

# Physikalische Chemie 3: Molekulare Quantenmechanik Zusammenfassung

Frühjahrssemester 2013

Giuseppe Accaputo

Rechnergestützte Wissenschaften, B.Sc.

ETH Zürich

## Sonstiges

- **Anion:** negativ geladenes Ion. **Kation:** positiv geladenes Ion.
- Spin-Multiplizität:  $2S + 1$  (1 Singulett, 2 Duett, 3 Triplett, 4 Quartett etc.)
- Bosonen haben ganzzahligen Spin, Fermionen (Elektronen) halbzahligen Spin
- Trägheitsmoment  $I = m \cdot r^2$   $m$  Masse
- $\vec{T}^2 |J, L, S, M_J\rangle = \hbar^2 T(T + 1) \quad \forall T \in \{J, L, S\}$
- Anzahl  $\pi$ -Elektronen =  $4 \cdot$  Anzahl C Atome +  $1 \cdot$  Anzahl H Atom -  $2 \cdot$  Anzahl Bindungen (doppelte und dreifache Bindungen werden als einfache gezählt!)
- **Kreisumfang:**  $2\pi r$ . **Kreisfläche:**  $\pi r^2$
- **Regel von Sarrus:**  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{matrix} a & b \\ d & e \\ g & h \end{matrix} \implies \det(\cdot) = aei + bfg + cdh - gec - hfa - idb$
- **Entartung** Wenn  $\lambda_i$   $k$ -fache Nullstelle ist, also  $k$ -fach entartet, dann muss man den Eigenvektor  $\vec{x}$  aus einer Linearkombination bestehend aus  $k$  Eigenvektoren finden, welche die Gleichung  $(A - \lambda I)\vec{x} = \vec{0}$  erfüllen. Die Eigenvektoren müssen dabei orthonormiert sein

## Energie

### Quantisierung der Energie des Lichts

Jedes Photon hat die Energie

$$E = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{mit Wellenlänge } \lambda$$

### Dispersionsrelation

$$k = \frac{\omega}{c}$$

### Wellennatur der Materie nach De Broglie

$$\text{Impuls: } p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\text{Kreisfrequenz: } \omega = 2\pi\nu = \frac{E}{\hbar} = \frac{mc^2}{\hbar} \quad \text{mit } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

## Definition Wellenfunktion

Eine Wellenfunktion sollte

- *single-valued* sein, d.h. jeder Wert aus der Definitionsmenge wird auf *genau* einen Wert in der Bildmenge abgebildet
- *square-integrable* sein, d.h.  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty$ ,
- *stetig* sein
- *differenzierbar* sein (nicht aber stetig-differenzierbar)

## Bornsches Postulat

Nach Bornschem Postulat muss die Wellenfunktion normierbar sein, d.h. folgende Bedingung muss erfüllt sein

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0$$

## Operatoren

### Hermitescher Operator

$$A^T = \bar{A} \quad (\text{kompl. conj.}) \iff A \text{ ist hermitesch}$$

Für einen hermiteschen Operator  $\hat{A}$  gilt

$$\langle \varphi | \hat{A} \Psi \rangle = \langle \hat{A} \varphi | \Psi \rangle$$

**Eigenwerte** Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind immer reell

### Matrixdarstellung

$$A_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \hat{A} \Psi_m dx = \langle n | \hat{A} | m \rangle$$

$\Psi_n, \Psi_m$  sind Eigenfunktionen, welche einen Hilbertraum aufspannen. Diese Funktionen sind orthogonal und daher ist  $A$  eine Diagonalmatrix mit ihren Eigenwerten als Diagonalelemente

## Pauli-Matrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die Pauli-Matrizen sind hermitesch.

## Kommutator

$$[A, B] \stackrel{\text{Def.}}{=} AB - BA$$

## Kommutierende Operatoren

$$[A, B] = 0 \implies \text{Die Operatoren } A, B \text{ kommutieren}$$

Wenn  $A, B$  kommutieren, dann bedeutet dies, dass  $A$  und  $B$  dieselben Eigenfunktionen haben. Zusätzlich ist  $B$  eine Diagonalmatrix im Vektorraum welcher von den Eigenfunktionen von  $A$  aufgespannt wird.

