

I. Dynamik isolierter Moleküle

1. Zweiatomige Moleküle

$\underline{x}_1, \underline{x}_2$: Atompositionen

\underline{X}_e : Elektronenkoordinaten

Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{X}_e) = \varphi(\underline{X}_e; \underline{x}_1, \underline{x}_2) \cdot \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2)$$

Hamiltonoperator für die Kernbewegung:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\underline{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\underline{x}_2} + V(|\underline{x}_2 - \underline{x}_1|)$$

Schrödingergleichung: $\hat{H} \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = E \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2)$

Potential hängt nur vom Abstand der beiden Atome ab \rightarrow Symmetrieüberlegungen

Translation des Massenschwerpunkts und Gesamtdrehimpuls sind V -unabhängig.

Klassische Mechanik: Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls sind Erhaltungsgrößen.

Separation der Translationsbewegung

massengewichtete Koordinaten:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \underline{x}_1$$

$$q_2 = \sqrt{m_2} \underline{x}_2$$

Transformation des kin. Energieoperators:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial q_x}{\partial x} \frac{\partial}{\partial q_x} = \sqrt{m} \frac{\partial}{\partial q_x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = m \frac{\partial^2}{\partial q_x^2}$$

$$\Delta_{\underline{x}} = m \Delta_q$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\underline{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\underline{x}_2} = -\frac{\hbar^2}{2} (\Delta_{q_1} + \Delta_{q_2})$$

→ Symmetrische Beschreibung aller Kernkoordinaten

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_{1x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_{1y}^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_{1z}^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_{2x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_{2y}^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_{2z}^2} \right)$$

Laplaceoperator im
sechsdimensionalen

Invarianz von Laplaceoperatoren unter orthogonalem Transformationen:

$$\Delta_{\underline{x}} = \sum_{n=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \quad (\text{Laplaceoperator im } N\text{-dimensionalen})$$

orthogonale Transformation $\underline{x} \rightarrow \underline{\tilde{x}}$
(verallgemeinerte Drehungen und Spiegelungen):

$$\underline{\tilde{x}} = \underline{U} \underline{x}, \quad \underline{U}^T = \underline{U}^{-1} \Leftrightarrow U_{mn} = U_{nm}^{-1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_n} = \sum_{m=1}^N \frac{\partial \tilde{x}_m}{\partial x_n} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_m} = \sum_{m=1}^N U_{mn} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_m}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = \left(\sum_{m=1}^N U_{mn} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_m} \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N U_{jn} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_j} \right)$$

$$= \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N U_{mn} U_{nj}^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_m \partial \tilde{x}_j}$$

$$\sum_{n=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = \sum_{m,j=1}^N \underbrace{\sum_{n=1}^N U_{mn} U_{nj}^{-1}} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_m \partial \tilde{x}_j}$$

$$= (\underline{U} \underline{U}^{-1})_{mj} = \delta_{mj}$$

$$= \sum_{m,j=1}^N \delta_{mj} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_m \partial \tilde{x}_j} = \sum_{m=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_m^2}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\underline{x}} = \Delta_{\underline{\tilde{x}}}$$

Neue Koordinaten durch orthogonale
Transformation des alten
Koordinatensystems

Separation der Gesamttranslation:

Koppele x_1 nur mit x_2 , y_1 mit y_2 , z_1 mit z_2
in jeweils gleicher Form

$$\begin{pmatrix} q_s \\ q_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}$$

mit $\underline{\underline{U}}^T = \underline{\underline{U}}^{-1}$

Bedingungsgleichung für die u_{ij} :

$$\delta_{ij} = (\underline{\underline{U}} \underline{\underline{U}}^T)_{ij} = \sum_n u_{in} u_{nj}^T = \sum_n u_{in} u_{jn}$$

$$\Rightarrow u_{11}^2 + u_{12}^2 = 1 \quad (\text{Normierung von } q_s)$$

$$u_{21}^2 + u_{22}^2 = 1 \quad (\text{Normierung von } q_A)$$

$$u_{11} u_{21} + u_{12} u_{22} = 0 \quad (\text{Orthogonalität von } q_s \text{ und } q_A)$$

