

**Skript zur Vorlesung**  
**Theoretische Chemie I**

**Uwe Manthe**

(TU München: WS01/02,

Univ. Bielefeld: WS04/05, WS05/06, seit SS06)

Überarbeitete Version zum SS19

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Klassische Mechanik</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>6</b>
2.1	Postulate . . . . .	6
2.2	Korrespondenz mit klassischen Größen . . . . .	12
2.3	Die Bewegung eines freien Teilchens . . . . .	18
2.4	Das Eigenwertproblem . . . . .	23
2.5	Die Statistik des Meßprozesses . . . . .	30
2.6	Zeitliche Entwicklung . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Einfache Modellsysteme</b>	<b>37</b>
3.1	Teilchen im Kasten . . . . .	37
3.2	Symmetrieüberlegungen . . . . .	41
3.3	Doppelminimumpotential . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Harmonischer Oszillator</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>Der Drehimpuls</b>	<b>57</b>
5.1	Rotationen . . . . .	57
5.2	Drehimpulsoperatoren . . . . .	60
5.3	Polarkoordinaten . . . . .	63
5.4	Drehimpuls um die z-Achse . . . . .	65
5.5	Gesamtdrehimpuls . . . . .	66
5.6	Drehimpuls und Rotationssymmetrie . . . . .	69
5.7	Spin . . . . .	71

---

<b>6</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>72</b>
6.1	Hamiltonoperator . . . . .	72
6.2	Eigenwertproblem . . . . .	73
6.3	Unitäre Transformationen . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Variationsprinzip</b>	<b>83</b>
7.1	Grundlagen . . . . .	83
7.2	Nichtlineare Variationsprobleme . . . . .	85
7.3	Lineare Variationsprobleme . . . . .	86
<b>8</b>	<b>Molekülorbitale</b>	<b>89</b>
8.1	$\text{H}_2^+$ : Das Wasserstoffmolekülion . . . . .	89
8.2	Delokalisierte Bindungen . . . . .	95
8.3	MO-Diagramme mehratomiger Moleküle . . . . .	101
<b>9</b>	<b>Störungstheorie</b>	<b>103</b>

Solange als noch für die chymischen Wirkungen der Materie aufeinander kein Begriff ausgefunden wird, der sich construieren läßt, d.i. kein **Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Theile** angeben läßt, nach welchem etwa in Proportionen ihrer Dichtigkeiten u.d.g. ihre **Bewegungen** samt ihren Folgen sich **im Raume *a priori*** anschaulich machen und darstellen lassen (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann **Chymie** nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber **eigentliche Wissenschaft** werden, weil die Principien derselben bloß empirisch sind und keine Darstellung *a priori* in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chymischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begreiflich machen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig wird.

Immanuel Kant: Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft.

Vorrede [IV] und [X], Hartkusch, Riga, 1786.

<http://www1.uni-bremen.de/kr538/kantnat.html>

The underlying **physical laws necessary** for the **mathematical theory** of a large part of physics and the **whole of chemistry** are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to **equations much too complicated to be soluble.**

It therefore becomes desirable that **approximate practical methods** of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of **complex atomic systems without too much computation.**

P.M. Dirac, ca. 1920

# 1 Klassische Mechanik

Die **klassische Mechanik**, die in ihren Anfängen auf Galilei und Newton zurückgeht, beschreibt die Bewegung von Massenpunkten unter dem Einfluß von Kräften.

Die **Trajektorie**  $x(t)$  gibt den Ort eines Teilchens als eine Funktion der Zeit. Bewegungsgleichungen:

$$\begin{array}{ccc} m & \frac{d^2x}{dt^2} = & F(x, t) \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{Masse} & & \text{Kraft} \end{array}$$

Diese Differentialgleichung 2. Ordnung bestimmt  $x(t)$  genau dann eindeutig, wenn die Anfangsbedingungen  $x(t_0)$  und  $\frac{dx(t_0)}{dt}$  gegeben sind.

⇒ deterministisch (Einschränkung: Chaos)

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts zeigten neue Experimente (Atom- und Molekülspektren, Wärmestrahlung, photoelektrischer Effekt), daß **die klassische Mechanik nicht für Teilchen atomarer und subatomarer Größe gilt.**

Es wurde klar, daß man eine neue Mechanik zur Beschreibung kleinster Teilchen braucht. Dies ist die Quantenmechanik, die im Wesentlichen von Heisenberg und Schrödinger formuliert wurde.

Historische Entwicklung aus Zeitgründen nicht Gegenstand der Vorlesung.

Die Quantenmechanik führte zu einer tiefgreifenden **Revolution des physikalischen Weltbildes** mit wichtigen naturphilosophischen Konsequenzen.

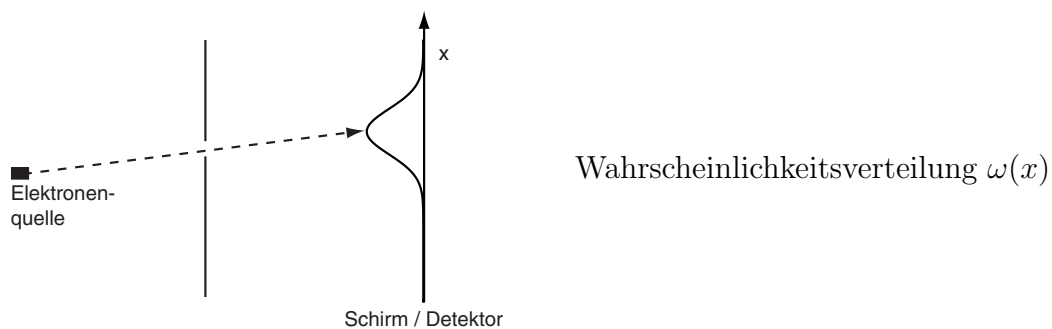
(→ Determinismus)

# 2 Grundlagen der Quantenmechanik

## 2.1 Postulate

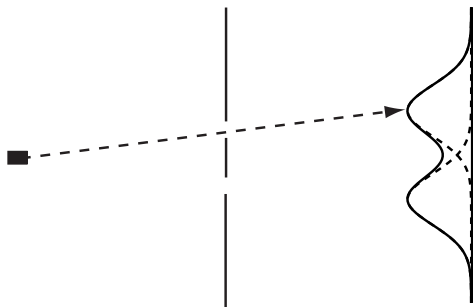
Motivation der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik anhand des **Doppelspalt-experiments**.

Streuung eines Materiestrahls aus Elektronen am **einfachen Spalt**



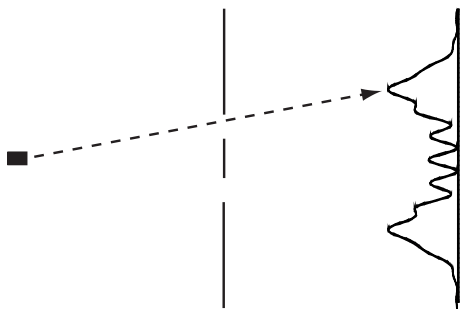
Die Messung ergibt die Wahrscheinlichkeit  $w(x)$ , ein Elektron am Ort  $x$  zu finden. Das Auftreten einer Wahrscheinlichkeitsverteilung wäre auch im Rahmen eines klassischen Bildes zu verstehen, wenn die Anfangsbedingungen (Ort und Geschwindigkeit) nicht genau spezifiziert sind.

Vorgriff: Während diese Meßunsicherheit in der klassischen Mechanik beliebig klein gemacht werden kann, ist dies bei Quantenobjekten wie z.B. Elektronen nicht der Fall.

