Physikalische Chemie III - Molekulare Quantenmechanik

Robin Sieber | RW/CSE | ETH Zürich | Frühlingssemester 2022

Mathematische Grundlagen

Skalarprodukt

- Zweier Vektoren $\vec{\boldsymbol{y}}, \vec{\boldsymbol{z}} \in \mathbb{C}$:
$$\langle \vec{\boldsymbol{y}} | \vec{\boldsymbol{z}} \rangle = \sum_{k=1}^{n} y_k^* z_k$$
- Zweier (komplexwertigen) Funktionen Ψ_1, Ψ_2:
$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^* \Psi_2 \, \mathrm{d}x$$
- 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:
$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -\left[\hat{B}, \hat{A}\right]$$
- Für Kommutatoren gelten folgende Rechenregeln:
  - $\left[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\right] = \hat{A}\left[\hat{B}, \hat{C}\right] + \left[\hat{A}, \hat{C}\right]\hat{B}$
  - $\left[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}\right] = \left[\hat{A}, \hat{B}\right]\hat{C} + \hat{B}\left[\hat{A}, \hat{C}\right]$
  - $\left[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}\right] = \hat{A}\left[\hat{B}, \hat{C}\right]\hat{D} + \hat{A}\hat{C}\left[\hat{B}, \hat{D}\right] + \left[\hat{A}, \hat{C}\right]\hat{D}\hat{B} + \hat{C}\left[\hat{A}, \hat{D}\right]\hat{B}$
- Der Kommutator ist selbst ein Operator.

Matrizen

- Die adjungierte Matrix $A^\dagger$ ist die Transponierte der komplex konjugierten Matrix A.
- A ist *selbstadjungiert*, wenn $\left(A^\dagger\right)_{ij} = (A)^*_{ji}$ gilt.

Kapitel 1

- Stefan: $U \propto T^4, M \propto \sigma T^4$
- Wien: $\lambda_{\mathsf{max}} = 0.201 hc/kT$
- Rayleigh-Jeans: $\mathrm{d}U(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\,\mathrm{d}\nu \Rightarrow U_{\mathsf{tot}} = \infty$
- Planck: $\mathrm{d}U(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left(\frac{\exp(-h\nu/kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)}\right)\mathrm{d}\nu \Rightarrow U_{\mathsf{tot}} < \infty$
- De-Broglie: $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left(i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\right) = \Psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)\right), \lambda_i = h/p_i, i = x, y, z$

Kapitel 2: Schrödinger-Gleichung

In der Quantenmechanik werden messbare physikalische Grössen als Obsverablen bezeichnet und durch Operatoren oder Matrizen dargestellt.

- Ortsoperator $\hat{x} = x$
- Impulsoperator $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$
- $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

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 $\left\langle \hat{A} \right\rangle_\Psi$ einer Observablen $\hat{A}$ für ein System mit normierter Zustandsfunktion Ψ ist gegeben durch

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

Wenn Ψ nicht normiert ist, ist der Erwartungswert gegeben durch

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

- 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 $\left\langle \hat{A} \right\rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, \mathrm{d}\tau = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle n|\hat{A}|m\rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c_m a_m \langle n|m\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n$.

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

$$A_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_m \, \mathrm{d}\tau = \langle n|\hat{A}|m\rangle$$

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.

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. $\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}$ muss differenzierbar sein (also Ψ zweimal diff'bar), und ist im Allgemeinen, aber nicht immer, stetig.

Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Der Operator $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \left\langle\hat{A}\right\rangle$ gibt die Abweichung der Messwerte der Observablen $\hat{A}$ vom Erwartungswert $\left\langle\hat{A}\right\rangle$ an. Die Streuung (Dispersion) der Messwerte für ein System mit Ψ als Anfangszustand ist somit gegeben durch

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

Wichtig: Beachte Unterschied zwischen $\Delta\hat{A}$ und ΔA! $\Delta A = \sqrt{\left\langle\hat{A}^2\right\rangle}$ 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

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

Postulat 4

Die Zeitevolution eines abgeschlossenen Systems mit zeitunabhängigem Hamilton-Operator wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\Psi(q_i,t)}{\mathrm{d}t} = \hat{H}\Psi(q_i,t)$$

wobei Ψ von den Ortskoordinaten und der Zeit abhängt. Ausserdem muss eine Anfangsbedingung Ψ_0 gegeben sein.

Erhaltungssätze

- Erhaltungssätze der klassischen Physik sind (mit Anpassungen) auch in der QM gültig.
- In der QM gelten die Erhaltugnssätze 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 $\hat{H}$:
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle\hat{A}\right\rangle = \frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H},\hat{A}\right]\right\rangle$$
- **$\hat{A}$ ist eine Erhaltungsgrösse, wenn $\hat{A}$ mit $\hat{H}$ kommutiert.**

Zusammenfassung Erhaltungsgrössen

Erhaltungsgrössen $\hat{A}$ $\left(\Leftrightarrow \left[\hat{A},\hat{H}\right] = 0\right)$ 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 $\left\langle\hat{A}\right\rangle$ 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

Teilchen im 1D Kasten

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)$ mit Potential $V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$
- $\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$
- 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.