Definition des Massenschwerpunkts :

$$\underline{x}_S = \frac{1}{m_1 + m_2} (m_1 \underline{x}_1 + m_2 \underline{x}_2)$$

$$\underline{g}_S = \sqrt{M} \underline{x}_S \quad M \text{ ist die Masse, die } \underline{x}_S \text{ zugeordnet ist}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underline{g}_S &= \sqrt{M} \cdot \frac{1}{m_1 + m_2} (\sqrt{m_1} \underline{g}_1 + \sqrt{m_2} \underline{g}_2) \\ &= \underbrace{\frac{\sqrt{m_1} \cdot \sqrt{M}}{m_1 + m_2}}_{= U_{11}} \underline{g}_1 + \underbrace{\frac{\sqrt{m_2} \sqrt{M}}{m_1 + m_2}}_{= U_{12}} \underline{g}_2 \end{aligned}$$

$$U_{11}^2 + U_{12}^2 = 1$$

$$\Rightarrow \frac{m_1 \cdot M}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 M}{(m_1 + m_2)^2} = 1$$

$$\Rightarrow M = m_1 + m_2 \quad (\text{Gesamtmasse})$$

→ Der Schwerpunkt besitzt die Masse $M = m_1 + m_2$

$$\underline{g}_S = \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}} \underline{g}_1 + \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} \underline{g}_2$$

Abstandscoordinate:

$$\underline{x}_A = \underline{x}_2 - \underline{x}_1 = \frac{1}{\sqrt{m_2}} q_2 - \frac{1}{\sqrt{m_1}} q_1$$

$$q_A = \sqrt{\mu} \cdot \underline{x}_A = \underbrace{\sqrt{\frac{\mu}{m_2}}}_{=U_{22}} q_2 - \underbrace{\sqrt{\frac{\mu}{m_1}}}_{=U_{21}} q_1$$

→ zu q_5 orthogonal, da

$$U_{11} U_{21} + U_{12} U_{22} =$$

$$\sqrt{\frac{m_1}{m_1+m_2}} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{m_1}} + \sqrt{\frac{m_2}{m_1+m_2}} \cdot \left(-\sqrt{\frac{\mu}{m_2}}\right) = 0$$

Bestimmung der zugehörigen Masse μ :

$$U_{21}^2 + U_{22}^2 = 1 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\mu}{m_1} + \frac{\mu}{m_2} = \mu \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = \mu \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} = 1$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}$$

reduzierte Masse

→ Die Abstandscoordinate besitzt die Masse μ

Folglich:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\underline{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\underline{x}_2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\Delta_{\underline{r}_1} + \Delta_{\underline{r}_2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\Delta_{\underline{r}_S} + \Delta_{\underline{r}_A} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\underline{x}_S} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\underline{x}_A}\end{aligned}$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\underline{x}_S}}_{H_{\text{trans}}} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\underline{x}_A} + V(|\underline{x}_A|) \right)}_{H_{\text{rel}}}$$

Gesamttranslation und Relativbewegung sind exakt separabel.

Betrachtung der Relativbewegung

reduzierte Masse μ :

- symmetrischer Zweiatomer $m_1 = m_2 = m$

$$\Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2} m$$

- $m_2 \gg m_1 \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \approx \frac{m_1 m_2}{m_2} = m_1$
(vgl. Wasserstoffatom)

Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V(\underline{x})$$

ähnlich zum H-Atom, allgemeines Potential anstelle des Coulombpotentials

analog zum H-Atom:

Separation der Rotationsbewegung

Polarkoordinaten:

$$x = r \cos\varphi \sin\vartheta$$

$$y = r \sin\varphi \sin\vartheta$$

$$z = r \cos\vartheta$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) + V(r)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + V(r) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

$$\hat{H} \Psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = E_{n\ell} \Psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi)$$

wobei die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ wegen $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$ den Winkelanteil beschreiben:

$$\Psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \psi_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \Rightarrow$$

$$\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \hat{H}_{\text{rot}} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = E_{\ell}^{(\text{rot})} Y_{\ell m}$$

$$E_{\ell}^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1)$$

Rotationsenergie des Moleküls

$$\hat{H} \hat{\Psi}_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \hat{H} \psi_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) =$$

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \cdot \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + V(r) + E_e^{(\text{rot})}(r) \right)}_{\hat{H}_{\text{vib}}} \psi_{n\ell}(r)$$

$$(\hat{H}_{\text{vib}} + E_e^{(\text{rot})}(r)) \psi_{n\ell}(r) = E_{n\ell} \psi_{n\ell}(r)$$

approximative Separation von

Schwingungs- und Rotationsbewegung:

Atom-Atom-Abstand ändert sich nur geringfügig verglichen mit dem absoluten Wert, Approximation von r durch einen festen Gleichgewichtswert r_0 .