Gedankenexperiment: klassische Elektronen werden am Doppelspalt gestreut

Wahrscheinlichkeitsverteilung  
 $w(x) = \frac{1}{2} (w_1(x) + w_2(x))$ .

Die Wahrscheinlichkeiten addieren sich!

Experiment: Elektronen am Doppelspalt

nichtadditive  
 Wahrscheinlichkeitsverteilung  
 → Interferenz

**Interferenzmuster** sind aus der Theorie der **Wellen** bekannt.

Die **Intensität** einer Welle wird durch das **Betragsquadrat einer Wellenfunktion** bestimmt:

$$I(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^*(x) \cdot \psi(x)$$

$\uparrow$   
 Wellen-  
 funktion

Doppelspaltexperiment: Jeder Spalt ist die Quelle einer Partialwelle:

$$\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$$

Intensität:

$$\begin{aligned} I(x) &= |\psi(x)|^2 = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2 \\ &= |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + \underbrace{\psi_1^*(x)\psi_2(x) + \psi_2^*(x)\psi_1(x)}_{\text{Interferenzterm}} \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ &\quad I_1(x) \qquad \quad I_2(x) \end{aligned}$$

Die Gesamtintensität ergibt sich nicht aus der Summe der Teilintensitäten, da ein zusätzlicher Interferenzterm auftritt.

**Übertragung auf Quantenteilchen** (Elektronen):

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron am Ort  $x$  zu finden, wird durch das Betragsquadrat einer Wellenfunktion gegeben:

$$w(x) \sim |\psi(x)|^2$$

Die Wellenfunktion ergibt sich durch die Linearkombination einzelner Beiträge:

$$\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$$

⇒ **Superpositionsprinzip.**

→ Wellenfunktionen sind Elemente eines Vektorraumes. (→ Übungen)



**1. Postulat**

*Der Zustand eines quantenmechanischen Systems ist durch die Wellenfunktion (oder Zustandsfunktion)  $\psi$  beschrieben. Die Zustände bzw. Wellenfunktionen eines Systems sind Elemente eines Vektorraumes.*

$\Rightarrow$  Sind  $\psi_1(x)$  und  $\psi_2(x)$  mögliche Systemzustände, so ist auch die Linearkombination  $c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$  ein möglicher Systemzustand.

Teilchen im dreidimensionalen Raum unter Berücksichtigung seiner (zeitlichen) Bewegung:  $\psi(x, y, z, t)$  charakterisiert den Zustand des Teilchens vollständig.

Bisheriges Ergebnis des Doppelspaltexperiments:

Man findet das Elektron am Ort  $x$  einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $|\psi(x)|^2$

Das Elektron muß irgendwo sein

$\rightarrow$  Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist 1.

$\rightarrow$  Normierungsbedingung:

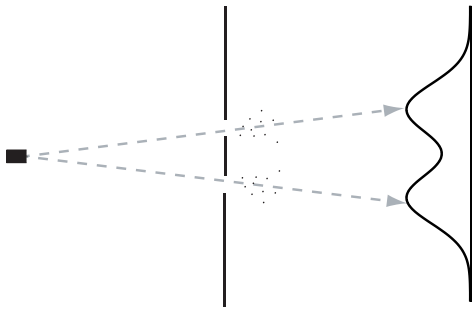
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Betrachtet man eine normierte Wellenfunktion, so ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Intervall  $[x_a, x_e]$  zu finden, gleich

$$w_{[x_a, x_e]} = \int_{x_a}^{x_e} |\psi(x)|^2 dx$$

**Verändertes Doppelspaltexperiment:**

Wir messen gleichzeitig auch, durch welchen der beiden Spalte das Elektron fliegt. Mögliche Realisierung: Streuung von Photonen oder Stöße mit anderen Teilchen ( $\rightarrow$  Nebelkammer).



Das Interferenzmuster verschwindet  
 $w(x) = \frac{1}{2} (w_1(x) + w_2(x))$

$\Rightarrow$  Bei quantenmechanischen Systemen verändert eine Messung den Zustand des Systems.

$$w(x) \sim |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 \neq |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2$$

**Deutung:**

Bei einer Messung, die festlegt, daß das Elektron durch den Spalt 1 geht, verändert sich der Systemzustand.

Vor der Messung:  $\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$

Nach der Messung mit dem Ergebnis, daß das Elektron den Spalt 1 ging:  $\psi(x) = \psi_1(x)$

$\Rightarrow w(x) = w_1(x)$  ergibt sich für die korrelierte Messung des Interferenzmusters

Analog:  $w(x) = w_2(x)$ , falls das Elektron durch Spalt 2 geht.

50% Wahrscheinlichkeit für Spalt 1 oder Spalt 2  $\Rightarrow w(x) = \frac{1}{2} (w_1(x) + w_2(x))$ .

Analog läßt sich auch die Messung des Interferenzmusters deuten:

Wenn wir messen, daß das Elektron am Orte  $x$  des Detektors gefunden wurde, dann geht das Elektron vom ursprünglichen Systemzustand  $\psi(x)$  in den Ortszustand  $x$  über. Das Betragsquadrat  $|\psi(x)|^2$  gibt die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang.

Dieses Verständnis des Meßprozesses läßt sich durch die von Dirac eingeführte symbolische *Bra-ket*-Schreibweise ausdrücken:

Das  $|\psi\rangle$  bezeichnet einen Systemzustand, der der Wellenfunktion  $\psi(x)$  entspricht. Mathematisch gesehen ist  $|\psi\rangle$  ein Vektor.

$\langle\varphi|\psi\rangle$  ist dann das Skalarprodukt zweier Vektoren.

Im Wellenfunktionsbild entspricht  $\langle\varphi|\psi\rangle$  dem Integral  $\int \varphi(x)^* \psi(x) dx$ .

(Übung: dieses Integral ist mathematisch gesehen ein Skalarprodukt für den Vektorraum der normierbaren Funktionen)

$|\langle\varphi|\psi\rangle|^2$  gibt die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $|\psi\rangle$  in den Zustand  $|\varphi\rangle$  bei einer Messung.

Nebenbemerkung:

$|\langle x|\psi\rangle|^2$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen im Zustand  $\psi$  am Ort  $x$  gemessen werden kann, also in den Ortszustand  $x$  übergeht.

$\Rightarrow$  die Dirac-Amplitude  $\langle x|\psi\rangle$  entspricht der Wellenfunktion  $\psi(x)$ .

## 2. Postulat

*Bei einer Messung geht ein System von seinem Ausgangszustand  $\psi$  in einen der vom Meßgerät vorgegebenen Endzustände  $\varphi_n$  über und der entsprechende Meßwert wird detektiert. Die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Messergebnisses ist*

$$w_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 ,$$

*wobei  $\langle\varphi_n|\psi\rangle$  das Skalarprodukt der Zustandsvektoren  $\varphi_n$  und  $\psi$  symbolisiert.*

## 2.2 Korrespondenz mit klassischen Größen

Das 2. Postulat charakterisiert den prinzipiellen Ablauf einer Messung. Die **Bedeutung einer Meßgröße** kann aber nur durch **Analogien mit klassisch-mechanischen Größen** verstanden werden.

