

# 1 Grundlagen der QM

## 1.1 Wichtige Theoreme für die QM

- Theorem 1                      Selbstadjungierte, lineare Operatoren haben **reelle Eigenwerte**. (Selbstadjungiert:  $A_{ij} = A_{ji}^*$ )
- Theorem 2                      Eigenfunktionen von selbstadjungierten Operatoren sind **orthogonal**, wenn sie verschiedene Eigenwerte haben. Eigenfkt. mit gleichen Eigenwerten können orthogonalisiert werden (z.B. mit Gram-Schmidt).
- Theorem 3                      Wenn zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  eine gemeinsame Basis von Eigenfkt.  $\varphi_i$  haben, dann **vertauschen**  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ .
- Theorem 4                      Wenn zwei Operatoren vertauschen, dann kann man eine vollständige, **gemeinsame Basis von Eigenfkt.** der beiden Operatoren ermitteln.

## 1.2 Postulate der QM

Postulat 1	Ein abgeschlossenes System wird durch seinen Operator $\hat{H}$ strukturell vollständig charakterisiert.
Postulat 2	$\varphi_n$ sind Eigenfunktionen des Hamilton-Operators $\hat{H}$ . $\Psi$ ist ein Element (sog. Zustandsvektor) des Vektorraums, der durch $\varphi_n$ aufgespannt wird, d.h. $\Psi = \sum_n c_n \varphi_n$
Skalarprodukt	$\int \varphi_n^* \varphi_m d\tau := \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \varphi_m(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \cdots dx_N$
Postulat 3	Eine Observable entspricht einem selbstadjungiertem, linearem Operator $\hat{A}$ . Ein Observable ist genau dann (klassisch) messbar, falls $\Psi = \varphi_n$ und $\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$ . Ist die Observable nicht messbar, können nur Aussagen über die Erwartungswerte gemacht werden.
Postulat 4 (Erwartungswerte)	<p>Falls <math>\Psi</math> normiert: <math>\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau</math></p> <p>Sonst: <math>\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}</math></p> <p><math>\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \sum_n  c_n ^2 a_n</math> <math> c_n ^2</math> ist die WSK, dass die Observable im Zustand <math>a_n</math> ist.</p>
QM Messung	Direkt nach der Messung einer Observablen ist das System in einem Eigenzustand $\varphi_n$ des Messoperators $\hat{A}$ . Damit führen weitere, identische Messungen am System immer zum selben Ergebnis $a_n$
Postulat 5	<p>Zeitabhängige SG: <math>i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi</math></p> <p>Zeitunabhängige SG: <math>\hat{H} \Psi = E \Psi</math></p>
Postulat 6	<p>Zusammenfassung zweier unabhängiger Hilberträume <math>H_1</math> und <math>H_2</math></p> <p><math>H = H_1 \otimes H_2</math> <math>\otimes \equiv \text{kron}</math></p> <p><math>H = H_1 \oplus H_2 = H_1 \otimes 1 + 1 \otimes H_2</math> falls <math>H_1, H_2</math> wechselwirkungsfrei</p>
Separabilität der SG (vgl. Bsp. S.3-8)	<p>Falls <math>H = H_1 \oplus H_2</math>, dann</p> <p><math>E_{n_a, n_b} = E_{a, n_a} + E_{b, n_b}</math>, und</p> <p><math>\Psi_{n_a, n_b}(\vec{q}_i) = \Psi_{a, n_a}(\vec{q}_j) \cdot \Psi_{b, n_b}(\vec{q}_k)</math></p>
Postulat 7	<p>QM-Systeme mit gleicher Masse, Spin, emag. Momenten sind strikte identisch. Gegenüber Vertauschung zweier Teilchenkoordinaten ist die Zustandsfkt. entweder symmetrisch (+, Bosonen (ganzzahliger Spin)) oder antisymmetrisch (-, Fermionen (halbganzzahliger Spin, Protonen, Elektronen, etc.))</p> <p><math>\Psi(\vec{r}_1, m_1, \dots, \vec{r}_k, m_k, \dots, \vec{r}_j, m_j, \dots, \vec{r}_N, m_N) = \pm \Psi(\vec{r}_1, m_1, \dots, \vec{r}_j, m_j, \dots, \vec{r}_k, m_k, \dots, \vec{r}_N, m_N)</math></p>

Bra-Ket-Notation	$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau =: \langle \varphi_m   \varphi_n \rangle =: \langle m   n \rangle$ $\langle m   n \rangle = \delta_{mn}, \text{ falls } \varphi \text{ orthonormiert.}$ $\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau =: \langle \varphi_m   \hat{A} \varphi_n \rangle =: \langle m   A   n \rangle$ $ n\rangle = \varphi_n \Rightarrow c_n  n\rangle = c_n \varphi_n$ $\langle m  = \varphi_m^* \Rightarrow c_m^* \langle m  = c_m^* \varphi_m^*$
Matrixdarstellung	$A_{nm} = \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau = \langle m   A   n \rangle$
AufenthaltsWSK	$P = \iiint_V  \Psi(x, y, z) ^2 dV \quad V \in \Omega$
Normierungsbedingung	$\iiint_{\Omega}  \Psi(x, y, z) ^2 dV = 1$
Akzeptable Wellenfkt.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx &lt; \infty</math></li> <li>2. <math>\Psi(x)</math> muss eindeutig definiert sein.</li> <li>3. <math>\Psi(x) \in C^2</math></li> <li>4. <math>\Psi(x)</math> muss stetig sein.</li> </ol>
Heisenberg'sche Unschärferelation	$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left  \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right  = \frac{1}{2} \int \Psi^* \langle \hat{A}, \hat{B} \rangle \Psi d\tau$
Ritz'sches Variationsverfahren	<p>Bsp: <math>\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}</math></p> $\frac{\langle \Psi   \hat{H}   \Psi \rangle}{\langle \Psi   \Psi \rangle} \geq E_1$ $\frac{d}{db} \left( \frac{\langle \Psi   \hat{H}   \Psi \rangle}{\langle \Psi   \Psi \rangle} \right) = 0, \text{ wobei } \Psi \text{ eine Versuchsfunktion ist mit adjustierbarem}$ <p>Parameter <math>b</math>, für die gilt: <math>\lim_{x \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0</math></p> <p>Bsp. Versuchsfunktion: <math>\Psi(x) = e^{-bx^2}</math></p>

## 1.3 Erhaltungssätze

Erhaltungsgrösse	Hat eine Observable $\hat{A}$ einen konstanten Erwartungswert, d.h. $\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0$ , dann ist sie eine Erhaltungsgrösse.
Zeitabhängigkeit von $\langle \hat{A} \rangle$	$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$ <p><math>\Rightarrow</math> Nur wenn <math>\hat{A}</math> und <math>\hat{H}</math> vertauschen, bleibt <math>\hat{A}</math> über die Zeit erhalten.</p> <p>Dies gilt unter der Annahme, dass <math>\frac{d}{dt} \hat{A} = 0</math>.</p>