$$E_e^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \ell(\ell+1)$$

$$\Rightarrow E_{n\ell} = E_n^{(\text{vib})} + E_\ell^{(\text{rot})} \quad \text{mit}$$

$$\hat{H}_{\text{vib}} \psi_n(r) = E_n^{(\text{vib})} \psi_n(r)$$

Schwingungswellenfunktion $\psi_n(r)$
wird ℓ -unabhängig

Schwingungsproblem

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + V(r) \right) \psi_n(r) = E_n^{(\text{vib})} \psi_n(r)$$

Identität (\rightarrow Übungen):

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$$

$$\frac{1}{r} \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right)}_{= H_{\text{vib}}^{(\text{eff})}} r \psi_n(r) = E_n^{(\text{vib})} \psi_n(r)$$

$$H_{\text{vib}}^{(\text{eff})} (r \cdot \psi_n(r)) = E_n^{(\text{vib})} (r \cdot \psi_n(r))$$

Substitution: $\psi_n^{(\text{eff})}(r) = r \cdot \psi_n(r)$

Diese Wellenfunktion berücksichtigt das Volumenelement direkt in der Wellenfunktion

$$|\psi_n^{\text{eff}}(r)|^2 dr = |\psi_n(r)|^2 r^2 dr$$

Normierungsbedingungen:

$$1 = \int_0^{\infty} dr r^2 |\psi_n(r)|^2 = \int_0^{\infty} dr |\psi_n^{\text{eff}}(r)|^2$$

\rightarrow quasikartesische Beschreibung bezüglich r

kleine Abstände irrelevant \Rightarrow

$$H_{\text{vib}}^{\text{eff}} \psi_n(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right) \psi_n(r) = E_n^{(\text{vib})} \psi_n(r)$$

mit der vereinfachten Normierungsbedingung

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dr |\psi_n(r)|^2$$

wie in typischen 1D-Problemen.

Einfachste Näherung für $V(r)$:
harmonischer Oszillator

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2$$

$$\Rightarrow E_n^{(\text{vib})} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Rotations-Schwingungszustände des
zweiatomigen Moleküls in der harmonischen
Oszillator - starrer Rotator - Näherung:

$$E_{n\ell} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \ell(\ell+1) \quad ,$$

$(2\ell+1)$ -fach entartet ($m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$)

$$\hat{\Psi}_{n\ell m} = \psi_n^{(\text{HO})}(r - r_0) \cdot Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

Homonukleare Moleküle

Atomkerne ununterscheidbar

→ Bose-Einstein oder Fermi-Dirac
Statistik abhängig vom Kernspin

$$\Psi = \psi^{(\text{Kernspin})} \cdot \psi^{(\text{trans})} \cdot \psi^{(\text{rot})} \cdot \psi^{(\text{vib})}$$

Wellenfunktion symmetrisch

(ganzzahliger Kernspin → Bosonen)

oder antisymmetrisch

(halbzahliger Kernspin → Fermionen)

betülich Vertauschung der Kerne

Beispiel: H₂

Spin des Protons ist $\frac{1}{2}$ → Fermion

Verhalten der Wellenfunktionen betülich
Vertauschung:

$\psi^{(\text{trans})}$ symmetrisch, da Schwerpunkt
unverändert

$\psi^{(\text{vib})}(r)$ symmetrisch, da r unverändert.

$$\psi_{em}^{(rot)} = Y_{em}(\vartheta, \varphi)$$

symmetrisch, falls l gerade
 antisymmetrisch, falls l ungerade

$\psi^{(Kernspin)}$: Gesamtkernspin - Wellenfunktion

→ analog zum Elektronenspin im
 Zweielektronensystem,
 Singulett und Triplet - Zustände möglich

$J_{Kernspin} = 1$, ortho - H_2

$$\psi^{(Kernspin)} = \begin{cases} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle + | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle) \\ | -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{cases}$$

symmetrische Kernspinwellenfunktion

⇒ $\psi^{(trans)} \cdot \psi^{(rot)} \cdot \psi^{(vib)}$ muß antisymmetrisch sein

⇒ $\psi^{(rot)}$ antisymmetrisch

⇒ nur l ungerade erlaubt

$J_{\text{Kernspin}} = 0$, para - H_2

$$\psi^{(\text{Kernspin})} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

antisymmetrisch

\Rightarrow nur l gerade erlaubt

Abhängig vom Kernspin sind aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Kerne nur bestimmte Rotationsquantenzahlen l möglich.