Zur Nutzung solcher Analogien müssen wir den Begriff des **linearen Operators** einführen. Ein linearer Operator transformiert eine beliebige, im Definitionsbereich des Operators liegende Zustandsfunktion in eine neue Zustandsfunktion.

$$\begin{array}{ccccc} \hat{A} & \psi(x) & = & \tilde{\psi}(x) & \\ \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \\ \text{Operator} & \text{Zustand} & & \text{Zustand} & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{Linearität:} \quad \hat{A}(\psi_1(x) + \psi_2(x)) &= (\hat{A}\psi_1(x)) + (\hat{A}\psi_2(x)) \\ \hat{A}(c \cdot \psi(x)) &= c \cdot (\hat{A}\psi(x)) \end{aligned}$$

So definierte lineare Operatoren lassen sich als Matrizen verstehen. Schreibt man die Wellenfunktionen  $\psi(x)$  und  $\tilde{\psi}(x)$  in einer Komponentendarstellung bezüglich der Basis  $\{\psi_1(x), \psi_2(x), \dots\}$  ( $\rightarrow$  Vektoreigenschaft)

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n, \quad \tilde{\psi}(x) = \sum_n \tilde{c}_n \psi_n$$

so ergibt sich die folgende Entsprechung:

$$\hat{A} \cdot \psi(x) = \tilde{\psi}(x)$$

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \\ \tilde{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$  lineare Operatoren und Matrizen haben identische Eigenschaften

historisch: Heisenberg (Matrizenmechanik), Schrödinger (Wellenmechanik)

**Eigenschaften linearer Operatoren**

Definition der **Summe**:

$$\left(\hat{A} + \hat{B}\right) \psi := \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$$

Die Summe zweier Operatoren  $\hat{A} + \hat{B}$  ist definiert als der Operator, der wirkt als ob  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  auf die Funktion wirken und dann die beiden Ergebnisfunktionen addiert werden.

Sind die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  linear, so ist auch der Operator  $\left(\hat{A} + \hat{B}\right)$  linear:

$$\begin{aligned} \left(\hat{A} + \hat{B}\right) (\psi_1 + \psi_2) &= \hat{A}(\psi_1 + \psi_2) + \hat{B}(\psi_1 + \psi_2) \\ &= \left(\hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2\right) + \left(\hat{B}\psi_1 + \hat{B}\psi_2\right) \\ &= \left(\hat{A}\psi_1 + \hat{B}\psi_1\right) + \left(\hat{A}\psi_2 + \hat{B}\psi_2\right) \\ &= \left(\hat{A} + \hat{B}\right) \psi_1 + \left(\hat{A} + \hat{B}\right) \psi_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\hat{A} + \hat{B}\right) (c \cdot \psi) &= \hat{A}(c \cdot \psi) + \hat{B}(c \cdot \psi) \\ &= c \cdot \left(\hat{A}\psi\right) + c \cdot \left(\hat{B}\psi\right) \\ &= c \cdot \left(\hat{A}\psi + \hat{B}\psi\right) \\ &= c \cdot \left[\left(\hat{A} + \hat{B}\right) \psi\right] \end{aligned}$$

→ Linearitätseigenschaft bewiesen.

Definition des **Produkts**:

$$\left(\hat{A} \cdot \hat{B}\right) \psi = \hat{A} \cdot \left(\hat{B}\psi\right)$$

Das Produkt zweier Operatoren  $\hat{A} \cdot \hat{B}$  ist definiert als der Operator, der sich durch die Hintereinanderausführung der beiden Operatoren  $\hat{B}$  und  $\hat{A}$  ergibt.

Sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  lineare Operatoren, so ist auch  $(\hat{A} \cdot \hat{B})$  ein linearer Operator:

$$\begin{aligned} (\hat{A} \cdot \hat{B})(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{A} [\hat{B}(\psi_1 + \psi_2)] \\ &= \hat{A}(\hat{B}\psi_1 + \hat{B}\psi_2) \\ &= \hat{A}(\hat{B}\psi_1) + \hat{A}(\hat{B}\psi_2) \\ &= (\hat{A}\hat{B})\psi_1 + (\hat{A}\hat{B})\psi_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{A} \cdot \hat{B})(c \cdot \psi) &= \hat{A}(\hat{B}(c\psi)) \\ &= \hat{A}(c(\hat{B}\psi)) \\ &= c \cdot \hat{A}(\hat{B}\psi) = c \cdot (\hat{A} \cdot \hat{B})\psi \end{aligned}$$

→ Linearitätseigenschaft bewiesen.

Das Produkt zweier Operatoren ist im Allgemeinen nicht kommutativ:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

→ Vergleiche Matrizen!

### Potenzen von Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{A}^2 &:= \hat{A} \cdot \hat{A} \\ \hat{A}^3 &:= \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{A} \end{aligned}$$

### Funktionen von Operatoren → Reihenentwicklung

$$f(\hat{A}) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{A}^n$$

(innerhalb des Konvergenzradius der Taylorreihe)

**Beispiele linearer Operatoren:**Multiplikation mit  $x$ 

$$\tilde{\psi}(x) = \hat{x}\psi(x) = x \cdot \psi(x)$$

Differentiation nach  $x$ 

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{d}{dx}\psi(x) = \psi'(x)$$

Beispiel für Nichtkommutativität

$$\frac{d}{dx}(x \cdot \psi(x)) = \psi(x) + x \cdot \frac{d\psi(x)}{dx} \neq x \cdot \frac{d}{dx}\psi(x)$$

Ebenso wie Matrizen können Operatoren durch ihre *Eigenwerte* und *Eigenzustände* (*Eigenfunktionen*) charakterisiert werden.

$\psi_n$  ist ein Eigenzustand zum linearen Operator  $\hat{A}$  mit dem Eigenwert  $a_n$ , wenn gilt:

$$\hat{A}\psi_n(x) = a_n\psi_n(x)$$

**3. Postulat**

Jeder meßbaren Größe (Observablen)  $A$  ist ein Operator  $\hat{A}$  zugeordnet. Die Eigenzustände dieses Operators sind die möglichen Systemzustände nach der Messung und die Eigenwerte sind die entsprechenden Meßwerte. Man erhält eine Definition von  $\hat{A}$ , in dem man im klassischen Ausdruck  $A(x, p)$  die Ersetzung

$$p \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad x \rightarrow \hat{x} = x$$

durchführt, wobei  $p$  der Impuls zur Koordinate  $x$  ist.

$\hbar$  ist eine universelle Naturkonstante

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$ : Planck'sche Wirkungsquantum

$$h = 6.62517 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4.1354 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$$

( $e$ : Elektronenladung)

Nebenbemerkung: Bei komplexeren Ausdrücken  $A(\hat{x}, \hat{p})$  können aufgrund der Ordnung der Operatoren  $\hat{x}$ ,  $\hat{p}$  unterschiedliche Operatoren für identisches klassisches  $A(x, p)$  möglich sein  $\rightarrow$  **Ordnungsproblem**.

Dieses Problem werden wir vermeiden, in dem wir solche Ausdrücke nicht verwenden.

### Wichtige Operatoren:

**Ortsoperator:**  $\hat{x} = x$

$$\tilde{\psi}(x) = \hat{x}\psi(x) = x \cdot \psi(x) \text{ Multiplikation mit dem Koordinatenwert}$$

**Impulsoperator:**  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$

$$\tilde{\psi}(x) = \hat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \psi'(x)$$

**kinetischer Energie-Operator:**

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2m} p^2 \Rightarrow \\ \hat{T} &= \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \end{aligned}$$

$$\tilde{\psi}(x) = \hat{T}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x)$$



**Energie-Operator: (Hamilton-Operator  $\Rightarrow$  klass. Mechanik)**

$$H = T + \underbrace{V(x)}_{\substack{\text{potentielle} \\ \text{Energie}}} \Rightarrow$$

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

$$\tilde{\psi}(x) = \hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x) \cdot \psi(x)$$

Analog zur klassischen Mechanik bestimmt der Hamilton-Operator die zeitliche Entwicklung des Systems.