Erhaltungsgrösse	Bedingung	Invarianz von $\hat{H}$	Eigenschaft des freien Raums
<b>Impuls</b>			
$\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$	$\hat{H}(x_i) = \hat{H}(x_i + a)$	Beliebige Translation der Koordinaten aller Teilchen des Systems	Homogenität des Potentials ( $\frac{dV}{dq} = 0 \quad q = (x, y, z)$ )
<b>Gesamtdrehimpuls</b>			
$\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$	$\hat{H}(\theta_i, \phi_i, \chi_i) = \hat{H}(\hat{R}(\theta_i, \phi_i, \chi_i))$	Beliebige Rotation der Koordinaten aller Teilchen des Systems	Isotropie des Potentials ( $\frac{dV}{d\eta} = 0 \quad \eta = (\theta, \phi, \chi)$ )
<b>Parität</b>	$\hat{H}(q_i) = \hat{H}(-q_i)$	Inversion der Koordinaten aller Teilchen des Systems	Inversionssymmetrie

## 1.4 Entartung

Entartung	Mehrere Lösungen liefern gleichen Eigenwert
Entartungsfaktor $g_i$	Anzahl dieser Lösungen
Satz über entartete Zustände	Seien $\varphi_1$ und $\varphi_2$ zwei Eigenfkt eines Hamilton-Operator zum selben Eigenwert $E_1 = E_2 = E$ . Dann ist eine beliebige Linearkombination $\Psi = c_1\varphi_1 \pm c_2\varphi_2$ auch eine Eigenfkt von $\hat{H}$ zum selben Eigenwert $E$ . Dieser Satz gilt allgemein für $g$ entartete Zustände.

# 2 Schrödingergleichung

## 2.1 Allgemeines

“Herleitung” der SG

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)\right) \quad (\text{de Broglie})$$

$$\Rightarrow p_x \Psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t)$$

$$\Rightarrow E \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

Via Korrespondenzprinzip gilt:  $E = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

$$\Rightarrow E \Psi(x, t) = \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}_E \Psi(x, t) = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_H \Psi(x, t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi(x, t)$$

Lösungsansatz (Separation der Variablen):  $\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot \chi(t)$

$$\Leftrightarrow \psi(x) i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \chi(t) \cdot \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)$$

$$\Leftrightarrow \frac{i\hbar \dot{\chi}(t)}{\chi(t)} = \frac{-\hbar^2 \psi''(x)}{2m \psi(x)} = E$$

$$\Rightarrow \text{ODE 1: } i\hbar \dot{\chi}(t) = E \chi(t) \Rightarrow \chi(t) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} E t\right)$$

$$\text{ODE 2: } \frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \psi(x)$$

allgemeine SG

$$\hat{H} \Psi = \hat{E} \Psi$$

allg. zeitabhängige

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} = \psi(\mathbf{r}) e^{-i \omega t}$$

Lösung

$$\text{Normierungsbedingung} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \quad \text{falls } \Psi \text{ reell}$$

Aufenthalts

$$P(x) = \Psi^*(x) \Psi(x)$$

wahrscheinlichkeits-  
dichte

Delokalisation

vollständige Delokalisation eines Teilchens, falls  $P(x) = \text{konst.}$

Heisenberg'sche Un-  
schärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Kommutator

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} \quad \text{Falls } [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow A \text{ und } B \text{ gleichzeitig messbar}$$

Operatoren

$$\hat{r} \quad \text{Orts-Operator} \quad \hat{r} = (x, y, z)^T$$

$$\hat{p} \quad \text{Impuls-Operator} \quad \hat{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)^T$$

$$\hat{H} \quad \text{Hamilton-Operator*} \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + E_p(\hat{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_p(\hat{r})$$

\* für ein freies Teilchen im Potentialfeld

## 2.2 allgemeine Lösung für SG mit Potential

zeitunabhängige  
Schrödingergleichung  
(1-dim)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E_{pot}(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Lösung der zeitun-  
abhängigen SG

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{=: -C} \psi(x) = (E - E_{pot})\psi(x)$$

Ansatz:  $\psi(x) = e^{ikx}$

$$\Rightarrow Ck^2 \cdot e^{ikx} = (E - E_{pot}) \cdot e^{ikx}$$

$$\Leftrightarrow k = \pm \sqrt{\frac{E - E_{pot}}{C}} = \pm \sqrt{\frac{(E - E_{pot}) \cdot 2m}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \psi_k(x) = A_k e^{ikx} + B_k e^{-ikx}$$

Lösung für  $E_{pot} = 0$

$$\psi_1(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Lösung für  $E < E_{pot}$

$$\psi_2(x) = C e^{-\alpha x} + D e^{\alpha x} \quad \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{pot} - E)$$

Lösung für  $E > E_{pot}$

$$\psi_3(x) = E e^{i\alpha' x} + F e^{-i\alpha' x} \quad \alpha'^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_{pot})$$

Stetigkeitsbedingungen  $\psi_i = \psi_j$  und  $\frac{\partial \psi_i}{\partial x} = \frac{\partial \psi_j}{\partial x}$  für  $x = 0$

## 2.3 Spezifische Probleme

### 2.3.1 Potentialstufe

$E_{pot}$	$E_{pot} = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ (Bereich I)} \\ E_0 & x \geq 0 \text{ (Bereich II)} \end{cases}$
allg. Lösung ( $E < E_{pot}$ )	$\psi_I(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ $\psi_{II}(x) = C e^{-\alpha x} + D e^{\alpha x} \quad \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{pot} - E)$
Stetigkeitsbedingungen	$\psi_I _{x=0} = \psi_{II} _{x=0}$ und $\frac{\partial \psi_I}{\partial x} _{x=0} = \frac{\partial \psi_{II}}{\partial x} _{x=0}$
Randbedingungen	$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi_{II} < \infty$ (vgl. Normierungsbedingung)
spez. Lösung	$D = 0$ (aus RB) $B = \frac{(ik + \alpha)A}{ik - \alpha} \quad C = \frac{2ikA}{ik - \alpha}$
allg. Lösung ( $E > E_{pot}$ )	$\psi_I(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ $\psi_{II}(x) = E e^{i\alpha' x} + F e^{-i\alpha' x} \quad \alpha'^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_{pot})$
spez. Lösung	$F = 0$ (aus RB) $B = \frac{(k - \alpha')A}{k + \alpha'} \quad E = \frac{2kA}{k + \alpha'}$