Analoge Einschränkungen auch bei symmetrischen polyatomaren Molekülen

(\rightarrow Symmetriezahlen in Rotationszustandssummen)

2. Symmetrie und kontinuierliche Gruppen

Beispiel: Translationssymmetrie in 1D

Translation um Δx :

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\Delta x} \psi(x) &= \psi(x + \Delta x) \\ &= \psi(x) + \Delta x \psi'(x) + \frac{1}{2} \Delta x^2 \psi''(x) + \dots \\ &= \left(1 + \Delta x \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} \Delta x^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x)\end{aligned}$$

kleine Verschiebung Δx :

$$\hat{T}_{\Delta x} = 1 + \Delta x \frac{d}{dx} = 1 + \Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x$$

$\Rightarrow \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x$ ist der infinitesimale

Erzeugende von Translationen in x

beliebige Verschiebung Δx :

$$\hat{T}_{\Delta x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \Delta x^n \frac{d^n}{dx^n} = e^{\Delta x \cdot \frac{d}{dx}}$$

$$\Rightarrow \hat{T}_{\Delta x} = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \Delta x}$$

Transformation von Wellenfunktionen:

$$\psi(x) \rightarrow \psi(x + \Delta x) = \hat{T}_{\Delta x} \psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \cdot \Delta x} \cdot \psi(x)$$

Transformation von Operatoren:

$$\varphi(x) = \hat{A} \psi(x)$$

$$\begin{aligned} \varphi(x) \rightarrow \varphi(x + \Delta x) &= \hat{T}_{\Delta x} \varphi(x) \\ &= \hat{T}_{\Delta x} \hat{A} \psi(x) \\ &= \hat{T}_{\Delta x} \hat{A} \hat{T}_{-\Delta x} \psi(x + \Delta x) \end{aligned}$$

also

$$\hat{A} \psi(x) \rightarrow \hat{T}_{\Delta x} \hat{A} \hat{T}_{-\Delta x} \psi(x + \Delta x)$$

$$\hat{A} \rightarrow \hat{T}_{\Delta x} \hat{A} \hat{T}_{-\Delta x} = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \Delta x} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \Delta x}$$

Operatoren sind invariant, wenn

$$\hat{A} = \hat{T}_{\Delta x} \hat{A} \hat{T}_{-\Delta x} \Leftrightarrow \hat{A} \hat{T}_{\Delta x} = \hat{T}_{\Delta x} \hat{A}$$

$$\Leftrightarrow [\hat{T}_{\Delta x}, \hat{A}] = 0 \Leftrightarrow [\hat{p}_x, \hat{A}] = 0,$$

sie also mit dem infinitesimalen Erzeuger kommutieren.

Kommutiert der infinitesimale Erzeugende mit dem Hamiltonoperator, so ist die entsprechende physikalische Größe eine Erhaltungsgröße.

Beispiel Translation:

H translationsymmetrisch

$$\Leftrightarrow [\hat{T}_{\Delta x}, \hat{H}] = 0$$

$$\Leftrightarrow [\hat{p}_x, \hat{H}] = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = 0 \quad (\text{Ehrenfest - Theorem})$$

Eigenfunktionen von \hat{H} können so gewählt werden, da \hat{p}_x sie auch Eigenfunktionen von \hat{p}_x sind, da \hat{H} und \hat{p}_x simultan diagonalisierbar.

3. Translationsbewegung

Hamiltonoperator eines isolierten Moleküls (nach Born-Oppenheimer-Näherung)

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\underline{x}_n} + V(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$$

Potential invariant unter Translation

$$V(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = V(\underline{x}_1 + \underline{\Delta x}, \underline{x}_2 + \underline{\Delta x}, \dots, \underline{x}_N + \underline{\Delta x})$$

Translation: $\underline{x}_n \rightarrow \tilde{\underline{x}}_n = \underline{x}_n + \underline{\Delta x}$

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\tilde{\underline{x}}_n} + V(\tilde{\underline{x}}_1, \tilde{\underline{x}}_2, \dots, \tilde{\underline{x}}_N)$$