Weiter gilt, dass beide Grössen  $A, B$  *gleichzeitig* bestimmt werden können wenn sie kommutieren.

## Kommutator berechnen

Wende Kommutator auf eine Testfunktion  $\Psi$  an:

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

## Zeitabhängige Schrödingergl.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H}\Psi(x, t)$$

## Ansatz um zeitun. Schrö. zu finden

Verwende Separationsansatz  $\Psi(\vec{x}, t) = T(t)P(\vec{x})$ , setze in zeitabh. Schrödingergleichung ein und erhalte zeitunabh. Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t) = \frac{(\dots)}{P(\vec{x})} = ET(t) \\ \implies \frac{(\dots)}{P(\vec{x})} = E \text{ (zeitun. Schrödingergl.)}$$

Ansatz:  $\Psi(x, t) = e^{-iE_n t/\hbar} P(x)$

## Zeitabhängige Wellenfunktion

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad \text{Beachte: } \sum_n |c_n(t)|^2 \stackrel{!}{=} 1$$

## Zeitunabhängige Schrödingergl.

$$\hat{H}\Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x)$$

## Eigenwerte und Eigenfunktionen

$\hat{A}$  ist eine Matrix  $\implies$  Eigenwerte und Eigenfunktionen (Eigenvektoren) wie üblich berechnen

$\hat{A}$  ist ein Operator  $\implies$  Wende Operator auf  $\Psi$  an und erhalte Eigenwerte  $k$ :

$$\hat{A}\Psi = k\Psi$$

## Wichtige Operatoren

Ortsoperator  $\hat{x} = x$

Impulsoperator  $\hat{p} = -i\hbar \nabla \stackrel{1D}{=} \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Paritätsoperator  $\hat{P}\Psi(x) = \Psi(-x)$  hermitesch

## Coulomb-Potential

$$\frac{q \cdot Q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$q$ : Ladung Teilchen 1

$Q$ : Ladung Teilchen 2

$r$ : Abstand zwischen den beiden Teilchen

## Korrespondenzprinzip

- Definiere klassische Energie des Systems anhand der Ortskoordinaten  $x_i$  und der Impulskordinaten  $p_i$
- Ersetze  $x_i$  und  $p_i$  durch die Operatoren  $\hat{x}_i = x_i$  und  $\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$
- Stelle die Schrödingergleichung  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  auf

## Wichtige Hamiltonianen

### Freies Teilchen $V(x) = 0$ (1D)

**Hamiltonian:**  $\hat{H}(\hat{x}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

### Teilchen im Kasten (1D)

**Hamiltonian:**  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$   
 $V(x)$  ist dabei 0 in  $[0, L]$  und  $\infty$  sonst.

**Randbedingungen** :  $\Psi(x) = 0$  für  $x < 0$  und  $x > L$

## Eigenfunktion:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{wenn } 0 < x < L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

**Eigenwerte:**  $E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$

## Teilchen mit Potentialwand $V_0 \rightarrow \infty$ (1D)

**Potential  $V(x)$ :**

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ (Bereich A)} \\ \infty & x \geq 0 \text{ (Bereich B)} \end{cases}$$

**Wellenfunktionen in den einzelnen Bereichen:**

$$\Psi_A(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

**Randbedingungen:**

$$\Psi_A(0) = 0 \implies B = -A$$

Die ursprüngliche Welle  $\Psi_A$  wird nun in zwei Wellen aufgeteilt:

- von links einlaufende Welle  $\Psi_A$ , links ( $x$ ) =  $Ae^{ikx}$
- von rechts reflektierte Welle  $\Psi_A$ , rechts ( $x$ ) =  $-Ae^{ikx}$

**Reflexionskoeffizienten**

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2$$

## Teilchen mit Potentialstufe $V_0 < \infty$ (1D)

**Potential  $V(x)$ :**

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ (Bereich A)} \\ V_0 & x > 0 \text{ (Bereich B)} \end{cases}$$

**Hamiltonian:**

$$\hat{H}_{x < 0} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{H}_{x > 0} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0$$

**Fall 1: Energie**  $E > V_0$

$$\Psi_{x < 0}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

$$\Psi_{x > 0}(x) = A'e^{ik'x} + B'e^{-ik'x} \quad k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$$

