Mathematische Grundlagen

Klassische Mechanik

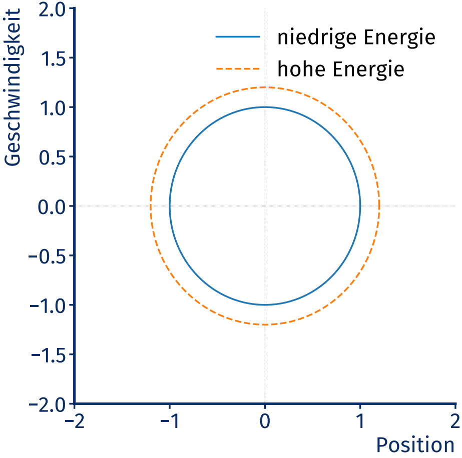
- Ort aller Teilchen $\mathbf{x}_i$
- Impuls / Geschwindigkeit $\mathbf{v}_i$

Quantenmechanik

Wellenfunktion Ψ

Pendel

harmonische Schwingung



Argument und Parameter

Unterschreidung konzeptioneller Abhängigkeit (Parameter) and funktioneller Abhängigkeit (Argument).

$$f(\underbrace{x}_{\text{Argument (änderbar)}} | \overbrace{b}^{\text{Parameter (statisch)}}) = f_b(x) \tag{13}$$

Parameter gelten für eine gegebene Anwendung als fest. Lies: *f von x gegeben b*. Beispiel: $\log_b(x)$.

Vektorielle Argumente

Gruppiere gleichartige Argumente in Vektor

$$f : \underbrace{\mathbb{R}^3}_{\text{Definitionsmenge}} \to \overbrace{\mathbb{R}}^{\text{Zielmenge}} \tag{14}$$

Beispiel

$$f(\mathbf{x}) = f(x, y, z) \tag{15}$$

Wellenfunktion

Definition

- N Kerne
- n Elektronen
- Beschreibt System vollständig

$$\Psi(\underbrace{\mathsf{x}_1, \mathsf{x}_2, \cdots, \mathsf{x}_n}_{\text{Koordinaten der Elektronen}} \,|\, \overbrace{\mathsf{R}_1, \mathsf{R}_2, \cdots, \mathsf{R}_N}^{\text{Koordinaten der Kerne}}) = \Psi(\mathsf{x}_1, \mathsf{x}_2, \cdots, \mathsf{x}_n) \underbrace{=}_{\text{Übliche Kurzschreibweise}} \Psi \tag{16}$$

$$\underbrace{p}_{\text{Aufenthaltswahrscheinlichkeit}}(\mathsf{x}_1, \cdots, \mathsf{x}_n) = |\Psi(\mathsf{x}_1, \cdots, \mathsf{x}_n)|^2 = |\Psi|^2 \tag{17}$$

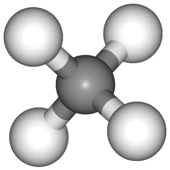
Normalisierung

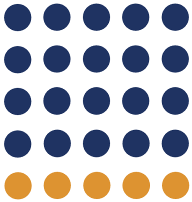
Jedes Elektron muss irgendwo sein

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} p(x_1, x_2, x_3)dx_1 dx_2 dx_3 = \int p\, d^3x = \int p(\mathsf{x})\, d\mathsf{x} = 1 \tag{18}$$

Grenzwert

$$\lim_{x\to\infty} \Psi = 0 \tag{19}$$





Beispiel

- Methan, d.h. 10 Elektronen
- Gitter mit 5 Punkten pro Dimension

Wellenfunktion

- $5^{3\cdot 10}$ Gitterpunkte
- 6 ZB
- 7-mal Globale Daten

Messungen

Zustand
- vollständig beschrieben durch Ψ
- Skalierung gibt den gleichen Zustand

Klassisch
Teilchenort und -Geschwindigkeit

Zustandsraum
alle denkbaren Zustände

Klassisch
Phasenraum

Observable
Physikalische Eigenschaft ist Operator, angewendet auf Zustand

Klassisch
Funktionsdefinition

Messwert
- Eigenwert des Operators
- potentiell quantisiert

Klassisch
Beliebiger Wert

Quantenmechanisches Äquivalent zur klassischen Observable

Wellenfunktion Ergebnis, z.B. Funktion

$$\hat{A}\,\Psi = \varphi \tag{20}$$

Operator

Beispiel

Wellenfunktion Observable

$$\hat{x}\,\Psi = x\,\Psi \tag{21}$$

Ortsoperator

Äquivalenzen

Observable	Klassisch	Quantenmechanisch
Ort	$\mathbf{r}$	$\widehat{\mathbf{r}}$
Impuls	$\mathbf{p}$	$\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$
Drehimpuls	$\mathbf{L}$	$\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}$
Energie	E	$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}$

Lies: h quer

Planck-Konstante

$$\underbrace{i}_{\text{Imaginäre Einheit}}{}^2 = -1;\ \overbrace{\hbar}^{\text{Lies: h quer}} = \overbrace{h}^{\text{Planck-Konstante}}/2\pi \tag{22}$$

Imaginäre Einheit

$$\underbrace{\nabla}_{\text{Nabla-Operator}} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right); \qquad \nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}\right) \tag{23}$$