#### 4. Postulat

*Die Zeitentwicklung der Zustandsfunktion ist durch die Differentialgleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi \quad (\text{zeitabhängige Schrödingergleichung})$$

*bestimmt. Dabei ist  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator (Energie-Operator) des Systems.*

## 2.3 Die Bewegung eines freien Teilchens

Eine (eindimensionale) Welle kann z.B. durch eine Wellenfunktion

$$\psi(x, t) = \cos \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

beschrieben werden. Dabei ist

$\lambda$ : Wellenlänge

$\nu$ : Frequenz .

Diese Funktion ist in Raum und Zeit periodisch:

$$\psi(x + \lambda, t) = \psi(x, t)$$

→ Wellenlänge  $\lambda$  gibt räumliche Periodizität

$$\psi\left(x, t + \frac{1}{\nu}\right) = \psi(x, t)$$

→ Periodendauer  $T = \frac{1}{\nu}$  gibt zeitliche Periodizität

An Stelle der Kosinus-Welle kann man auch die ebene Welle

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{i[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)]} \\ &= \cos \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] + i \sin \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \end{aligned}$$

betrachten.

Zur Vereinfachung führt man ein

$$\text{Wellenzahl: } k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ ,}$$

$$\text{Kreisfrequenz: } \omega = 2\pi\nu \text{ .}$$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

Wir werden nun zeigen, daß diese ebenen Wellen Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen (kein Potential:  $V(x) = 0$ ) sind.

⇒ Teilchen bewegen sich wie Wellen!

Hamilton-Operator für ein freies Teilchen im Eindimensionalen:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \underbrace{V(x)}_{=0} \\ \Rightarrow \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= \hat{H} \psi(x, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)\end{aligned}$$

Einsetzen der Wellenfunktion für die ebene Welle in die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx - \omega t)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(kx - \omega t)} \\ \frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx - \omega t)} &= (-i\omega) e^{i(kx - \omega t)} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(kx - \omega t)} &= (ik)^2 \cdot e^{i(kx - \omega t)}\end{aligned}$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}i\hbar \cdot (-i\omega \cdot e^{i(kx - \omega t)}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} (ik)^2 e^{i(kx - \omega t)} \\ \Rightarrow \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar \omega \right) e^{i(kx - \omega t)} &= 0\end{aligned}$$

Die Schrödingergleichung wird von ebenen Wellen erfüllt, wenn zwischen der Wellenzahl und der Kreisfrequenz die Beziehung (**Dispersionsrelation**)

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

besteht.

Betrachten wir nun Observable (Meßgrößen), die wir bei den Experimenten mit freien Teilchen (z.B. Elektronenstrahl) messen können.

### 1. Energie

Der Operator, der eine Energiemessung charakterisiert, ist der Energie- oder Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Anwendung des Hamiltonoperators auf eine ebene Welle ergibt (siehe oben)

$$\hat{H} e^{i(kx-\omega t)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i(kx-\omega t)}$$

Also

$$\hat{H} \psi(x, t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(x, t)$$

$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ist eine Zahl, die durch die Wellenzahl bestimmt wird.

$\psi(x, t)$  ist also eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators mit dem Eigenwert  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

$$\hat{H} \psi(x, t) = E \psi(x, t) \quad , \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

⇒ Mißt man die Energie eines freien Teilchens im Zustand  $\psi(x)$ , so ergibt sich nur ein Meßwert. Dieser ist

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Mit Hilfe der Dispersionsrelation für ebene Wellen ( $\hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ) folgt daraus auch

$$E = \hbar \omega = h \nu$$

⇒ Die Plank'sche Quantisierungsbedingung für die Energie wird von quantenmechanischen freien Teilchen erfüllt. (→ wichtiger Abgleich von Theorie und Experiment)

## 2. Impuls

Der Impulsoperator ist:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

Anwendung des Impulsoperators auf ebene Wellen ergibt

$$\hat{p} e^{i(kx-\omega t)} = \frac{\hbar}{i} \cdot ik \cdot e^{i(kx-\omega t)}$$

Also

$$\hat{p} \psi(x, t) = \hbar k \psi(x, t)$$

⇒ Ebene Wellen sind Eigenzustände des Impulsoperators mit Eigenwerten  $\hbar k$ .

Die Impulsmessung an ebenen Wellen liefert nur einen Meßwert, dieser ist

$$p = \hbar k = h \cdot \frac{1}{\lambda}$$

⇒ Dies ist die *de-Broglie*-Beziehung zwischen Wellenlänge und Impuls freier quantenmechanischer Teilchen, die experimentell gefunden wurde. (Ein weiterer Abgleich zwischen Theorie und Experiment.)

### 3. Ort

Der Ortsoperator ist

$$\hat{x} = x$$

Die Anwendung des Ortsoperators auf ebene Wellen ergibt

$$\hat{x} \psi(x, t) = x \cdot \psi(x, t)$$

$x$  ist keine Zahl

→  $\psi(x, t)$  ist keine Eigenfunktion des Ortsoperators.

→ Die Ortsmessung ergibt kein eindeutiges Ergebnis, sondern eine Verteilung verschiedener Meßwerte.

$|\psi(x)|^2 = \text{const.}$ , d.h. alle Orte sind gleichwahrscheinlich.

Anmerkung: Die Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten ebener Wellenzustände in andere Zustände ist formal problematisch, da ebene Wellen nicht mittels der Bedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \psi(x) = 1$$

normiert werden können. Die Behandlung dieses Problems würde aber den Rahmen dieser Vorlesung sprengen.

## 2.4 Das Eigenwertproblem

Entsprechend dem 3. Postulat werden die möglichen Meßwerte einer Observablen  $A$  durch die Eigenwerte des zugehörigen Operators  $\hat{A}$  gegeben. Daher wollen wir uns jetzt näher mit dem Eigenwertproblem

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

und den Eigenschaften der Eigenzustände  $\psi_n$  und der Eigenwerte  $a_n$  befassen.

Das analoge Problem für Matrizen

$$\underline{\mathbf{A}} \cdot \underline{\psi}_n = a_n \underline{\psi}_n$$

wurde schon in der Mathematikvorlesung behandelt. Die dortigen Erkenntnisse lassen sich unmittelbar auch auf die linearen Operatoren anwenden. Hier wird daher nur eine begrenzte Wiederholung gegeben!

Wiederholung: Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \psi | \varphi \rangle^* \\ \left( \int dx \varphi(x)^* \psi(x) \right) &= \int dx (\psi^*(x))^* \varphi(x)^* = \left( \int dx \psi(x)^* \varphi(x) \right)^* \\ \langle \varphi | \alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2 \rangle &= \alpha_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \alpha_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle \\ \langle \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 | \psi \rangle &= \alpha_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \alpha_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle \\ \langle \psi | \psi \rangle &\in \mathbb{R} \quad , \quad \langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

Die Anwendung eines Operators  $\hat{A}$  auf einen Zustand  $\psi$  bzw.  $\varphi$  und Skalarproduktbildung ergibt:

$$\tilde{\psi} = \hat{A}\psi$$

$$\langle \varphi | \tilde{\psi} \rangle = \langle \varphi | \hat{A}\psi \rangle = \int dx \varphi(x)^* (\hat{A}\psi(x))$$

oder:

$$\tilde{\varphi} = \hat{A}\varphi$$

$$\langle \tilde{\varphi} | \psi \rangle = \langle \hat{A}\varphi | \psi \rangle = \int dx (\hat{A}\varphi(x))^* \psi(x)$$

Im Allgemeinen ist

$$\langle \hat{A}\varphi | \psi \rangle \neq \langle \varphi | \hat{A}\psi \rangle$$

Für eine spezielle Klasse von Operatoren, die in der Quantenmechanik wichtig sind, findet man eine andere Eigenschaft.