### 2.3.2 Potentialtopf (1D)

$$\begin{array}{ll}
 E_{pot} & E_{pot} = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \text{ Bereich I} \\ \infty & \text{sonst (Bereich II)} \end{cases} \\
 \text{allg. Lösung} & \begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ &\Leftrightarrow A' \sin(kx) + B' \cos(kx) \\ \psi_{II}(x) &= 0 \end{aligned} \\
 \text{Randbedingungen} & \psi_I(x=0) = \psi_I(x=a) = 0 \\
 \text{RB für periodische Probleme} & e^{ik\phi} = e^{ik(\phi+2\pi)} \Leftrightarrow 1 = e^{ik2\pi} \Leftrightarrow k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots = m_l \\
 \text{spez. Lösung} & \psi_I(x) = A' \sin(kx) \quad k = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{\frac{k}{n}} = \frac{2a}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \\
 \text{Normierungsbedingung} & A'^2 \int_0^a \sin^2(kx) dx = A'^2 \frac{a}{2} = 1 \Leftrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}} \\
 \text{Energieeigenwert} & E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}
 \end{array}$$

### 2.3.3 Potentialtopf (3D)

$$\begin{array}{ll}
 \text{SG in 3 Dimensionen} & \psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \quad \psi_{1,2,3} \text{ sind Wellenfkt. im 1-dim. Kasten} \\
 \text{Particle in a cube} & \begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{a}z\right) \\ E &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \end{aligned}
 \end{array}$$

### 2.3.4 Der Tunneleffekt

Potentialstufe	$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 & \text{Bereich A} \\ V & 0 \leq x \leq D & \text{Bereich B} \\ 0 & D < x & \text{Bereich C} \end{cases}$
SG	$\hat{H}\Psi_A(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_A(x) = E\Psi_A(x)$ $\hat{H}\Psi_B(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_B(x) + V\Psi_B(x) = E\Psi_B(x)$ $\hat{H}\Psi_C(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_C(x) = E\Psi_C(x)$
Lösungen	$\Psi_A(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $\Psi_B(x) = A'e^{ik'x} + B'e^{-ik'x} \quad k' = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}} = i\kappa$ $\Psi_C(x) = A''e^{ikx} + B''e^{-ikx}$
Randbedingungen	$\Psi_A(0) = \Psi_B(0)$ $\frac{d}{dx}\Psi_A(0) = \frac{d}{dx}\Psi_B(0)$ $\Psi_B(D) = \Psi_C(D)$ $\frac{d}{dx}\Psi_B(D) = \frac{d}{dx}\Psi_C(D)$ $B'' = 0 \text{ (keine reflektierte Komponente rechts der Barriere erlaubt)}$

Letztlich hat man nur 5 Randbedingungen für 6 Unbekannte. Man kann also lediglich die Tunnelwahrscheinlichkeit  $P_T = \frac{|A''|^2}{|A|^2}$  angeben, indem man  $A''$  durch  $A$  ausdrückt.  $P_T = \frac{4E(V-E)}{4E(V-E) + V^2 \sinh^2(\kappa D)}$  Grundsätzlich wird die Tunnelwahrscheinlichkeit klein für breite Barrieren ( $D \rightarrow \infty$ ), hohe Barrieren ( $V \rightarrow \infty$ ) und grosse Massen  $m$



### 2.3.5 QM harmonischer Oszillator

Der QM harmonische Oszillator wird verwendet, um bspw. molekulare Vibrationsbewegungen zu modellieren.

SG	$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right) \Psi = E\Psi \quad (*)$
Transformation	$\left\  \begin{aligned} \lambda &:= \frac{2E}{\hbar\omega} & x &:= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}y & \omega &:= \sqrt{\frac{k}{m}} \end{aligned} \right.$
	$(*) \Leftrightarrow \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2\right) \Psi_\lambda = -\lambda \Psi_\lambda$
Absteigeoperator	$\left\  a := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy}\right) \right.$
Aufsteigeoperator	$\left\  \begin{aligned} a^+ &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy}\right) \\ 2aa^+ &= -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 + 1 \\ 2a^+a &= -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 - 1 \\ aa^+ &= a^+a + 1 \end{aligned} \right.$
	$(*) = -(2aa^+ - 1)\Psi_\lambda$
	$(*) \Leftrightarrow a^+a\Psi_\lambda = \frac{1}{2}(\lambda - 1)\Psi_\lambda$
	$(*) \Leftrightarrow aa^+\Psi_\lambda = \frac{1}{2}(\lambda + 1)\Psi_\lambda$
Linksmultiplikation mit $a$	$\underbrace{aa^+}_{=a^+a+1} a\Psi_\lambda = \frac{1}{2}(\lambda - 1)a\Psi_\lambda$
	$\Leftrightarrow a^+aa\Psi_\lambda = \frac{1}{2}(\lambda - 3)a\Psi_\lambda$
	$\Leftrightarrow a^+a\Psi_{\lambda-2} = \frac{1}{2}(\lambda - 3)\Psi_{\lambda-2}$
Konsequenz	$a\Psi_\lambda \propto \Psi_{\lambda-2} \text{ und } a^+\Psi_\lambda \propto \Psi_{\lambda+2}$
$\lambda_{min}$	$0 = a^+a\Psi_{\lambda_{min}} = \frac{1}{2}(\lambda_{min} - 1)\Psi_{\lambda_{min}}$
	$\Rightarrow \lambda_{min} = 1$ Mit dem Aufsteigeoperator erhält man weitere $\lambda = 1, 3, 5, 7, \dots$
Eigenwerte	$E_\mu = \left(\mu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \mu = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und } \lambda = 2\mu + 1 \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$
Eigenfunktionen	$\Psi_\mu = N_\mu H_\mu(\sqrt{\alpha}x) e^{-\alpha x^2/2} \quad \alpha = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$

### 2.3.6 3D QM harm. Osz.

Eigenwerte	$E_n = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega$
Eigenfunktionen	$\Psi_n = \Psi_{n_x} \cdot \Psi_{n_y} \cdot \Psi_{n_z}$

## 2.4 Wellengruppen

Lösungen der zeitabh. SG	$\Psi_n(q_i, t) = \varphi_n(q_i) e^{-iE_n t/\hbar}$
WSKDichte	Die WSKDichte $ \Psi_n(q_i, t) ^2$ ist zeitunabhängig, da $ \Psi_n(q_i, t) ^2 = \varphi_n^*(q_i) e^{iE_n t/\hbar} \cdot \varphi_n(q_i) e^{-iE_n t/\hbar} =  \varphi_n(q_i) ^2$
allg. Lösung der SG	$\Psi(q_i, t) = \sum_n c_n \varphi_n(q_i) e^{-iE_n t/\hbar}$

