisel
 - Zweiatomige Moleküle
 - Asymmetrischer Kreisel

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:

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= -\gamma_N(\hat{I}_x B_x + \hat{I}_y B_y + \hat{I}_z B_z) \\ \hat{H}_e &= -\gamma_l(\hat{l}_x B_x + \hat{l}_y B_y + \hat{l}_z B_z) - \gamma_s(\hat{s}_x B_x + \hat{s}_y B_y + \hat{s}_z B_z) \\ \hat{H}_{SB} &= a \hat{l} \cdot \hat{s} = a(\hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z)\end{aligned}$$

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

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

Addition von Drehimpulsen

Beide Darstellungen beschreiben denselben Hilbertraum, sind aber Eigenfunktionen unterschiedlicher Operatoren

Ungekoppelte Darstellung

- 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 $m_s = 0, \dots, \pm s$
- $m_j = m_l + m_s$

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

Gekoppelte Darstellung

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

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

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:

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

- 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

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

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

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

- 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

- 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**

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

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: $\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) - \psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1))$
- Konstruktion einer *symmetrischen* Funktion: $\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) + \psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1))$
- 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 $|1si(1)\rangle |1sj(2)\rangle$ 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 $L = 0, 1, 3, 4, \dots$ 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.

- **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.