### Definition

Ein Operator  $\hat{A}$  mit der Eigenschaft, daß für beliebige Vektoren  $\varphi$  und  $\psi$  die Beziehung

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

gilt, heißt hermitesch.

Die Operatoren, die den Observablen in der Quantenmechanik zugeordnet sind, sind hermitesch.

**Ortsoperator:**  $\hat{x} = x$

$$\begin{aligned} \int dx (\hat{x} \varphi(x))^* \psi(x) &= \int dx (x \cdot \varphi(x))^* \psi(x) && \text{wobei (x reell)} \\ &= \int dx \varphi(x)^* (x \cdot \psi(x)) \\ &= \int dx \varphi(x)^* (\hat{x} \cdot \psi(x)) \end{aligned}$$



**Impulsoperator:**  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx (\hat{p} \varphi(x))^* \psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d\varphi(x)}{dx} \right)^* \psi(x) \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi'(x)^* \psi(x) \end{aligned}$$

partielle Integration:

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar}{i} \underbrace{[\varphi(x)^* \psi(x)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} \\ &\quad - \left( -\frac{\hbar}{i} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)^* \psi'(x) dx \end{aligned}$$

( $\varphi(x)$ ,  $\psi(x)$  verschwinden im Unendlichen,  
wenn sie normierbar sind)

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{\hbar}{i} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)^* \frac{d\psi(x)}{dx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)^* (\hat{p} \psi(x)) dx \end{aligned}$$

Weiter läßt sich leicht zeigen, daß ( $\rightarrow$  selber rechnen)

- wenn  $\hat{A}$  ein hermitescher Operator ist, dann ist auch das Produkt  $\alpha \cdot \hat{A}$ , mit  $\alpha \in \mathbb{R}$ , ein hermitescher Operator.
- wenn  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  hermitesch, dann ist auch  $\hat{A} + \hat{B}$  hermitesch.
- wenn  $\hat{A}$  hermitesch, dann ist auch  $\hat{A}^n$ , mit  $n \in \mathbb{N}$ , hermitesch.

Aber das Produkt  $\hat{A} \cdot \hat{B}$  zweier hermitescher Operatoren ist nicht notwendigerweise hermitesch.

Beispiel:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \hat{p} \varphi | \psi \rangle &= \langle \hat{p} \varphi | \hat{x} \psi \rangle \\ &= \langle \varphi | \hat{p} \hat{x} \psi \rangle \end{aligned}$$

Da  $\hat{x} \hat{p} \neq \hat{p} \hat{x}$  (siehe vorne), ist  $\hat{x} \hat{p}$  nicht hermitesch. Nur das symmetrisierte Produkt  $\frac{1}{2} (\hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A})$  ist hermitesch.

**Satz:** Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell.

Physikalische Bedeutung: Messwerte sind reell.

**Beweis:**  $\psi_n$  Eigenfunktion von Operator  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a_n$ :

$$\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n$$

$$\langle \hat{A} \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} \psi_n \rangle \quad \hat{A} \text{ hermitesch}$$

$$\langle a_n \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | a_n \psi_n \rangle$$

$$a_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle = a_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle$$

$$a_n^* = a_n \quad \text{qed.}$$

Zwei Vektoren  $\varphi$  und  $\psi$  heißen orthogonal, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = 0$$

**Satz:** Die Eigenzustände hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Physikalische Bedeutung: Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Zuständen, die eindeutigen und verschiedenen Meßergebnissen entsprechen, ist Null.

**Beweis:**  $\hat{A} \psi_1 = a_1 \psi_1, \quad \hat{A} \psi_2 = a_2 \psi_2, \quad a_1 \neq a_2$

$$\langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle \quad (\hat{A} \text{ hermitesch})$$

$$\langle a_1 \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | a_2 \psi_2 \rangle$$

$$a_1 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = a_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (a_1, a_2 \text{ reell})$$

$$(a_1 - a_2) \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 \quad (a_1 - a_2 \neq 0)$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 \quad \text{qed.}$$

**Satz:** Hermitesche Operatoren sind diagonalisierbar, d.h., jeder beliebige Vektor  $\varphi$  kann als Linearkombination von Eigenvektoren  $\psi_n$  eines hermiteschen Operators dargestellt werden:

$$\varphi = \sum_n c_n \psi_n .$$

**Beweis:** Zu aufwendig.

**Folgerung:** Es läßt sich immer eine Basis des Vektorraumes finden, deren Basisvektoren Eigenvektoren eines vorgegebenen hermiteschen Operators sind.

Physikalische Bedeutung: Existenz eines Meßergebnisses.

Sind mehrere Vektoren  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$  Eigenvektoren zu einem Eigenwert  $a$

$$\hat{A} \psi_i = a \psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) ,$$

dann ist auch jede Linearkombination

$$\varphi = \sum_{n=1}^N \lambda_n \psi_n$$

ein Eigenzustand zum gleichen Eigenwert:

$$\hat{A} \varphi = a \varphi$$

Daher läßt sich eine orthonormale Basis  $\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \dots, \tilde{\psi}_N$  konstruieren, die den Raum aller Eigenvektoren zu diesem Eigenwert aufspannt.

Für hermitesche Operatoren sind zudem alle Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal.

Daher läßt sich immer (mindestens) eine vollständige orthonormale Basis  $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$  konstruieren, deren Basisvektoren  $\psi_n$  Eigenvektoren eines gegebenen hermiteschen Operators  $\hat{A}$  sind:  $\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n$ .

Jeder beliebige Vektor  $\varphi$  kann in dieser Basis dargestellt werden:

$$\varphi = \sum_n c_n \psi_n$$

Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $c_n$ :

Skalarprodukt mit  $\psi_m \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \langle \psi_m | \varphi \rangle &= \left\langle \psi_m \left| \sum_n c_n \psi_n \right. \right\rangle \\ &= \sum_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle \end{aligned}$$

Kronecker-Delta: 
$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 1 & \text{für } n = m \end{cases}$$

Orthogonalität und Normierung  $\Rightarrow$

$$\langle \psi_m | \varphi \rangle = \sum_n c_n \delta_{nm} = c_m$$

Also:

$$\varphi = \sum_n \psi_n \langle \psi_n | \varphi \rangle$$

Schreibt man die Vektoren als Kets in der Dirac'schen Notation

$$|\varphi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \varphi \rangle$$

so läßt sich symbolisch schreiben:

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = 1$$

Diese Operation kann man als „Zwischenschieben“ einer vollständigen orthonormalen Basis deuten.

Die Anwendung des Operators  $\hat{A}$  auf  $\varphi$  ergibt:

$$\begin{aligned}\hat{A} \varphi &= \hat{A} \left( \sum_n \psi_n \langle \psi_n | \varphi \rangle \right) \\ &= \sum_n \left( \hat{A} \psi_n \right) \langle \psi_n | \varphi \rangle \\ &= \sum_n a_n \psi_n \langle \psi_n | \varphi \rangle\end{aligned}$$

In der Braket-Notation:

$$\begin{aligned}\hat{A} |\varphi\rangle &= \sum_n |\psi_n\rangle a_n \langle \psi_n | \varphi \rangle \\ \hat{A} &= \sum_n |\psi_n\rangle a_n \langle \psi_n|\end{aligned}$$

„Eigendarstellung“ von  $\hat{A}$ .

Für einen normierten Vektor  $\varphi$  gilt:

$$\begin{aligned}1 &= \langle \varphi | \varphi \rangle = \left\langle \varphi \left| \sum_n \psi_n \cdot \langle \psi_n | \varphi \rangle \right. \right\rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi | \psi_n \rangle \cdot \langle \psi_n | \varphi \rangle \\ &= \sum_n |\langle \psi_n | \varphi \rangle|^2\end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Die Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten aus einem Zustand  $\varphi$  in die Zustände  $\psi_n$ ,  $w_n = |\langle \psi_n | \varphi \rangle|^2$ , ist Eins.