### 3 QM Drehimpulse

Symbol	Drehimpuls
$\vec{l}$	Bahndrehimpuls eines Elektrons
$\vec{s}$	Spin eines Elektrons
$\vec{j}$	Gesamtdrehimpuls eines Elektrons
$\vec{L}$	Gesamtbahndrehimpuls eines Atoms oder Moleküls
$\vec{S}$	Gesamtelektronenspin eines Atoms oder Moleküls
$\vec{J}$	Gesamtdrehimpuls ohne Kernspin
$\vec{I}_i$	Kernspin des i-ten Kerns eines Moleküls
$\vec{F}$	Gesamtdrehimpuls

#### 3.1 Quantenzahlen

	klassisch, via Korrespondenzprinzip			QM, allgemein via Kommutatoren		
Hauptquantenzahl n	1,2,3,...		unlimitiert			
	K,L,M,...					
Drehimpuls-quantenzahl l	0,1,2,... n-1		n mögliche Werte	J	0, $\frac{1}{2}$ , 1, $\frac{3}{2}$ , 2, ...	
	s,p,d,f,..					
magnetische Quantenzahl $m_l$	-l, l+1,..., l-1, l		2l+1 mögliche Werte	M	-J,-J+1,...,J-1,J	2J+1 mögliche Werte

### 3.2 Bahndrehimpuls

Klassische Definition  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$|\vec{l}| = |\vec{r}| |\vec{p}| \sin \alpha$$

QM Definition  $\hat{l} = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$

$$|\vec{l}|^2 = \hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

Vertauschungsrelationen  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z, \quad [\hat{l}_x, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_y, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$

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

Gemäss Thm. 4 haben also  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$  eine gemeinsame Basis von Eigenfunktionen:

Gelöste Eigenwertgleichungen

$$\begin{array}{ll} \hat{l}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi) & l = 0, 1, 2, \dots \quad l: \text{Bahndrehimpulsquantenzahl} \\ \hat{l}_z Y(\theta, \phi) = \hbar m Y(\theta, \phi) & m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad m: \text{magnetische Quantenzahl} \end{array}$$

Bra-Ket Notation  $Y_{l,m} = |l, m\rangle$

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

Spherical Harmonics  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$ , wobei  $N_{l,m} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}$

Parität von  $Y_{l,m}$   $\text{Parität}(Y_{l,m}) = (-1)^l$

Legendre-Polynome  $P_n^m(z) \equiv (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_n(z)$

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n$$

$$P_0^0 = 1, \quad P_1^0 = z, \quad P_1^1 = (1-z^2)^{1/2}$$

$$P_2^0 = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad P_2^1 = 3(1-z^2)^{1/2} \cdot z, \quad P_2^2 = 3(1-z^2)$$

### 3.3 Allgemeine Drehimpulse

Allg. Drehimpulse  $J$  werden rein quantenmechanisch mit Vertauschungsrelationen definiert, es existiert für sie kein klassisches Analogon. Erklärt werden kann damit der Spin.

Vertauschungsrelationen  $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_x, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_y, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$$

Gelöste Eigenwertgleichungen

$$\begin{array}{ll} \hat{J}^2 \Psi = \hbar^2 J(J+1) \Psi & J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad J: \text{Drehimpulsquantenzahl} \\ \hat{J}_z \Psi = \hbar M \Psi & M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad M: \text{magnetische Quantenzahl} \end{array}$$

Bra-Ket Notation  $\Psi_{J,M} = |J, M\rangle$

Orientierung von  $|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$  Länge Entartung:  $2J+1$

Drehimpulsvektoren  $J_z = \hbar M$  z-Komponente Entartung: 1

### 3.4 Matrixdarstellung von Drehimpulsoperatoren

Matrixdarstellung eines Operators	$A_{nm} = \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_m = \langle n   \hat{A}   m \rangle$ Achtung! Nicht mit Erwartungswert verwechseln!
Aufsteigeoperator	$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$
Absteigeoperator	$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$
	$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2}$
	$\hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i}$
$\hat{J}_z$	$\langle J', M'   \hat{J}_z   J, M \rangle = \hbar M \langle J', M'   J, M \rangle = \hbar M \delta_{J',J} \delta_{M',M}$
$\hat{J}^2$	$\langle J', M'   \hat{J}^2   J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \langle J', M'   J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \delta_{J',J} \delta_{M',M}$
$\hat{J}_+$	$\langle J', M'   \hat{J}_+   J, M \rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} \delta_{J',J} \delta_{M',M+1}$
$\hat{J}_-$	$\langle J', M'   \hat{J}_-   J, M \rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \delta_{J',J} \delta_{M',M-1}$

#### 3.4.1 Pauli-Matrizen

Beispiel für eine Matrixdarstellung für  $J = \frac{1}{2} \Rightarrow M = \pm \frac{1}{2}$ . (Spin 1/2 Teilchen)

Es gibt also nur zwei Eigenfunktionen:  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle =: |\alpha\rangle$  und  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle =: |\beta\rangle$

$$\hat{J}_z = \begin{bmatrix} \langle \alpha | \hat{J}_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{J}_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{J}_z | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{J}_z | \beta \rangle \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

$$\hat{J}^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{bmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \mathbb{I}_2$$

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$\hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

## 4 Rotation starrer Moleküle

Trägheitsmoment	$I = \sum_i m_i r_i^2$
Trägheitsmoment für 2-atomiges Molekül	$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad R : \text{Molekülabstand}$
Drehimpulse	in raumfesten Koordinaten $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ in körperfesten Koordinaten $\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$
Klassische Definition	$E_{rot} = \frac{1}{2} I \vec{\omega}^2 = \frac{\vec{J}^2}{2I}$ $I$ : Trägheitsmoment um Drehachse $\omega$ $J = I\vec{\omega}$ : Drehimpulsvektor des Körpers.
Andere Schreibweise	$E_{rot} = \frac{1}{2} \vec{\omega}^T \mathbf{I} \vec{\omega} = \frac{1}{2} \left( \frac{J_X^2}{I_X} + \frac{J_Y^2}{I_Y} + \frac{J_Z^2}{I_Z} \right)$
QM Definition	$\hat{H}_{rot} \Psi_{rot} = E_{rot} \Psi_{rot}$ , wobei $\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2} \left( \frac{J_X^2}{I_X} + \frac{J_Y^2}{I_Y} + \frac{J_Z^2}{I_Z} \right)$
Anomale Vertauschungsrelationen	$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_x, \hat{J}_z] = -i\hbar \hat{J}_y, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = -i\hbar \hat{J}_x$ $[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$
Gelöste Eigenwertgleichungen	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> <math>\hat{J}^2 \Psi = \hbar^2 J(J+1) \Psi \quad J = 0, \frac{1}{2}, 2, \frac{3}{2}, \dots \quad J: \text{Drehimpulsquantenzahl}</math>  <math>\hat{J}_z \Psi = \hbar M \Psi \quad M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad M: \text{magnetische Quantenzahl}</math>  <math>\hat{J}_Z \Psi = \hbar K \Psi \quad K = -J, -J+1, \dots, J-1, J</math> </div>
Bra-Ket Notation	$\Psi_{rot;J,K,M} =  J, K, M\rangle$
Rotationskonstanten	$\tilde{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} = \frac{A}{c}$ $\tilde{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} = \frac{B}{c}$ $\tilde{C} = \frac{\hbar}{4\pi c I_c} = \frac{C}{c}$ wobei $\tilde{X}$ in Wellenzahleinheiten, $X$ in Frequenzeinheiten