Von links einfallende Welle wird mit der Amplitude  $B$  reflektiert. Dringt der andere Teil der Welle in den Bereich  $x > 0$  ein, so wird die Welle nicht mehr reflektiert  $\implies B' = 0$

**Randbedingungen:**  $\Psi_A(0) = \Psi_B(0)$

$$\frac{d}{dx}\Psi_A(0) = \frac{d}{dx}\Psi_B(0)$$

**Fall 2: Energie**  $E < V_0$

$$\Psi_{x < 0}(x) = Ae^{irx} + Be^{-irx} \quad r = \sqrt{2mE}/\hbar$$

$$\Psi_{x > 0}(x) = A'e^{r'x} + B'e^{-r'x} \quad r' = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$$

Im Bereich  $x > 0$  wächst der erste Term für  $x \rightarrow \infty$  nach  $\infty \implies A' = 0$

## Teilchen im Kasten (2D)

**Hamiltonian:**  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$

$V(x, y)$  ist 0 in der Box  $[0, L_x] \times [0, L_y]$  und  $\infty$  sonst

**Eigenfunktion**

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)$$

**Eigenwerte (Achtung:** Im Folgenden wird das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und **nicht** das reduzierte PW  $\hbar$  verwendet)

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

## Teilchen im Kasten (3D)

**Hamiltonian:**  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$

$V(\vec{q})$  ist 0 in der Box  $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$  und  $\infty$  sonst

**Eigenfunktion:**  $\Psi(x, y, z) =$

$$= \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

**Eigenwerte:**  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) + U_0$

## Tunneleffekt (1D)

**Hamiltonian:**  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$

$V(x)$  ist dabei  $V$  im Intervall  $[0, D]$  und 0 sonst.

**Eigenfunktionen:**

$$\Psi_A(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\Psi_B(x) = A'e^{ik'x} + B'e^{-ik'x}$$

$$\Psi_C(x) = A''e^{ikx} + B''e^{-ikx}$$

mit  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$   $k' = \sqrt{\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}} = i\kappa$

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

Da  $\Psi_B$  nicht unendlich werden darf, bleibt  $\Psi_B(x) = A'e^{-\kappa x}$ . Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit das Teilchen bei  $x > 0$  vorzufinden  $\int \Psi_B^*(x)\Psi_B(x)dx = A'^2 \int e^{-2\kappa x} dx$  (nimmt exponentiell ab!)

**Fall 2:**  $D < \infty$  (Potentialbarriere)

**Randbedingungen:**

$$\Psi_A(0) \stackrel{!}{=} \Psi_B(0) \quad \Psi_B(D) \stackrel{!}{=} \Psi_C(D)$$

$$\frac{d}{dx}\Psi_A(0) \stackrel{!}{=} \frac{d}{dx}\Psi_B(0) \quad \frac{d}{dx}\Psi_B(D) \stackrel{!}{=} \frac{d}{dx}\Psi_C(D)$$

Da rechts der Barriere nichts reflektiert wird  $\implies B'' = 0$

Es bleiben also 2 Unbekannte  $\implies$  Drücke  $A$  als Funktion von  $A''$

**Tunnelwahrscheinlichkeit** bzw. **Transmissionskoeffizient**

$$P_T = \frac{|A''|^2}{|A|^2}$$

**Reflexionskoeffizient**  $R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$

## H-Atom

**Hamiltonian:** (H-Atom besitzt nur ein Elektron)

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_H}\Delta_H}_{\text{Kin. En. Wasserstoff Nukleus}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e}_{\text{Kin. En. Elektron}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_H - \mathbf{x}_e|}}_{\text{Coulomb-Pot. zwischen Nukl. und El.}}$$

## Li<sup>+</sup>-Ion

**Hamiltonian:** (Li besitzt 3 Elektronen. Da Li<sup>+</sup>-Ion (Kation) sind es nur noch 2)

**Hamiltonian:**

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_H}\Delta_H}_{\text{Kin. En. Nukleus}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_{e_1} + \Delta_{e_2})}_{\text{Kin. En. beider Elektronen}} - \underbrace{\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^2 \frac{1}{|\mathbf{x}_{Li} - \mathbf{x}_{e_i}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. Nukl. und El.}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_{e_1} - \mathbf{x}_{e_2}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. den El.}}$$