## 2.5 Die Statistik des Meßprozesses

Im Allgemeinen ergibt die Messung einer Observablen  $A$  keinen eindeutigen Meßwert, sondern man erhält die Meßwerte  $a_n$  mit der Wahrscheinlichkeit  $w_n = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2$ , wobei  $\psi$  der Systemzustand und  $\psi_n$  die Eigenzustände von  $\hat{A}$  zu den Eigenwerten  $a_n$  sind ( $\psi$  und  $\psi_n$  normiert).

### Statistische Beschreibung

Erwartungswert oder Mittelwert von  $A$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &:= \sum_n a_n w_n \\ &= \sum_n a_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle a_n \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \end{aligned}$$

andere Schreibweise:  $\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ .

Schwankungen der Meßwerte um den Mittelwert:

$$\begin{aligned} \Delta A &= \sqrt{\sum_n w_n (a_n - \langle \hat{A} \rangle)^2} \\ &= \sqrt{\sum_n w_n (a_n^2 - 2a_n \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2)} \\ &= \sqrt{\sum_n w_n a_n^2 - 2 \langle \hat{A} \rangle \cdot \sum_n w_n a_n + \langle \hat{A} \rangle^2 \sum_n w_n} \\ &= \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - 2 \langle \hat{A} \rangle \cdot \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \end{aligned}$$

(speziell: wenn  $\psi$  ein Eigenzustand zu  $\hat{A}$  ist, dann  $\Delta A = 0$ .)

Bisher haben wir nur Messungen einer einzelnen Observablen betrachtet. Will man nun gleichzeitig zwei verschiedene Observable  $A$  und  $B$  messen, so ergibt sich eine grundsätzliche Limitierung, die durch die **Unschärferelation** gegeben ist. Die Unschärferelation folgt unmittelbar aus den Postulaten.

Die Herleitung wird hier aus Zeitgründen nicht gegeben, sie findet sich im Anhang dieses Kapitels.

**Unschärferelation:** Es gilt

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

Dabei ist  $[\hat{A}, \hat{B}]$  der Kommutator von  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ :

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

Wichtig ist insbesondere die **Heisenbergsche Unschärferelation** zwischen Ort und Impuls.

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{x}] \psi &= (\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) \psi \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi - x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi \\ &= \frac{\hbar}{i} \psi + \frac{\hbar}{i} x \frac{d}{dx} \psi - x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi \\ &= \frac{\hbar}{i} \psi \\ \Rightarrow [\hat{p}, \hat{x}] &= \frac{\hbar}{i} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Die Heisenbergsche Unschärferelation hat eine zentrale Rolle bei der Entwicklung der Quantenmechanik gespielt.

Da Ort und Impuls nicht gleichzeitig genau bestimmt werden können, können auch die Anfangsbedingungen  $x(0)$  und  $\dot{x}(0)$  für klassische Trajektorien prinzipiell nicht genau bestimmt werden!

Zwei Meßgrößen  $A$  und  $B$  können also nur dann gleichzeitig genau bestimmt werden, wenn der Kommutator  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

In der linearen Algebra spiegelt sich das Ergebnis in folgendem Satz wieder:

**Satz:** Zwei hermitesche Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  können dann und nur dann gleichzeitig diagonalisiert werden, wenn  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

Interessant ist die zeitliche Entwicklung der Meßgrößen. Für Erwartungswerte gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \int dx \psi(x, t)^* \hat{A} \psi(x, t) \\ &= \int dx \left[ \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \hat{A} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \hat{A} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] \end{aligned}$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \hbar i \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= \hat{H} \psi(x, t) \\ \Rightarrow \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi(x, t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi(x, t) \\ \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi^*(x, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \int dx \left[ \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \psi(x, t))^* (\hat{A} \psi(x, t)) - \frac{i}{\hbar} \psi^*(x, t) \hat{A} (\hat{H} \psi(x, t)) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \left( \langle \hat{H} \psi(x, t) | \hat{A} \psi(x, t) \rangle - \langle \psi(x, t) | \hat{A} \hat{H} \psi(x, t) \rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left( \langle \psi(x, t) | \hat{H} \hat{A} | \psi(x, t) \rangle - \langle \psi(x, t) | \hat{A} \hat{H} | \psi(x, t) \rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(x, t) | (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) | \psi(x, t) \rangle \\ \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \end{aligned}$$



Es gilt nun (selber nachrechnen):

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}] &= \frac{\hbar}{i} \frac{\hat{p}}{m} \\ [\hat{H}, \hat{p}] &= i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle p \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \end{aligned}$$

Die Erwartungswerte befolgen die klassischen Bewegungsgleichungen:

**Ehrenfest-Theorem.**

→ Übergang zur klassischen Mechanik wird hier durchsichtig.

## Anhang: Herleitung der Unschärferelation

Betrachte: Zustand  $\psi$ , hermitesche Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$

Man führt zuerst folgende Größen ein:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{A}} &= \hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \hat{A} - \langle A \rangle \\ \hat{\hat{B}} &= \hat{B} - \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle = \hat{B} - \langle B \rangle \\ \langle \hat{\hat{A}}^2 \rangle &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \psi \rangle = \Delta A^2 \\ \langle \hat{\hat{B}}^2 \rangle &= \langle \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 | \psi \rangle = \Delta B^2 \end{aligned}$$

Dann gilt aufgrund der Skalarprodukteigenschaft:

$$\langle (\hat{\hat{A}} + i\lambda\hat{\hat{B}}) \psi | (\hat{\hat{A}} + i\lambda\hat{\hat{B}}) \psi \rangle \geq 0 \quad \text{für jedes reelle } \lambda$$

$$\begin{aligned}
& \langle (\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi | (\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi \rangle \\
&= \langle \hat{A}\psi | \hat{A}\psi \rangle + \langle \hat{A}\psi | i\lambda\hat{B}\psi \rangle + \langle i\lambda\hat{B}\psi | \hat{A}\psi \rangle + \langle i\lambda\hat{B}\psi | i\lambda\hat{B}\psi \rangle \\
&= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle + i\lambda \langle \hat{A}\psi | \hat{B}\psi \rangle + (-i\lambda) \langle \hat{B}\psi | \hat{A}\psi \rangle + (-i\lambda)(i\lambda) \langle \psi | \hat{B}^2 | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle + \lambda^2 \langle \psi | \hat{B}^2 | \psi \rangle + i\lambda \langle \psi | \hat{A}\hat{B} | \psi \rangle - i\lambda \langle \psi | \hat{B}\hat{A} | \psi \rangle \\
&= \Delta A^2 + \lambda^2 \Delta B^2 + i\lambda \langle \psi | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | \psi \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} &= (\hat{A} - \langle A \rangle) (\hat{B} - \langle B \rangle) - (\hat{B} - \langle B \rangle) (\hat{A} - \langle A \rangle) \\
&= \hat{A}\hat{B} - \cancel{\hat{A}\langle B \rangle} - \cancel{\langle A \rangle \hat{B}} + \cancel{\langle A \rangle \langle B \rangle} - \hat{B}\hat{A} + \cancel{\hat{B}\langle A \rangle} + \cancel{\langle B \rangle \hat{A}} - \cancel{\langle B \rangle \langle A \rangle} \\
&= \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}
\end{aligned}$$

Also:

$$\Delta A^2 + \lambda^2 \Delta B^2 + i\lambda \langle \psi | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | \psi \rangle \geq 0$$

Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn das  $\lambda$ -Polynom der linken Seite keine zwei Nullstellen hat. Die resultierende Diskriminante darf also nicht positiv sein:

$$|i \langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle|^2 - 4\Delta B^2 \Delta A^2 \leq 0$$

Somit:

$$\begin{aligned}
4\Delta B^2 \Delta A^2 &\geq |i \langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle|^2 \\
\Delta B^2 \Delta A^2 &\geq \frac{1}{4} |\langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle|^2 \\
\Delta B \Delta A &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|
\end{aligned}$$

## 2.6 Zeitliche Entwicklung

Die zeitliche Entwicklung eines Quantensystems wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(t)$$

Wird das System zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  durch die Wellenfunktion  $\psi(0)$  beschrieben, so folgt aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung der Systemzustand zu jedem anderen Zeitpunkt.