### 4.1 Beispiel 1: sphärischer Kreisel

Trägheitsmomente	$I_X = I_Y = I_Z = I$
Hamilton-Operator	$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2I} (\hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2) = \frac{1}{2I} \hat{J}^2$
Energieeigenwerte	$E_{J,K,M} = E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hc\tilde{B}J(J+1)$
Entartung	$g_J = (2J+1)^2$ (volle Entartung durch M und K)

## 4.2 Beispiel 2: symmetrischer Kreisel

Trägheitsmomente	$I_X = I_Y \neq I_Z$	
Hamilton-Operator	$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2}{2I_X} + \frac{\hat{J}_Z^2}{2I_Z} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_Z^2}{2I_X} + \frac{\hat{J}_Z^2}{2I_Z}$	
Energieeigenwerte	$E_{J,K,M} = E_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2I_X} J(J+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_Z} - \frac{\hbar^2}{2I_X} \right) K^2$ $= hc\tilde{B}J(J+1) + hc(\tilde{A} - \tilde{B})K^2$ $= hc\tilde{B}J(J+1) + hc(\tilde{C} - \tilde{B})K^2$	(spindelförmiger Kreisel) (tellerförmiger Kreisel)
Entartung	$g_{J,K} = \begin{cases} (2J+1) \cdot 2 & K \neq 0 \\ 2J+1 & K = 0 \end{cases}$	

## 4.3 Beispiel 3: zweiatomige Moleküle

Spezialfall von symmetrischem Kreisel mit  $I_Z = 0 \Rightarrow K = 0$

# 5 Drehimpulssysteme in Magnetfelder

## 5.1 Klassische Behandlung

magnetisches Moment	$\vec{\mu} = IA\vec{n}$ $I$ = Stromstärke, $A$ = Fläche, $\vec{n}$ = Normalenvektor auf $A$
externes Magnetfeld	$\vec{B}$
potentielle Energie	$E_{pot} = - \mu  B \cos\theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$
magnetisches Moment	$\vec{\mu} = \gamma_l \vec{l}$ $\gamma_l = -\frac{e}{2m_e} = g_l \frac{\mu_B}{\hbar}$ $\vec{l}$ : Bahndrehimpuls, $\mu_B$ : Bohr'sches Magneton, $g_l$ : Proportionalitätsfaktor $\Rightarrow E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma_l \vec{l} \cdot \vec{B} = -\gamma_l(l_x B_x + l_y B_y + l_z B_z)$

## 5.2 QM Behandlung (Korrespondenzprinzip)

Hamilton-Operator (Kern-Zeeman)	$\hat{H}_N = -\gamma_N \left( \hat{I}_x B_x + \hat{I}_y B_y + \hat{I}_z B_z \right)$ wobei $\hat{I}$ ein Drehimpulsoperator ist (vgl. Pauli-Matrix)
------------------------------------	---

## 6 Addition von Drehimpulsen

Sei  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{j}}_1 + \hat{\vec{j}}_2$  der resultierende Drehimpuls.

Zugehörige Quantenzahlen

$$\begin{aligned} \hat{\vec{j}}_1 &: |j_1, m_1\rangle \\ \hat{\vec{j}}_2 &: |j_2, m_2\rangle \\ \hat{\vec{J}} &: |J, M\rangle \end{aligned}$$

gekoppelte Darstellung (gD)  $|j_1, m_1, J, M\rangle$ : In der gekoppelten Darstellung setzt man die Quantenzahlen  $J$  und  $M$  fest.

ungekoppelte Darstellung (uD)  $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ : In der ungekoppelten Darstellung setzt man  $j_1, m_1, j_2, m_2$  fest.

gD und uD spannen denselben Vektorraum auf. Sie sind lediglich verschiedene Sätze von Basisfunktionen.

Betrag und z-Komponente (gD)  $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \Rightarrow |\vec{J}| = |\vec{j}_1 + \vec{j}_2| = ??$

$J_z = \hbar M \Rightarrow J_z = j_{1,z} + j_{2,z} = \hbar(m_1 + m_2)$

$M$  ist immer gleich  $m_1 + m_2$ . Weil  $|M| \leq |J|$  sein muss, können wir die möglichen Werte für  $J$  aus  $M$  ableiten.

Resultierende Quantenzahlen (gD)

$$\begin{aligned} J &= j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \\ M &= m_1 + m_2 \end{aligned}$$

Bra-Ket Notation (gD)  $|j_1, j_2, J, M\rangle$

Anzahl Basisfunktionen (gD, uD)

$$\underbrace{(j_1 + j_2)}_{\# \text{ J-Werte}} \cdot \underbrace{(2(j_1 + j_2) + 1)}_{\# \text{ M-Werte pro J-Wert}}$$

Umrechnung gD - uD

$$\begin{aligned} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle &= |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \\ |j_1, j_2, J, M\rangle &= \sum_{j_1, m_1, j_2, m_2} \underbrace{c(j_1, m_1, j_2, m_2, J, M)}_{\text{Clebsch-Gordan Koeffizienten}} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

# 7 Atome

## 7.1 Wasserstoffatom

Schrödingergleichung  $\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_K}\nabla_K^2}_{E_{kin} \text{ des Kerns}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2}_{E_{kin} \text{ des Elektrons}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{andere Terme}$

Umformung der SG (vgl. Kap. 4.5)  $\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{SP}^2}_{\text{Schwerpunktbew.}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{interne Bewegung}}$

vereinfachte SG  $\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi = E\Psi$  (QM Coulomb-Potential)  
 $\mu = \frac{m_e \cdot m_K}{m_e + m_K} \approx m_e$

$$M = m_e + m_K$$

$$Z = \text{Kernladungszahl}$$

Ansatz für Eigenfkt.  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$

Lösungen  $R_{n,l}(r) = N_{n,l} \exp\left\{-\frac{Zr}{na}\right\} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right) \quad n = 1, 2, \dots$

$$a = \frac{m_e}{\mu} a_0; \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529 nm$$

$$Y_{lm} = \text{Eigenfkt. des Drehimpulsoperators} \quad \begin{aligned} l &= 1, \dots, (n-1) \\ m &= -l, -l+1, \dots, l \end{aligned}$$

Superpositionen sind natürlich auch wieder Lösungen!