## Allgemeine Formel für ein Atom A

**Hamiltonian (Atom A, Ordnungszahl Z):**

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_A}\Delta_A}_{\text{Kin. En. Nukleus}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{e_i \in \text{Elektronen}} \Delta_{e_i}}_{\text{Kin. En. aller Elektronen}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{e_i \in \text{Elektronen}} \frac{1}{|\mathbf{x}_{Li} - \mathbf{x}_{e_i}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. Nukl. und allen El.}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{(\text{Anz. El}-1)} \sum_{j>i}^{\text{Anz. El.}} \frac{1}{|\mathbf{x}_{e_i} - \mathbf{x}_{e_j}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. allen El.}}$$

## Allgemeine Formel für ein Molekül

### Hamiltonian:

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{\substack{N_i \in \\ \text{Nuklei}}} \frac{\hbar^2}{2m_{N_i}} \Delta_{N_i}}_{\text{Kin. En. aller Nuklei}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{e_j \in \text{Elektronen}} \Delta_{e_j}}_{\text{Kin. En. aller Elektronen}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{N_i \in \\ \text{Nuklei}}} \sum_{\substack{e_j \in \\ \text{Elektronen}}} \frac{Z_{N_i}}{|\mathbf{x}_{N_i} - \mathbf{x}_{e_j}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. allen Nuklei und El.}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{(\text{Anz. El}-1)} \sum_{j>i}^{\text{Anz. El.}} \frac{1}{|\mathbf{x}_{e_i} - \mathbf{x}_{e_j}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. allen Elektronen}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{(\text{Anz. Nukl.}-1)} \sum_{j>i}^{\text{Anz. Nukl.}} \frac{Z_{N_i} \cdot Z_{N_j}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_{N_i} - \mathbf{x}_{N_j}|}}_{\text{Coulomb-Pot. zw. allen Nuklei}}$$

## Harmonischer Oszillator (1D)

### Hamiltonian:

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} = \frac{2\pi\nu m}{\hbar} = \frac{\omega m}{\hbar}, \quad \nu = \nu_{\text{osz}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

### Eigenfunktion:

$$\Psi_\nu(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} (2^\nu \nu!)^{-1/2} H_\nu(\sqrt{\alpha} x) e^{-\alpha x^2/2}$$

mit  $H_\nu(\psi)$  (Hermite-Polynome)

### Eigenwert:

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0, 1, \dots \text{ (Vibrationsquantenzahl)} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

## Harmonischer Oszillator (ND)

### Hamiltonian:

$$\hat{H} = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{r}^2 \right) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}_i^2 \right)$$

**Eigenwerte:**  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{N}{2} \right)$

**Entartung:**  $g_n = \binom{N+n-1}{n}$

## Teilchen auf dem Ring

**Hamiltonian** : (Teilchen befindet sich auf dem Ring  $x^2 + y^2 = R^2$ )

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} + V(r)$$

mit  $V(r) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r = R \\ \infty & \text{wenn } r \neq R \end{cases}$

### Eigenfunktion:

$$\Psi_n(\varphi) = A \exp\{in\varphi\}$$

### Randbedingung für $\Psi_n$

$$\Psi_n(\varphi) = \Psi_n(\varphi + 2\pi) \\ \Rightarrow n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

### Eigenwerte:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mR^2}$$

Jeder Eigenwert ist zweifach entartet, da sich das Teilchen entweder nach links oder nach rechts dreht

## Totale Energie im Zustand $r$

$$E^r_{\text{total}} = \sum_{i=1}^k \chi_i \cdot E_i$$

$E^r_{\text{total}}$  : Totale Energie im Zustand  $r$

$r$  kann bspw. der Grundzustand ( $r = r_{\text{ground}} = 0, 1$ , je nach Wellenfunktion  $\Psi$ ) oder der erste angeregte Zustand ( $r = \text{exc} > r_{\text{ground}}$ ) sein (Bem.: ein angeregter Zustand bedeutet, dass er grösser als der Grundzustand ist)

$E_i$ : Energiezustand  $i$

$\chi_i$ : Anzahl Spins im Energiezustand  $i$

$k$ : Index des höchsten Energiezustands, in welchem sich der letzte Spin befindet

## Anregungsenergie ("excitation energy")

$$E^{\text{exc}} = E^{\text{exc}}_{\text{total}} - E^{\text{ground}}_{\text{total}}$$

## Dichtefunktion

(Born'sche Interpretation der Wellenfunktion) Die Dichtefunktion eines Elektrons das sich in den tiefsten drei Eigenzuständen befindet ist gegeben durch

$$p(x, y, z) = |\Psi_{1,2,3}|^2$$

Dabei beschreibt  $p$  die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im infinitesimalen Volumen  $dV = dx dy dz$  vorzufinden.