Nabla-Operator

Potentielle Energie

$$\underbrace{\widehat{V}_{NN}}_{\text{Kern-Kern-Abstoßung}} = \sum_{A<B} \frac{\overbrace{Z_A}^{\text{Kernladungszahl}} Z_B \overbrace{e}^{\text{Elektronenladung}}{}^2}{|\underbrace{\mathbf{R}_A}_{\text{Kernposition}} - \mathbf{R}_B|} \tag{24}$$

$$\underbrace{\widehat{V}_{ee}}_{\text{Elektron-Elektron-Abstoßung}} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\underbrace{\mathbf{r}_i}_{\text{Elektronenposition}} - \mathbf{r}_j|} \tag{25}$$

$$\underbrace{\widehat{V}_{eN}}_{\text{Elektron-Kern-Anziehung}} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \tag{26}$$

Kinetische Energie

$$\underbrace{\widehat{T}_e}_{\text{Kinetische Energie der Elektronen}} = \sum_i \frac{\overbrace{\widehat{\mathsf{p}}}^{\text{Impuls-Operator}}{}_i \cdot \widehat{\mathsf{p}}_i}{2\underbrace{m_e}_{\text{Elektronenmasse}}} = \sum_i \frac{\overbrace{\widehat{p}}^{\text{Norm Im}}{}_i^2}{2m_e} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\underbrace{\Delta}_{\text{Laplace-Operator}}{}_i \tag{27}$$

$$\underbrace{\widehat{T}_N}_{\text{Kinetische Energie der Kerne}} = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2\underbrace{M_A}_{\text{Kernmasse}}}\nabla_A^2 \tag{28}$$

$$\Delta_i = \underbrace{\nabla_i^2}_{\text{Laplace-Operator}} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \tag{29}$$

$$\overbrace{\widehat{H}}^{\text{Hamilton-Operator (Gesamtenergie)}} = \underbrace{\widehat{T}}_{\text{Kinetische Energie}} + \underbrace{\widehat{V}}_{\text{Potentielle Energie}} = \underbrace{\widehat{T}_e}_{\text{Kinetische Energie der Elektronen}} + \underbrace{\widehat{T}_N}_{\text{Kinetische Energie der Kerne}} + \underbrace{\widehat{V}_{eN}}_{\text{Elektron-Kern-Anziehung}} + \underbrace{\widehat{V}_{ee}}_{\text{Elektron-Elektron-Abstoßung}} + \overbrace{\widehat{V}_{NN}}^{\text{Kern-Kern-Abstoßung}} \tag{30}$$

$$\widehat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \tag{31}$$

Motivation

- Integrale über Wellenfunktionen treten überall auf
- Kompakte Schreibweise nach Dirac

Ket

Zustandsvektor, entspricht Wellenfunktion

$$\underbrace{|\psi\rangle}_{\text{Ket: Zustand}} \quad \leftrightarrow \quad \psi(\mathbf{x}) \tag{32}$$

Bra

Dualer Vektor, komplex konjugiert

$$\underbrace{\langle\psi|}_{\text{Bra: konjugierter Zustand}} \quad \leftrightarrow \quad \psi^*(\mathbf{x}) \tag{33}$$

Bracket (Bra-c-ket)

Zusammensetzen von Bra und Ket ergibt Skalarprodukt

$$\underbrace{\langle \phi | \psi \rangle}_{\text{Skalarprodukt}} = \int \phi^*(\mathbf{x})\, \psi(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \tag{34}$$

Normierung

Bekannte Bedingung in neuer Schreibweise

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int |\psi(\mathbf{x})|^2\, d\mathbf{x} = 1 \tag{35}$$

Orthogonalität

Zwei Zustände heißen orthogonal, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \underbrace{\delta_{ij}}_{\text{Kronecker-Delta}} \tag{36}$$

Erwartungswert

Messgröße eines Operators im Zustand $|\psi\rangle$

$$\underbrace{\langle\widehat{A}\rangle}_{\text{Erwartungswert von } \widehat{A}} = \langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle = \int \psi^*(\mathsf{x})\,\widehat{A}\,\psi(\mathsf{x})\,d\mathsf{x} \tag{37}$$

Matrixelement

Übergang zwischen zwei Zuständen

$$\underbrace{\langle\phi|\widehat{A}|\psi\rangle}_{\text{Matrixelement}} = \int \phi^*(\mathsf{x})\,\widehat{A}\,\psi(\mathsf{x})\,d\mathsf{x} \tag{38}$$

Wellenfunktion

Ψ beschreibt den Zustand vollständig; $|\Psi|^2$ gibt Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Operatoren

Physikalische Observablen entsprechen Operatoren: $\widehat{\mathsf{r}}$, $\widehat{\mathsf{p}} = -i\hbar\nabla$, $\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}$.

Potentielle Energie

Coulomb-Wechselwirkungen: $\widehat{V}_{eN}$ (Anziehung), $\widehat{V}_{ee}$ und $\widehat{V}_{NN}$ (Abstoßung).

Kinetische Energie

$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ für Elektronen und Kerne.

Hamilton-Operator

$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN}$ fasst alle Beiträge zusammen.