Energieeigenwerte  $E_{n,l,m} = E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} = -13.606 eV \frac{Z^2}{n^2}$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit}; \quad R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Entartung  $g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$  (Pro  $l$  gibt es  $2l+1$   $m$ )

radiale WSKDichte  $\text{WSKDichte} \quad p_{n,l}(r)dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$

$$\text{Radius des Maximums} \quad \arg \max_r p_{n,l}(r) = r_{pmax} = \frac{n^2}{Z} a \quad (\text{Bohr'scher Atomradius})$$

$$\text{Mittlerer Radius} \quad \frac{a}{2Z} (3n^2 - l(l+1))$$

Auswahlregeln Emission und Absorption von Photonen:

(Atomübergänge)  $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$

$$\Delta j = j_f - j_i = 0, \pm 1 \quad j_i = 0 \Rightarrow j_f \neq 0$$

Nur diese Übergänge können im Spektrum erscheinen.



## 7.2 Mehrelektronenatome

Ein Protonen, zwei Elektron System

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Elektron-Elektron-Abstossung}}$$

Permutationsoperator

$$\hat{P}_{12}\Psi_A(1)\Psi_B(2) = \Psi_A(2)\Psi_B(1)$$

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

Satz Sei  $f(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_i, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_n)$  eine beliebige Funktion. Dann sind die Funktionen  $\Psi^\pm(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) = f(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_i, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_n) \pm f(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_j, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_n)$  Eigenfunktionen von  $\hat{P}_{ij}$  zu den Eigenwerten  $\pm 1$

Verallgemeinertes Pauli-Prinzip

- Eigenfkt von  $\hat{H}$  sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bzgl. der Permutation zweier identischer Teilchen (iT).
- Eigenfkt müssen symmetrisch sein bzgl. einer Permutation zweier iT mit ganzzahligem Spin. (Bosonen)
- Eigenfkt müssen antisymmetrisch sein bzgl. einer Permutation zweier iT mit halbganzzahligem Spin. (Fermionen, z.B. Elektronen)

⇒ Weil Elektronen Fermionen sind, müssen die Gesamtwellenfkt. von Mehrelektronenatomen antisymmetrisch sein!

Bahnwellenfunktion Atom

$$\Psi_{Atom}(2, 1) = \Psi_a(2)\Psi_b(1) \pm \Psi_a(1)\Psi_b(2) = \pm \Psi_{Atom}(1, 2) \quad a, b: \text{Zustände; } 1, 2: \text{Elektronen}$$

symmetrische Bahnwellenfunktion

$$\Psi_S(1, 2) = \Psi_S(2, 1) \quad \lim_{a \rightarrow b} \Psi_S > 0$$

⇒ Elektronen können einander nahe kommen ⇒ Hohe mittlere Abstossungsenergie

antisymmetrische Bahnwellenfkt.

$$\Psi_A(1, 2) = -\Psi_A(2, 1) \quad \lim_{a \rightarrow b} \Psi_A = 0$$

⇒ Elektronen sind einander nie nahe ⇒ Niedrige mittlere Abstossungsenergie

gleiche Zustände Die Zustände  $a, b, c, \dots$  entsprechen Quantenzuständen  $n, l, m_l$ . Sind zwei Elektronen im gleichen Zustand, so ist die antisymmetrische Bahnwellenfkt.  $\Psi_A(1, 2) = \Psi_a(2)\Psi_a(1) - \Psi_a(1)\Psi_a(2) = 0$  und somit nicht erlaubt.

Spins Die Spins der beiden Elektronen betragen jeweils  $\frac{1}{2}$ . Je nach Orientation (parallel, antiparallel) können sie sich zu 0 oder 1 addieren

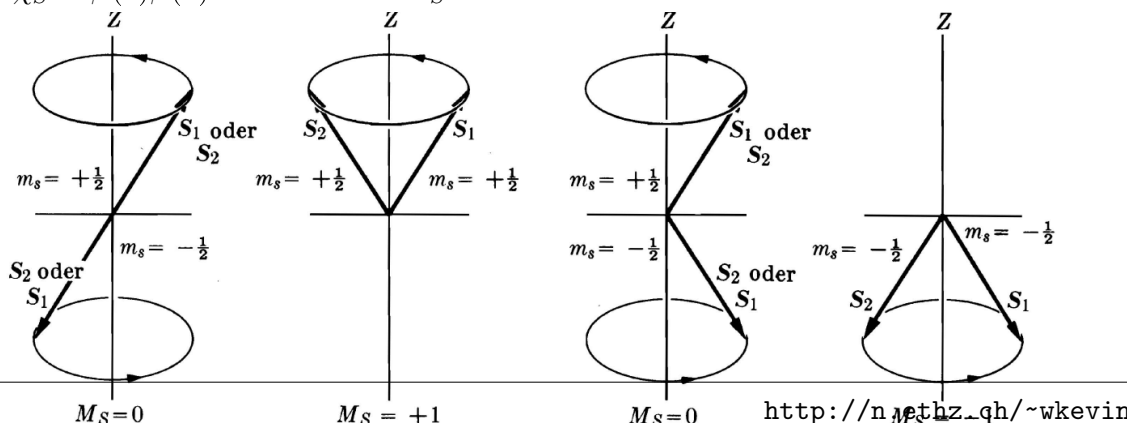
Spinwellenfkt  $|\alpha\rangle$  bezeichne die Spinwellenfkt bzgl.  $m_s = \frac{1}{2}$ ,  $|\beta\rangle$  diejenige bzgl.  $m_s = -\frac{1}{2}$

Gesamtspin  $S = 0$  (Singulett)

$$\chi_A = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \quad M_S = 0 \quad \text{antisymmetrische Spin-Wellenfkt}$$

Gesamtspin  $S = 1$  (Triplet)

$$\begin{aligned} \chi_S &= \alpha(1)\alpha(2) & M_S &= 1 & \text{symmetrische Spin-Wellenfkt.} \\ \chi_S &= \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & M_S &= 0 \\ \chi_S &= \beta(1)\beta(2) & M_S &= -1 \end{aligned}$$



Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{Gesamt} = \text{Bahnwellenfkt} \cdot \text{Spinwellenfkt} =$  für Fermionen immer ANTIsymmetrisch, für Bosonen immer symmetrisch. Weil Elektronen Fermionen sind, müssen Gesamtwellenfkt. von Atomen immer antisymmetrisch sein.