## Erwartungswert

Der Erwartungswert des Operators  $\hat{A}$  im Zustand  $\Psi$  ist definiert als

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx}$$

Ist  $\Psi$  normiert, so gilt  $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1$

### Summenform

Sei  $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$  ein normierter Zustand; dann gilt für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle \end{aligned}$$

### Superposition

Der Erwartungswert eines Zustands, welcher als Superposition zweier Zustände gegeben ist kann direkt durch die Wahrscheinlichkeitsamplituden berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \\ \implies \langle \hat{A} \rangle_{\Psi} &= |c_1|^2 \langle \hat{A} \rangle_{\Psi_1} + |c_2|^2 \langle \hat{A} \rangle_{\Psi_2} \end{aligned}$$

### Erwartungswert (radial)

$$\langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \langle A \rangle = \int_0^{\infty} \Psi_n^* A \Psi_n r^2 dr$$

### Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta x &\stackrel{\text{Def.}}{=} \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} \\ \Delta p_x &\stackrel{\text{Def.}}{=} \sqrt{\langle \hat{p}_x^2 \rangle - \langle \hat{p}_x \rangle^2} \end{aligned}$$

### Variationsprinzip

Für eine normalisierte Wellenfunktion  $\Psi$  gilt, dass der Erwartungswert bezüglich dem Hamiltonian  $\hat{H}$  immer grösser oder

gleich der Grundzustandsenergie ist:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_{\text{ground}}$$

### Bedingung an Versuchswellenfunktion $\Psi$ :

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Psi(x) = 0$$

Entspricht der Erwartungswert der Grundzustandsenergie, so handelt es sich bei  $\Psi$  um die Grundzustandswellenfunktion.

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{\text{ground}}$$

Die Wellenfunktion  $\Psi$  wird von einem Parameter  $b$  abhängen. Das Minimum von  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  findet man mit

$$\frac{d}{db} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \stackrel{!}{=} 0$$

Setzt man nun das neu gefundene  $b$  wieder in  $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  ein, so erhält man den gesuchten minimalen Wert, welcher im optimalen Fall genau der Grundzustandsenergie  $E_{\text{ground}}$  entspricht.

### Zeitentwicklung Erwartungswert

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

### Erhaltungsgrösse

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0 \implies \hat{A} \text{ ist eine Erhaltungsgrösse}$$

### Zeitentwicklung des Impulsoperator $\hat{p}_x$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = - \left\langle \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle$$

### Entartung

Wenn  $k$  Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung genau denselben Eigenwert besitzen, dann spricht man von einer  $k$ -fachen Entartung des betroffenen Zustands.

### Satz über entartete Zustände

Sind  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  zum selben Eigenwert  $E = E_1 = E_2$ , dann ist eine beliebige Linearkombination

$$\Psi = c_1 \Psi_1 \pm c_2 \Psi_2$$

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

### Entartung bei Wasserstoffatom

Sei  $n$  die Hauptquantenzahl. Die Entartung beträgt  $n^2$ .

### Allgemeiner Drehimpuls $\vec{J}$

### Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 \Psi_{JM} &= \hbar^2 J(J+1) \Psi_{JM} & J &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \vec{J}_z \Psi_{JM} &= \hbar M \Psi_{JM} & M &= -J, -J+1, \dots, J \end{aligned}$$

### Drehimpuls-Leiteroperatoren

$$\begin{aligned} \vec{J}_+ &= \vec{J}_x + i \vec{J}_y & \vec{J}_- &= \vec{J}_x - i \vec{J}_y \\ \implies \vec{J}_x &= \frac{\vec{J}_+ + \vec{J}_-}{2} & \vec{J}_y &= \frac{\vec{J}_+ - \vec{J}_-}{2i} \end{aligned}$$

### Matrixdarstellung Drehimpulsoperatoren

- Wähle als **Basis** die Eigenfunktionen  $\Psi_{J,M}$  von  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  in **Dirac'scher Notation**  $|J, M\rangle$
- Beachte, dass die Eigenfunktionen **orthonormiert** sind:  $\langle J, M | J', M' \rangle = \delta_{J,J'} \delta_{M,M'}$ . Hier stehen  $J, M, J', M'$  für konkrete Quantenzahlen zweier Eigenfunktionen.

