

# 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  $\Psi_1, \Psi_2$ :

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

- 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:

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

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

## 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  $\Psi_n$  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

$$\sigma_{\hat{A},\Psi}^2 = \left\langle \left( \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \right)^2 \right\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2 = (\Delta A)^2$$

**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  $\hat{A}$  ( $\Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{H}] = 0$ ) 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  $\varphi_n$  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 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  $\varphi_1$  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 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  $\Psi_n$ ) 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  $V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- 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

Betrachte ein Teilchen mit einem Potential  $V$ , das eine rechteckige Barriere aufweist:  $V(x) =$

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

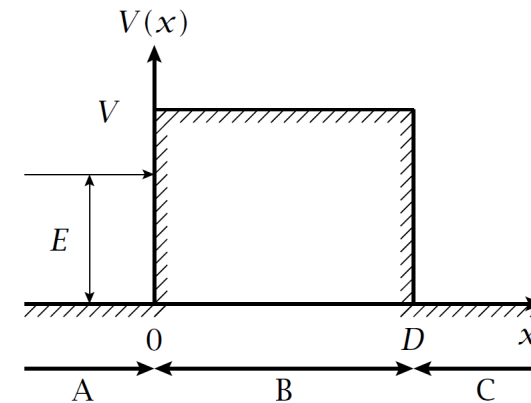


Figure 1: Potential mit endlicher Barriere

Die Schrödinger-Gleichung für das System lautet:  $\hat{H}\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi + V(x)\Psi$ .

**Fall 1:**  $D \rightarrow \infty$  (Potentialstufe):

Die Wellenfunktion im Bereich  $B$  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):

**TODO**

**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

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right]$  mit  $\alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} = \frac{\omega m}{\hbar}$
- $\Psi(x) = A \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l}}_{\text{gerade Fkt.}} + B \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1}}_{\text{ungerade Fkt.}}$
- Da der harmonische Oszillator eine Inversionssymmetrie um  $x = 0$  aufweist, vertauscht der Hamilton-Operator mit dem Paritätsoperator.
- $\Psi_v(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} (2^v v!)^{-1/2} H_v(\sqrt{\alpha} x) e^{-\alpha x^2/2}$
- $E_v = \hbar \nu \left(v + \frac{1}{2}\right)$
- **TODO**

Schwingung zweiatomiger Moleküle

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:

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

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:

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \qquad \hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2}, \qquad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i}.$$

Für die Produkte gilt

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \qquad \hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$$

und für die Kommutatoren

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

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:

$$\hat{J}^{\pm} |J, K, M\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - K(\mp 1)} |J, K \mp 1, M\rangle$$

- 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  $\text{cm}^{-1}$ ) 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
  - Spähscher 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  $B = (0, 0, B)^T$  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

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

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

- 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  $\Psi_{n,l,m_l}$  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  $\delta_l$  und der Ionisierungsenergie  $E_i$  des Atoms erhält man die **Rydberg-Formel**

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

## 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:  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1))$
- Konstruktion einer *symmetrischen* Funktion:  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1))$
- 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 Einelektronenzustände 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.