Jede Wellenfunktion lässt sich als eine Linearkombination der Energieeigenfunktionen  $\psi_n$  mit

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

schreiben. Ist die Wellenfunktion zeitabhängig, variieren dabei die Entwicklungskoeffizienten:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n$$

Setzen wir  $\psi(t)$  in dieser Form in die zeitabhängige Schrödingergleichung ein, erhalten wir eine Differentialgleichung für die  $c_n$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_n c_n(t) \psi_n \right) &= \hat{H} \left( \sum_n c_n(t) \psi_n \right) \\ \sum_n i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \psi_n &= \sum_n c_n(t) \hat{H} \psi_n \\ &= \sum_n c_n(t) E_n \psi_n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_n \left( i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} - E_n c_n(t) \right) \psi_n &= 0 \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} - E_n c_n(t) &= 0 \end{aligned}$$

Lösung dieser DGL's:  $c_n(t) = c_n(0) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$

Also:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(0) \cdot e^{-\left(\frac{i}{\hbar} E_n t\right)} \psi_n$$

Eine besonders einfache zeitliche Entwicklung ergibt sich, wenn  $\psi$  eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  ist, also Lösung der sogenannten

### zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Dann gilt entsprechend:

$$\psi(t) = e^{-\left(\frac{i}{\hbar} E \cdot t\right)} \psi(0)$$

Nur die Phase von  $\psi$  ändert sich zeitlich. Man bezeichnet  $\psi$  dann als **stationäre Lösung** der Schrödingergleichung, da die Phase Erwartungswerte nicht beeinflusst:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \int dx \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) \\ &= \int dx \left( e^{-\left(\frac{i}{\hbar} E \cdot t\right)} \right)^* \psi^*(x, 0) \hat{A} \left( e^{-\left(\frac{i}{\hbar} E \cdot t\right)} \right) \psi(x, 0) \\ &= \int dx \psi^*(x, 0) \hat{A} \psi(x, 0) \\ &= \langle A \rangle(0) \end{aligned}$$

# 3 Einfache Modellsysteme

## 3.1 Teilchen im Kasten

Ein Teilchen der Masse  $m$ , das in einem Kasten mit der Länge  $a$  eingeschlossen ist. Im Kasten verschwindet das Potential.

→ 1D-Modell des idealen Gases, Nano-Strukturen (Quanten-Dot).

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > a \end{cases}$$

Randbedingungen: keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Kastens

$$\Rightarrow \psi(0) = \psi(a) = 0$$

Im Kasten erfüllt  $\psi(x)$  die zeitunabhängige Schrödingergleichung.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

Für jedes  $E$  ist dies eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung

→ 2 linear unabhängige Fundamentallösungen

Ansatz:

$$\psi(x) = e^{\alpha x}$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{\alpha x} = E \cdot e^{\alpha x}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 e^{\alpha x} = E \cdot e^{\alpha x}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 = E$$

$$\alpha^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$\alpha = \pm i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

$$\Rightarrow \text{Fundamentallösungen} \quad e^{\pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x}$$

Allgemeine Lösung:

$$\psi(x) = c_1 e^{i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x} + c_2 e^{-i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x}$$

Erfüllung der Randbedingungen:

$$0 = \psi(0) = c_1 + c_2 \tag{I}$$

$$0 = \psi(a) = c_1 e^{i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} + c_2 e^{-i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} \tag{II}$$

Aus (I):  $c_2 = -c_1$

Einsetzen in (II):

$$0 = c_1 e^{i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} - c_1 e^{-i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a}$$

$$0 = c_1 \left( e^{i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} - e^{-i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} \right)$$

$c_1 = 0$  gibt die triviale Lösung  $\psi(x) = 0$ .

Daher muß für eine nichttriviale Lösung die Gleichung

$$e^{i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} - e^{-i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} = 0$$

erfüllt sein. Aufgrund der Randbedingungen ergeben also nur bestimmte  $E$ 's physikalisch relevante Lösungen.

$$\begin{aligned}
& \cancel{\cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a\right)} + i \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a\right) \\
& - \left( \cancel{\cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a\right)} - i \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a\right) \right) = 0 \\
& \Rightarrow \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a\right) = 0
\end{aligned}$$

Diese Gleichung wird nur bei den Energiewerten  $E_n$  mit

$$\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} a = n \cdot \pi \quad , \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

erfüllt.  $n = 0$  gibt nur die triviale Lösung.

Energieeigenwerte:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Quantisierung der Energie aufgrund der Einschränkung des Teilchens auf ein endliches Gebiet.

Eigenfunktionen:

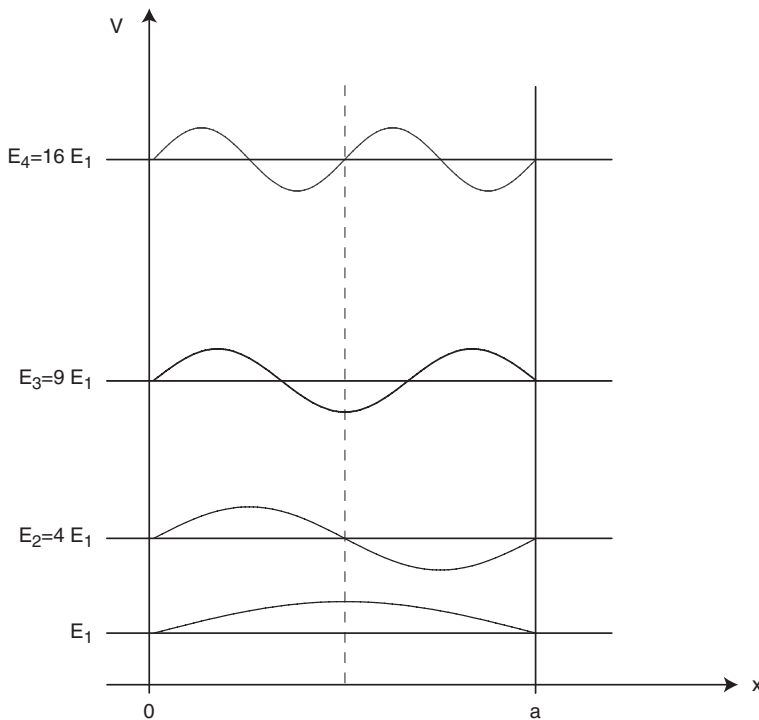
$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= c_1 e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x} - c_1 e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x} \\
\psi_n(x) &= c_1 \left( e^{i\pi n \frac{x}{a}} - e^{-i\pi n \frac{x}{a}} \right) \\
\psi_n(x) &= 2 c_1 \cdot \sin\left(\pi n \frac{x}{a}\right)
\end{aligned}$$

Bestimmung von  $c_1$  durch Normierung:

$$\int_0^a dx |\psi_n(x)|^2 = 1 \Rightarrow 4 c_1^2 \int_0^a dx \sin^2\left(\pi n \frac{x}{a}\right) = 1 \Rightarrow 4 c_1^2 \frac{a}{2} = 1 \Rightarrow c_1 = \sqrt{\frac{1}{2a}}$$

Eigenfunktionen:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\pi n \frac{x}{a}\right)$$



Der niedrigste Zustand ( $n = 1$ ) hat eine nichtverschwindende Energie.