Singulett: symmetrische Bahnwkt · antisymmetrische Spinwkt.

Tripletts: antisymmetrische Bahnwkt · symmetrische Spinwkt.

$\Rightarrow$  Tripletts haben eine tiefere Energie als der Singulett-Zustand (wegen Bahnwkt, siehe oben)

antisymmetrische Gesamtwellenfkt (Slater-Determinante)

$$\Psi_{abc\dots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) & \varphi_c(1) & \dots \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) & \varphi_c(2) & \dots \\ \varphi_a(3) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Bsp. für  $1s^2$ -Zustand

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha\beta}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |1s(\vec{r}_1)\alpha(1)\rangle & |1s(\vec{r}_2)\beta(1)\rangle \\ |1s(\vec{r}_1)\alpha(2)\rangle & |1s(\vec{r}_2)\beta(2)\rangle \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1s(\vec{r}_1)\alpha(1)\rangle |1s(\vec{r}_2)\beta(2)\rangle - |1s(\vec{r}_1)\alpha(2)\rangle |1s(\vec{r}_2)\beta(1)\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{|1s(\vec{r}_1)\rangle |1s(\vec{r}_2)\rangle}_{\text{Raumteil}} \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))}_{\text{Spinteil}} \end{aligned}$$

Ausschliessungsprinzip Jeder Quantenzustand  $(n, l, m_l, m_s)$  kann höchstens von einem Elektron (allg. Fermionen) eingenommen werden. Die Anzahl Zustände ist somit beschränkt durch die Abhängigkeiten der Quantenzahlen.

Besetzungszahl (max.  $2(2l+1)$   
 $\# e^-$  für ein Atom)

## 7.3 Konfigurationen, Terme

Für  $n$  Elektronen-Atome mit vernachlässigbar kleiner Spin-Bahn-Kopplung (gegenüber Coulomb-WW), so ist das LS-Drehimpulskopplungsschema geeignet.

Gesamtbahndrehimpuls	$\hat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^n \hat{\vec{l}}_i$	$\hat{L}_z = \sum_{i=1}^n \hat{l}_{zi}$	$M_L = \sum_{i=1}^n m_{li}$
Gesamtspin	$\hat{\vec{S}} = \sum_{i=1}^n \hat{\vec{s}}_i$	$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^n \hat{s}_{zi}$	$M_S = \sum_{i=1}^n m_{si}$
Gesamtdrehimpuls	$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$	$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$	
	$J = L+S, L+S-1, \dots,  L-S $	$M_J = M_L + M_S$	

Basis für leichte Atome	$ L, M_L\rangle S, M_S\rangle$ oder $ L, S, J, M_J\rangle$
Term	Menge der $(2S + 1)(2L + 1)$ Zustände zu gegebenen $L, S$
Termsymbol	$^{2S+1}L_J$
Regel von Hund	Im Grundzustand von Atomen hat der resultierende Spin den grösstmöglichen Wert, der mit dem Ausschliessungsprinzip vereinbar ist
Hundsche Regeln	Die tiefste Energie hat <ol style="list-style-type: none"> <li>1. der Term mit maximalem S-Wert</li> <li>2. der Term mit maximalem L-Wert</li> <li>3. kleinsten J-Wert (<math>J =  L - S </math>) für weniger als halbgefüllte Schalen</li> <li>4. grössten J-Wert (<math>J = L + S</math>) für mehr als halbgefüllte Schalen</li> </ol>
Elektronenkonfiguration	(Hauptquantenzahl)(Bahndrehimpuls) <sup>Anz.Elektronen</sup> Bsp: $1s^2 2s^2 2p^5 e^- \Rightarrow \text{Bor}$
Auswahlregeln (AR)	Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge zwischen zwei Zuständen $ J'', M_J'', P''\rangle$ und $ J', M_J', P'\rangle$ $ J' - J''  \leq 1 \leq J' + J''$ $ M_J' - M_J''  \leq 1$ $P'P'' = -1$
Zusätzl. AR für LS-Kopplung	$ L' - L''  \leq 1 \leq L' + L''$ $S' - S'' = 0$ $l' - l'' = \pm 1 \quad \text{für Einelektronenübergänge}$

## 8 Störungstheorie

Hamilton-Operator	$\hat{H} n\rangle = E_n n\rangle$ $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' + \lambda^2\hat{H}'' + \dots \quad \hat{H}'' \ll \hat{H}' \ll \hat{H}$
Bekannte Teillösung	$\hat{H}^0 n^0\rangle = E^0 n^0\rangle$ Eigenwerte $E_n^0$ und Eigenfkt $ n^0\rangle$ bekannt.
Parameter $\lambda$	$0 \leq \lambda \leq 1$ 0: lösbares Problem $\hat{H}^0$ , 1: gestörtes Problem $\lambda$ wird am Schluss 1 gesetzt.

## 8.1 Störungsrechnung für nicht entartete Zustände

Vollständige Herleitung siehe 7-2 ff.

Potenzreihenentwicklung  $|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda|n'\rangle + \lambda^2|n''\rangle + \dots$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots$$

$$|n'\rangle = \sum_{k \neq n} c_k |k^0\rangle$$

$$\text{Korrekturterm} \quad 1. \quad E_n' = \langle n^0 | \hat{H}' | n^0 \rangle = \hat{H}'_{nn}$$

Ordnung für  $n = m$   
(Eigenwerte)

$$\text{Korrekturterm} \quad 1. \quad |n'\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{H}' | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle$$

Ordnung für  $n \neq m$   
(Eigenfkt)

$$|n''\rangle = \sum_{k \neq n} b_k |k^0\rangle$$

$$\text{Korrekturterm} \quad 2. \quad E_n'' = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}' | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

Ordnung für  $n = m$

$$\text{Korrekturterm} \quad 2. \quad |n''\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{H}'' | n^0 \rangle + \langle m^0 | \hat{H}' | n' \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

Ordnung für  $n \neq m$

### Beispiel

$$\text{Hamilton-Operator} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + V^0(x) + V'(x)$$

$$V^0(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\hat{H}' = V'(x) = -\epsilon \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$\text{Bekannte Teillösung} \quad E_n^0 = \frac{\hbar^2 n^2}{8ML^2}$$

$$|n^0\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$\text{Eigenwertkorrektur} \quad 1. \quad E_{n=1}' = \hat{H}'_{nn} = \langle 1^0 | \hat{H}' | 1^0 \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot \left(-\epsilon \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx =$$