→ Hamiltonoperator invariant unter Translation

Bestimmung des infinitesimalen Erzeugenden der Gesamttranslation

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \rightarrow$$

$$\psi(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_N) =$$

$$\psi(x_1 + \underline{\Delta x}, x_2 + \underline{\Delta x}, \dots, x_N + \underline{\Delta x}) =$$

$$\psi(x_1, \dots, x_N) + \underline{\Delta x} \nabla_{x_1} \psi(x_1, \dots, x_N)$$

$$+ \underline{\Delta x} \nabla_{x_2} \psi(x_1, \dots, x_N) + \dots$$

$$+ \underline{\Delta x} \nabla_{x_N} \psi(x_1, \dots, x_N) + \text{höhere Ordnungen} =$$

$$\left(1 + \underline{\Delta x} \sum_{n=1}^N \nabla_{x_n} \right) \psi(x_1, \dots, x_N) =$$

$$\left(1 + \frac{i}{\hbar} \underline{\Delta x} \underbrace{\sum_{n=1}^N \hat{P}_n}_{\text{Gesamtimpuls}} \right) \psi(x_1, \dots, x_N)$$

$$\text{Gesamtimpuls } \underline{\hat{P}} = \sum_{n=1}^N \hat{P}_n$$

Der Gesamtimpuls gibt den infinitesimalen Erzeugenden $\frac{i}{\hbar} \underline{\hat{P}}$ der Translation.

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0$$

⇒ die Translationen in die verschiedenen Raumrichtungen kommutieren

Translationsoperator:

$$\hat{T}_{\underline{\Delta x}} = e^{\frac{i}{\hbar} \underline{\Delta x} \cdot \hat{\underline{p}}}$$

$$= \prod_{n=1}^N e^{\frac{i}{\hbar} \Delta x \hat{p}_{x,n}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \Delta y \hat{p}_{y,n}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \Delta z \hat{p}_{z,n}}$$

$$[\hat{H}, \hat{\underline{p}}] = 0 \Rightarrow \hat{H}, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$$

simultan diagonalisierbar

⇒ Die Eigenwerte p_x, p_y, p_z des Gesamtimpulsoperators sind gute Quantenzahlen

Abhängigkeit der Gesamtwellenfunktion von der Position des Massenschwerpunkts

$$\underline{x}_S = \sum_{n=1}^N \frac{m_n}{M} \underline{x}_n \quad \left(M = \sum_{n=1}^N m_n \right)$$

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) =$$

$$\hat{T}_{\underline{x}_S} \Psi(\underline{x}_1 - \underline{x}_S, \underline{x}_2 - \underline{x}_S, \dots, \underline{x}_N - \underline{x}_S) =$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} \underline{x}_S \cdot \hat{\underline{P}}} \cdot \Psi(\underline{x}_1 - \underline{x}_S, \underline{x}_2 - \underline{x}_S, \dots, \underline{x}_N - \underline{x}_S)$$

$\Psi_{\underline{P}}$ Eigenfunktion zu $\hat{\underline{P}}$ mit den Eigenwerten $\underline{P} \Rightarrow$

$$\Psi_{\underline{P}}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) =$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} \underline{x}_S \cdot \underline{P}} \cdot \Psi_{\underline{P}}(\underline{x}_1 - \underline{x}_S, \underline{x}_2 - \underline{x}_S, \dots, \underline{x}_N - \underline{x}_S)$$

↑

Translations-
wellenfunktion

↑

Wellenfunktion der
Relativbewegung,
nur noch $3N-3$ unabhängige
Koordinaten

4. Distributionen

Fragestellung:

Normierung von Kontinuumswellenfunktionen

Beispiel: Impulseigenfunktionen

$$\hat{P} \psi = p \psi$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) = p \cdot \psi(x)$$

$$\Rightarrow \psi(x) = N_p \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = |N_p|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx \quad \text{existiert nicht!}$$

\Rightarrow nicht im Hilbertraum normierbar,
 $\psi(x)$ also kein Element des Hilbertraums

\rightarrow Erweiterung des Normierungsbegriffs
für ungebundene Zustände nötig

Vollständigkeit und Normiertheit
eines diskreten Basissatzes $\{|n\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \langle n'|\psi\rangle = \sum_n \langle n'|n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \langle n'|n\rangle = \delta_{n'n}$$

Analoge Forderung für eine
kontinuierliche Impulsbasis $\{|p\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \langle p|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \langle p'|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle p'|p\rangle \langle p|\psi\rangle$$

Folglich muß für $\langle p'|p\rangle$ gelten:

$$f(p') = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle p'|p\rangle f(p)$$

Anschaulich: $\langle p'|p\rangle = 0$ für $p' \neq p$,
aber $\int_{-\infty}^{\infty} dp \langle p'|p\rangle = 1$!

mathematisch: $\langle p'|p\rangle$ ist eine Distribution

Einführung des Distributionenkonzepts:

Betrachte die normierte Gaußverteilung

$$G_a(x) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2 x^2} \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx G_a(x) = 1.$$

Der Grenzwert

$\lim_{a \rightarrow \infty} G_a(x)$ existiert nicht.