Teilchem 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
  - $\Psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L_x}\right)$
  - $\Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}}\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L_y}\right)$
- $\Psi_{n_x,n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L_y}\right)$
- $E = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{h^2 n_x^2}{8mL_x^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8mL_y^2} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$
- 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:
  - $E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$
  - $\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x, y, z) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)\Psi_{n_z}(z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L_y}\right)\sin\left(\frac{n_z}{L}\right.$

Tunneleffekt

Betrachte ein Teilchen mit einem Potential V, das eine rechtwinklige Barriere aufweist: $V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ V & \text{für } 0 \leq x \leq D \\ 0 & \text{für } x > D \end{cases}$

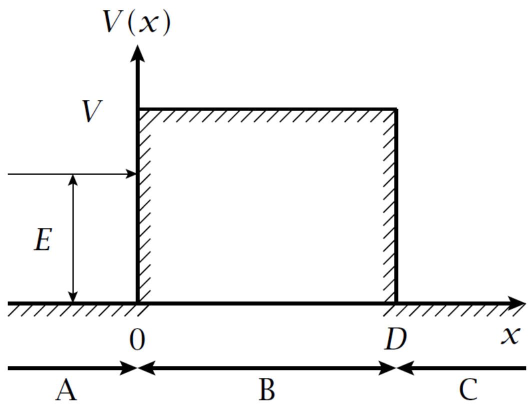

Figure 1: Potential mit endlicher Barriere

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

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

Die Wellenfunktion im Bereich B ist $\Psi_B(x) = A' e^{-\kappa x}$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi_B^*\Psi_B \, \mathrm{d}x = A'^2 e^{-2\kappa x} \, \mathrm{d}x$. 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 ($D \to \infty$)
- hohe Barrieren ($V \to \infty$)
- grosse Massen m ($\to$ Grenzfall zu kl. Physik)

Harmonischer Oszillator

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \alpha^2 x^2\right]$ 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.
- $\Psi_v(x) = (\alpha/\pi)^{1/4}(2^v v!)^{-1/2}H_v(\sqrt{\alpha}x)e^{-\alpha x^2/2}$
- $E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$
- **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

$$\hat{\vec{l}} = \left(i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right), i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right), i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\right) = \left(\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z\right)$$

Ausserdem gilt $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$.

Die folgenden Vertauschungsrelationen gelten:

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

Daraus folgt:

- Es ist unmöglich, mehr als eine Komponente des Bahndrehimpulsvektors eines Teilchens gleichzeitig exakt zu bestimmen. Es besteht die Unbestimmtheitsrelation
$$\Delta l_x \Delta l_y \geq \frac{1}{2}\left|\left\langle\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y\right]\right\rangle\right| = \frac{1}{2}\hbar\left|\left\langle\hat{l}_z\right\rangle\right|.$$
- Der Betrag des Drehimpulsvektors $|\hat{\vec{l}}|$ 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:
$$\hat{l}_z\,|l, m_l\rangle = \hbar m_l\,|l, m_l\rangle\,, \qquad \hat{l}^2\,|l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1)\,|l, m_l\rangle$$
- 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 $\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ ein allgemeiner Drehimpuls definiert durch die Vertauschungsrelationen

- $\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_z$ (zyklische Vertauschung)
- $\left[\hat{J}^2, \hat{J}_x\right] = \left[\hat{J}^2, \hat{J}_y\right] = \left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right] = 0.$

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

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

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:

$$\hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1)\Psi_{\text{rot}}, \qquad \hat{J}_z \Psi_{\text{rot}} = \hbar K \Psi_{\text{rot}}, \qquad \hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}}$$

- 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: $\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = -i\hbar\hat{J}_z$ (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

$$\tilde{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_a}, \qquad \tilde{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_b}, \qquad \tilde{C} = \frac{\hbar}{4\pi c I_c}$$

  (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
  - Spährischer 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 $\hat{\vec{\mu}} = \hat{\gamma} J$ proportional zum Drehimpuls ist.
- Für Kernspin/Elektron wird die Kern- bzw. Elektron-*Zeeman-Wechselwirkung* folgendermassen beschrieben:

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

  wobei die letzte Zeile die *Spin-Bahn-Kopplung* für Elektronen beschreibt.
- **Trick**: Bei SB-Kopplung Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{j}} = \hat{\vec{l}} + \hat{\vec{s}}$ verwenden, damit mit $\hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{s}^2 - \hat{l}^2)$ 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.

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

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

Gekoppelte Darstellung

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

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

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:

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

- 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 $n = 1,2,3\ldots$, Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0,1,\ldots,n-1$ und magnetische Quantenzahl $m_l = -l,\ldots,l$
- 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

$$p_{n,l}(r)\,\mathrm{d}r = |R_{n,l}|^2 r^2\,\mathrm{d}r$$

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**

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

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: $\Psi(\vec{\mathbf{r_1}},\vec{\mathbf{r_2}}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\vec{\mathbf{r_1}},\vec{\mathbf{r_2}}) - \psi(\vec{\mathbf{r_2}},\vec{\mathbf{r_1}}))$
- 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-Aussschlussprinzip.
- **Pauli-Ausschlussprinzip**: Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.
- Antisymmetrische Funktionen können auch mit **Slater-Determinanten** geschrieben werden:

$$\Psi((1),(2),\ldots) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \ldots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

- **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: $^1\mathrm{S}_0$.
  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 ⇒ entsprechenden Term $^{2S+1}\mathrm{L}_{J_i}$ notieren, wobei $J_i = L+S, L+S-1,\ldots,|L-S|$. Für L $= 0,1,3,4,\ldots$ schreibt man S, P, D, F, G,...
  5. Nun müssen alle zu diesen Termen gehörenden Paare (M'_L, M'_S), gegeben durch $M'_L = L, L-1,\ldots,-L$ und $M'_S = S, S-1,\ldots,-S$ 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 ⇔ (2p)^1, (3d)^9 ⇔ (3d)^1, (3d)^8 ⇔ (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 $J_i = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2|$ die möglichen Gesamtdrehimpulse des Systems sind.