Ordnung (n=1)

$$\dots = -\frac{8\epsilon}{3\pi}$$

Eigenwertkorrektur 2.  
Ordnung (n=1)

$$E_{n=1}'' = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}' | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$E_1^0 - E_m^0 = \frac{\hbar^2}{8ML^2} (1 - m^2)$$

$$H'_{1m} = -\frac{2\epsilon}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{\epsilon}{\pi} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{2(m+2)} - \frac{1}{2(m-2)} \right) ((-1)^m - 1)$$

$$E_{n=1}'' = -\frac{8\epsilon^2 ML^2}{\hbar^2} (3.60 \cdot 10^{-3} + 2.45 \cdot 10^{-5} + 1.4 \cdot 10^{-6} + \dots)$$

$$\text{korrigierter Eigenwert} \quad E_{n=1} \approx \underbrace{\frac{\hbar^2}{8ML^2}}_{=E_{n=1}^0} - \frac{8\epsilon}{3\pi} - 3.63 \cdot 10^{-3} \frac{8\epsilon^2 ML^2}{\hbar^2} + \dots$$

## 8.2 Störungsrechnung für entartete Zustände

Entartung  $E_1^0 = E_2^0 = \dots = E_N^0 = E^0$

gestörtes Problem  $\hat{H}\varphi_j = E_j\varphi_j$

Fkt. nullter Ordnung  $\varphi_j^0 = \sum_i^N c_{ij}\Psi_i^0$

Potenzreihenentwicklung  $\varphi_j = \varphi_j^0 + \lambda\varphi_j' + \lambda^2\varphi_j'' + \dots$   
 $E_j = E^0 + \lambda E_j' + \lambda^2 E_j'' + \dots$

Korrekturmatrix  $\sum_{i=1}^N c_{ij} \left( \hat{H}_{mi}' - E_j' \delta_{mi} \right) = 0$

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} \hat{H}_{11}' - E_j' & \hat{H}_{12}' & \dots & \hat{H}_{1N}' \\ \hat{H}_{21}' & \hat{H}_{22}' - E_j' & \dots & \hat{H}_{2N}' \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{N1}' & \hat{H}_{N2}' & \dots & \hat{H}_{NN}' - E_j' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{Nj} \end{bmatrix} = 0$$

$E_j'$  und  $c_{ij}$  sind die Eigenwerte resp. Eigenvektoren der Matrix  $\hat{H}'$ . Diese kann man in obigen Formeln (s. Potenzreihenentwicklung) einsetzen für die korrigierten Funktionen und Eigenwerte.

## 8.3 Zeitabhängige Störungsrechnung

gestörtes Problem  $\hat{H}'(t) = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t)$

Eigenfkt des ungestörten Problems  $\Psi_n(t) = |n_0\rangle \exp\left(-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}\right) = \sum_k a_k(t) \Psi_k(t) = \sum_k a_k(t) |k_0\rangle \exp\left(-\frac{iE_k^0 t}{\hbar}\right)$

zeitabh. SG  $\hat{H}\Psi(t) = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t)$

experimentelle Störung  $\hat{H}'(t) = \hat{V} \cdot f(t)$   $\hat{V}$ : Störung,  $f(t)$ : zeitl. Ablauf des Experiments

Korrekturterm  $a_p(t) \approx -\frac{i}{\hbar} V_{pn} \int_0^t f(\tau) \exp(i\omega_{pn}\tau) d\tau$  (Einsetzen in Eigenfkt.)

ÜbergangsWSK  $P_{np}(t) = |a_p(t)|^2$  Übergang von  $|n^0\rangle$  zu  $|p^0\rangle$

Übergangsgeschw.  $R_{np}(t) = \frac{d|a_p(t)|^2}{dt}$

# 9 Born-Oppenheimer-Näherung für Moleküle

Problem: Für ein Molekül mit  $K$  Kernen und  $N$  Elektronen ist das zu lösende Problem  $(3N + 3K)$ -dimensional. Im Folgenden bezeichnen  $Q$ , resp.  $q$  die Gesamtheit aller Kerne bzw. Elektronen.

$$\text{Ansatz} \quad \Psi(\underbrace{\vec{q}}_{\text{Elektronen}}, \underbrace{\vec{Q}}_{\text{Kerne}}) = \underbrace{\Phi(\vec{q}, \vec{Q})}_{\text{Elektronen}} \underbrace{\varphi(\vec{Q})}_{\text{Kerne}}$$

$$\text{Elektronenbewegung} \quad \text{SG: } \hat{H}_e \Phi_n(q, Q) = U_n(Q) \Phi_n(q, Q)$$

$$\text{Born-Oppenheimer Hyperfläche} \quad U_n(Q) \quad (\text{Energiefunktion})$$

Dimension der Born-Oppenheimer Hyperfläche	lineare Moleküle	$3K - 5$
	nichtlineare Moleküle	$3K - 6$

$K$  : Anzahl Kerne.  $U_n$  ist unabhängig von Position des Moleküls (3 Dim.) und von dessen Orientierung im Raum (2 Dim. falls linear, 3 Dim. falls nichtlinear)

Bemerkungen

- $U_n$  hängt nicht von den Kernmassen, sondern nur von deren Ladungen ab.
- Stabile Kernkonfigurationen entsprechen lokalen Minima auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche.

## 9.1 Kommutatoren

### 9.1.1 Rechenregeln

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

$$\begin{aligned} [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]\hat{D} + \hat{A}\hat{C}[\hat{B}, \hat{D}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{D}\hat{B} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{D}]\hat{B} \end{aligned}$$

- Wenn A und B vertauschen, sind sie gleichzeitig messbar und entsprechen klassischen Observablen.
- Wenn A und B vertauschen, haben sie eine gemeinsame Basis von Eigenfunktionen.

### 9.1.2 Beispiele

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] &= -i\hbar & [\hat{x}, \hat{p}_y] &= 0 \\ \begin{bmatrix} \hat{l}_x, \hat{l}_y \\ \hat{l}_y, \hat{l}_z \\ \hat{l}_z, \hat{l}_x \end{bmatrix} &= i\hbar \begin{bmatrix} \hat{l}_z \\ \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \hat{l}_x, \hat{l}_z \\ \hat{l}^2, \hat{l}_x \\ \hat{l}^2, \hat{l}_y \end{bmatrix} &= i\hbar \begin{bmatrix} \hat{l}_y \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \hat{l}^2, \hat{l}_x \\ \hat{l}^2, \hat{l}_y \end{bmatrix} &= 0 & \begin{bmatrix} \hat{l}^2, \hat{l}_z \end{bmatrix} &= 0 \\ [\hat{H}, t] = \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, t \right] &= i\hbar & [\hat{H}, \hat{x}] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (1 - x) \end{aligned}$$