Untersucht man aber das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx G_a(x) f(x),$$

wobei $f(x)$ eine beliebige quadratintegrale Funktion ist, so findet man:

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx G_a(x) f(x) &= \lim_{a \rightarrow \infty} f(0) \int_{-\infty}^{\infty} G_a(x) dx \\ &= f(0) \end{aligned}$$

da $G_a(x)$ für $a \rightarrow \infty$ beliebig dicht um $x=0$ lokalisiert ist.

Während also der Grenzwert

$$\lim_{a \rightarrow \infty} G_a(x)$$

nicht existiert, existiert ein solcher Grenzwert für das der Funktion $G_a(x)$ zugeordnete Funktional

$$g_a[f] = \int_{-\infty}^{\infty} dx G_a(x) \cdot f(x)$$

Das Funktional ordnet einer beliebigen geeigneten Funktion f einen Zahlenwert zu (Abbildung von Funktionen auf Zahlen).

Es gilt:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} g_a[f] = f(c)$$

Diese Zuordnung von Funktionen zu Funktionalen führt zum Begriff der Distribution.

Distributionen sind Funktionale, die alle Rechenregeln wie die zugrundeliegenden Funktionen befolgen.

Beispiel: δ -Distribution

$$\delta[f] = f(0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

$\delta(x)$ ist keine Funktion,

anschaulich ist $\delta(x) = 0$ für $x \neq 0$

und $\delta(0) = \infty$, wobei $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$

die „Normierung“ der Unendlichkeit ergibt.

Das im allgemeinen Sprachgebrauch der Naturwissenschaften genutzte Symbol der „ δ -Funktion“ ist also nur im Zusammenhang mit einer nachfolgenden Integration mathematisch definiert.

Durch analoge Anwendung der Integrationsregel findet man

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x') f(x) dx \stackrel{z=x-x'}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(z) f(z+x') dz = f(x')$$

Erinnerung:

Normierung von Impulswellenfunktion.

$$f(p') = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle p' | p \rangle f(p)$$

muß für „normierte“ Impulszustände $|p\rangle$ gelten. Folglich:

$$\langle p' | p \rangle = \delta(p-p')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) = \delta(p-p')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx N_{p'}^* e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} \cdot N_p e^{\frac{i}{\hbar} p x} = \delta(p-p')$$

$$N_{p'}^* N_p \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{\frac{i}{\hbar} (p-p') x} = \delta(p-p')$$

muß im Sinne einer Distributionen-
gleichung erfüllt sein.

Darstellung von $\delta(x)$ mittels
oszillierender Funktionen:

$$f_L(y) = \int_{-L}^L dx e^{iyx}$$

Es gilt:

$$f_L(0) = 2L$$

$$f_L\left(\frac{n\pi}{L}\right) = 0 \quad \text{für } n \in \mathbb{Z}$$

Im Grenzfall $L \rightarrow \infty$ verschwindet
somit $f_L(y)$ für $y \neq 0$.

Betrachtung von f_L als Distribution:

$$f_L[g] = \int_{-\infty}^{\infty} dy g(y) f_L(y)$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} f_L[g] = g(0) \cdot \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy f_L(y)$$

(wegen der obigen Betrachtung)

Wähle speziell $g(y) = e^{-\frac{1}{2}y^2} \Rightarrow$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy f_L(y) = \lim_{L \rightarrow \infty} f_L [e^{-\frac{1}{2}y^2}] =$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2}y^2} \int_{-L}^L dx e^{iyx} =$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2}y^2 + iyx} =$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L dx \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2}(y+ix)^2}}_{= \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2} =$$

$$\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} = \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{2\pi} = 2\pi$$

Also

$$\lim_{L \rightarrow \infty} f_L [g] = g(0) \cdot 2\pi = 2\pi \delta [g]$$

$$\Rightarrow \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L dx e^{iyx} = 2\pi \delta(y)$$

Darstellung von $\delta(x)$:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{ixy}$$

(\rightarrow Fouriertransformation)

Normierungsbedingung für Impulswellenfunktionen:

$$\delta(p-p') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(p-p')x}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ip'x} \right)^* \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ipx} \right)$$

$$\Rightarrow \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ipx}$$