**Beispiel:** für  $J = \frac{1}{2}$ , kann  $M$  nur die Werte  $M = \pm \frac{1}{2}$  annehmen. Wir wählen also die Basisfunktionen

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\alpha\rangle \quad \text{und} \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\beta\rangle$$

- Die Eigenwertgleichungen des allgemeinen Drehimpulses ergeben sich dann zu

$$\hat{J}_z \Psi_{JM} = \hat{J}_z |J, M\rangle = \hbar M |J, M\rangle$$

$$\hat{J}^2 \Psi_{JM} = \hat{J}^2 |J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, M\rangle$$

- Matrizelemente von  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  s.O.**

$$\langle J', M' | \hat{J}_z | J, M \rangle = \hbar M \langle J', M' | J, M \rangle$$

$$= \hbar M \delta_{J', J} \delta_{M', M}$$

$$\langle J', M' | \hat{J}^2 | J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \delta_{J', J} \delta_{M', M}$$

- Matrizelemente von  $\hat{J}_+$ ,  $\hat{J}_-$  berechnen:

$$\langle J', M' | \hat{J}_+ | J, M \rangle$$

$$= \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} \delta_{J', J} \delta_{M', M+1}$$

$$\langle J', M' | \hat{J}_- | J, M \rangle$$

$$= \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \delta_{J', J} \delta_{M', M-1}$$

- $\hat{J}_x, \hat{J}_y$  aus  $\hat{J}_+, \hat{J}_-$  bestimmen.

## Vertauschungsrelationen

$$[\vec{J}_x, \vec{J}_y] = -i\hbar \vec{J}_z \quad [\vec{J}_y, \vec{J}_z] = -i\hbar \vec{J}_x$$

$$[\vec{J}_z, \vec{J}_x] = -i\hbar \vec{J}_y$$

## Spin-Drehimpuls $\vec{S}$

### Spin $\frac{1}{2}$

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Alle Operatoren haben die Eigenwerte  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

## Eigenvektoren

|               | $+\frac{\hbar}{2}$           | $-\frac{\hbar}{2}$            |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\hat{S}_x$ : | $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1)^T$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1)^T$ |
| $\hat{S}_y$ : | $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, i)^T$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i)^T$ |
| $\hat{S}_z$ : | $(1, 0)^T$                   | $(0, 1)^T$                    |

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

### Spin 1 Matrizen

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

### Spin $\frac{3}{2}$ Matrizen

$$J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ i\sqrt{3} & 0 & -2i & 0 \\ 0 & 2i & 0 & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

## Allgemein: Spin $s$ Matrizen definieren

Für Spin  $s$  erhalten wir eine  $(2s+1) \times (2s+1)$  Matrix. Die erweiterten Paulimatrizen sind dann wie folgt definiert:

$$(\sigma_z)_{jl} = \frac{\langle s, j | S_z | s, l \rangle}{s\hbar} = \frac{j}{s} \delta_{jl}$$

$$(\sigma_x)_{jl} = \frac{\sqrt{s(s+1) - j(j-1)} \delta_{j, l+1}}{2s} + \frac{\sqrt{s(s+1) - j(j+1)} \delta_{j, l-1}}{2s}$$

$$(\sigma_y)_{jl} = \frac{\sqrt{s(s+1) - j(j-1)} \delta_{j, l+1}}{2is} - \frac{\sqrt{s(s+1) - j(j+1)} \delta_{j, l-1}}{2is}$$

Wobei  $j, l \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$

Die Spin- $s$ -Matrizen erhält man durch multiplizieren der Paulimatrizen mit  $\hbar \cdot s$ .

## Vertauschungsrelationen

$$\hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i\hbar \hat{S}_z$$

$$\hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i\hbar \hat{S}_x$$

$$\hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i\hbar \hat{S}_y$$

## Kernspin $\vec{I}$

$$\hat{I}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x \quad \hat{I}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \quad \hat{I}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

## Bahndrehimpuls $\vec{l}$ und $\hat{l}^2$

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

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

## Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{l}_y &= i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned}$$

## Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z & [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x & [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y \\ [\hat{l}^2, \hat{l}_x] &= [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] &= 0 \end{aligned}$$

## Unschärfe des Bahndrehimpuls

Es ist unmöglich mehr als eine Komponente von  $l$  exakt zu bestimmen:

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

$\hat{l}^2$  und  $l_i$  kommutieren hingegen und können daher gleichzeitig bestimmt werden

## Bahndrehimpuls und Kugelflächenfunkt.

$$\begin{aligned} Y_l^m &: [0, \pi] \times [0, 2\pi] \rightarrow \mathbb{C} \\ \hat{l}_z Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \\ \hat{l}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

## Drehimpuls Allgemein

|  |  |
|--|--|
| $\vec{I}$                              | Kernspin (ein Kernteilchen)              |
| $\vec{s}$                              | Elektronenspin                           |
| $\vec{l}$                              | Bahndrehimpuls eines Elektrons           |
| $\vec{s} + \vec{l} = \vec{j}$          | Drehimpuls eines Elektrons               |
| $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$           | Gesamtdrehimpuls eines Atoms o. Moleküls |
| $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$          | Gesamtdrehimpuls ohne Kernspin           |
| $J = L + S, L + S - 1, \dots,  L - S $ |  |
| $\vec{I} = \sum_i \vec{I}_i$           | Gesamtdrehimpuls im Kern                 |
| $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$          | Gesamtdrehimpuls                         |
| $J = I + J, I + J - 1, \dots,  I - J $ |  |

## Relation ge- / ungekoppelte Basisfunkt.

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} c(j_1, m_1, j_2, m_2, J, M) |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$$

wobei  $c(j_1, m_1, j_2, m_2, J, M)$  der Clebsch-Gordan Koeffizient ist.

## Magnetische Quantenzahlen

für die magnetische Quantenzahl  $m_l$  gilt:  
 $m_l \in \{-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l\}$  wobei  $l$  die Nebenquantenzahl ist, also die Form des Orbitals angibt:

|            |         |            |         |
|------------|---------|------------|---------|
| $s$ Schale | $l = 0$ | $p$ Schale | $l = 1$ |
| $d$ Schale | $l = 2$ | $f$ Schale | $l = 3$ |
| $g$ Schale | $l = 4$ |            |         |

Die Hauptquantenzahl  $n$  gibt die Schale an. Beispiel:  $n = 2 \implies l = 0, 1$

## Beispiel: Quantenzahl finden

$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$   
 Da wir hier nur nichtvolle Schalen betrachten müssen wird nur das Elektron in der  $2p$  Schale angeschaut:  
 $l = 1 \implies L = 1$   
 $s = \pm 1/2 \implies S = \pm 1/2$   
 $\implies J_1 = 3/2, J_2 = 1/2$

## Auffüllreihenfolge

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 \dots$$

## Rotational Degeneracy

da  $E_J$  nicht von  $M$  abhängt und  $M \in \{-J, \dots, -1, 0, 1, \dots, J\}$  ist die Entartung  $g = 2J + 1$

## Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned} &\int Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) d\Omega \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

## Atomorbitalmodell

Aus der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E_n\Psi_{n,l,m}$$

folgt, dass jeder Energieeigenwert zur **Hauptquantenzahl**  $n$   $2l + 1$ -fach **Entartet ist**:

| Schale | $n$ | $l$ | Orbitaltyp | $m$                 | $s$       | Anzahl der Quantenzustände |    |
|--------|-----|-----|------------|---------------------|-----------|----------------------------|----|
| K      | 1   | 0   | 1s         | 0                   | $\pm 1/2$ | 2                          | 2  |
| L      | 2   | 0   | 2s         | 0                   | $\pm 1/2$ | 2                          | 8  |
|        |     | 1   | 2p         | -1 0 +1             | $\pm 1/2$ | 6                          |    |
| M      | 3   | 0   | 3s         | 0                   | $\pm 1/2$ | 2                          | 18 |
|        |     | 1   | 3p         | -1 0 +1             | $\pm 1/2$ | 6                          |    |
|        |     | 2   | 3d         | -2 -1 0 +1 +2       | $\pm 1/2$ | 10                         |    |
| N      | 4   | 0   | 4s         | 0                   | $\pm 1/2$ | 2                          | 32 |
|        |     | 1   | 4p         | -1 0 +1             | $\pm 1/2$ | 6                          |    |
|        |     | 2   | 4d         | -2 -1 0 +1 +2       | $\pm 1/2$ | 10                         |    |
|        |     | 3   | 4f         | -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 | $\pm 1/2$ | 14                         |    |

## Mathematik Appendix

### Kreuzprodukt

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2b_3 - a_3b_2 \\ a_3b_1 - a_1b_3 \\ a_1b_2 - a_2b_1 \end{pmatrix}$$

### Bra-Ket Notation

$$\langle v | = (v_1^*, \dots, v_n^*) \quad |v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}$$

### Eigenwerte und Eigenvektoren

1. Sei die Matrix  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  gegeben

2. Nullstellen des folgenden charakteristischen Polynoms sind die Eigenwerte von  $A$ :

$$\det(A - \lambda I_n) \stackrel{!}{=} 0 \quad \lambda \in \mathbb{R}, I_n \in \mathbb{R}^{n \times n}$$

$I_n$  ist dabei die  $n \times n$ -Einheitsmatrix

3. Löse das folgende Gleichungssystem für alle Eigenwerte  $\lambda$  von  $A$ :

$$(A - \lambda I_n) \cdot \mathbf{v} = \mathbf{0}$$

$\mathbf{v}$  ist dabei der Eigenvektor zum Eigenwert  $\lambda$

### Spezialfall: Diagonalmatrizen

**Eigenwerte:** Bei Diagonalmatrizen sind die Eigenwerte die Einträge in der Diagonale

**Eigenvektoren:** Eigenvektoren einer Diagonalmatrix sind die kanonischen Einheitsvektoren (für eine  $2 \times 2$ -Matrix wären dies  $v_1 = (1, 0)^T$  und  $v_2 = (0, 1)^T$ )

### Komplexes

Für  $z \in \mathbb{C}$  gilt:

$$|z| = \sqrt{z \cdot \bar{z}}$$

### Partielle Integration

$$\int_a^b f'(x) \cdot g(x) dx = f(b) \cdot g(b) - f(a) \cdot g(a) - \int_a^b f(x) \cdot g'(x) dx.$$

### Integration durch Substitution

1. Aufstellen der Substitutionsgleichung

$$u = g(x) \implies \frac{du}{dx} = g'(x) \iff dx = \frac{du}{g'(x)}$$

Oder:

$$x = h(u) \quad \frac{dx}{du} = h'(u) \quad dx = h'(u) du$$

2. Durchführen der Substitution

$$\int f(x) dx = \int \varphi(u) du$$

3. Grenzen substituieren ( $g(a), g(b)$  sind neue Grenzen)

4. Berechnung des neuen Integrals

$$\int \varphi(u) du = \phi(u) \quad \phi'(u) = \varphi(u)$$

## Integraltransformationen

### Polarkoordinaten

$$x = r \cos \varphi \quad y = r \sin \varphi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$dA = r dr d\varphi \quad \varphi \in [0, 2\pi]$$

### Kugelkoordinaten

$$x = r \cos \varphi \sin \theta \quad y = r \sin \varphi \sin \theta \quad z = r \cos \theta$$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad \theta \in [0, \pi]$$

### Zylinderkoordinaten

$$x = r \cos \varphi \quad y = r \sin \varphi \quad z = z$$

$$dV = r dr d\varphi dz \quad \varphi \in [0, 2\pi]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-ax^2} dx = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{(a)^{3/2}}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

$$= \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2i-1) \cdot \sqrt{\pi}}{2^{i+1} \cdot a^{i+1/2}} & \text{falls } n = 2i \\ \frac{i!}{2 \cdot a^{i+1}} & \text{falls } n = 2i + 1 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-bx^2} dx = 0$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$