→ Nullpunktsenergie

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation kann der Impuls und damit die kinetische Energie nicht verschwinden, wenn man den räumlichen Bereich einschränkt.

$\psi_n(x)$  hat  $(n-1)$  Nullstellen bzw. **Knoten**. Allgemein hat die  $j$ -te angeregte Wellenfunktion eines quantenmechanischen Systems  $j$  Knoten.

Bei der Betrachtung eines Potentials und der Wellenfunktion erkennt man eine Symmetrie.

Das Potential ist symmetrisch bezüglich der Spiegelung an  $x = \frac{a}{2}$ .

Die Wellenfunktionen mit ungeraden  $n$  sind symmetrisch bezüglich dieser Spiegelung, die mit geraden  $n$  antisymmetrisch.



## 3.2 Symmetrieüberlegungen

Zur Vereinfachung der Symmetrieüberlegung verschieben wir das Potential um  $\frac{a}{2}$ :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ \infty & \text{für } |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

$E_n$  unverändert

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\pi n \frac{x + \frac{a}{2}}{a}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\pi n \left(\frac{x}{a} + \frac{1}{2}\right)\right) \end{aligned}$$

Dann ist das Potential symmetrisch bezüglich der Spiegelung an  $x = 0$ .

Formale Beschreibung der Spiegelung  $\sigma$  mit dem Spiegeloperator  $\hat{D}(\sigma)$ :

$$\hat{D}(\sigma) \psi(x) = \psi(-x)$$

$\hat{D}(\sigma)$  ist ein linearer Operator.

Der Hamiltonoperator für das um  $x = 0$  zentrierte freie Teilchen kommutiert mit  $\hat{D}(\sigma)$ :

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{D}(\sigma)] \psi(x) &= \hat{H} \hat{D}(\sigma) \psi(x) - \hat{D}(\sigma) \hat{H} \psi(x) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi(-x) - \hat{D}(\sigma) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi(x) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(-x) + V(x) \psi(-x)\right) - \hat{D}(\sigma) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x) \psi(x)\right) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(-x) + V(x) \psi(-x)\right) - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(-x) + V(-x) \psi(-x)\right) \\ &= (V(x) - V(-x)) \psi(-x) \\ \Rightarrow [\hat{H}, \hat{D}(\sigma)] &= 0 \quad , \quad \text{da } V(x) = V(-x) \end{aligned}$$

Da  $\hat{H}$  und  $\hat{D}(\sigma)$  kommutieren, können sie gleichzeitig diagonalisiert werden.

Alle Eigenwerte von  $\hat{H}$  sind nichtentartet

$\Rightarrow$  die Eigenzustandsdarstellung ist eindeutig

$\Rightarrow$  die Eigenzustände von  $\hat{H}$  müssen auch Eigenzustände von  $\hat{D}(\sigma)$  sein.

$n$  ungerade:

$$\hat{D}(\sigma) \psi_n(x) = \psi_n(-x) = \psi_n(x)$$

$$\Rightarrow \text{Eigenwert : } +1$$

$n$  gerade:

$$\hat{D}(\sigma) \psi_n(x) = \psi_n(-x) = -\psi_n(x)$$

$$\Rightarrow \text{Eigenwert : } -1$$

Allgemein:

Wiederholung der Spiegelung führt zum Ausgangszustand zurück:

$$\begin{aligned} \hat{D}(\sigma) \hat{D}(\sigma) \psi_n(x) &= \hat{D}(\sigma) \psi_n(-x) \\ &= \psi_n(x) \end{aligned}$$

$\Rightarrow \hat{D}^2(\sigma)$  hat nur den Eigenwert  $+1$ .

Damit folgt für die Eigenwerte  $\lambda$  von  $\hat{D}(\sigma)$ :

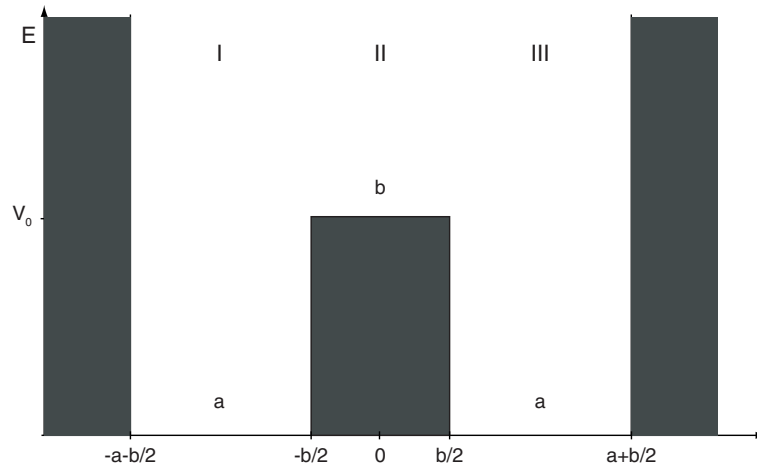
$$\begin{aligned} \hat{D}(\sigma) \hat{D}(\sigma) \psi_n(x) &= \lambda^2 \psi_n(x) \\ \Rightarrow \lambda^2 &= 1 \\ \lambda &= \pm 1 \end{aligned}$$

$\hat{D}(\sigma)$  hat nur  $\pm 1$  als mögliche Eigenwerte

$\Rightarrow$  die Eigenfunktionen von  $\hat{D}(\sigma)$  sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch

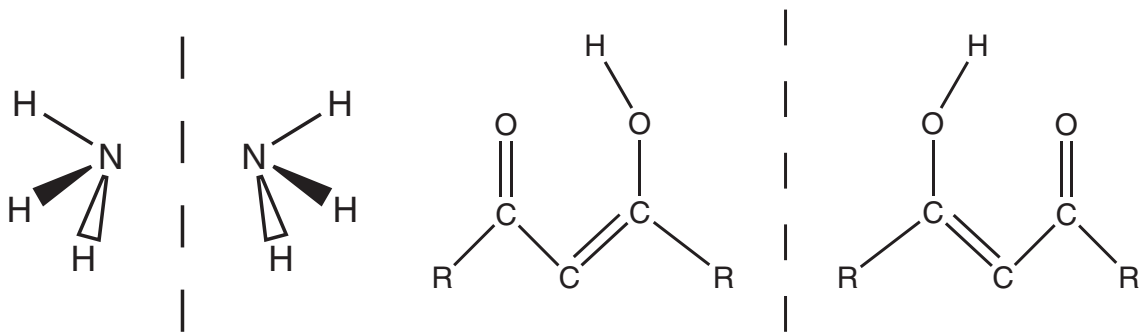
$\Rightarrow$  die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  für ein symmetrisches  $V(x)$  sind symmetrisch oder antisymmetrisch.

### 3.3 Doppelminimumpotential



$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -a - \frac{b}{2} < x < -\frac{b}{2} & \text{(I)} \\ V_0 & \text{für } -\frac{b}{2} \leq x \leq \frac{b}{2} & \text{(II)} \\ 0 & \text{für } \frac{b}{2} < x < a + \frac{b}{2} & \text{(III)} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Einfaches Modell z.B. für



(a) Ammoniak-Inversion

(b) Protonentransfer (z.B. in Enolformen der  $\beta$ -Diketone)

Schrödingergleichung im Bereich I:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_I(x) = E \psi_I(x)$$

⇒ Allgemeine Lösung:

$$\psi_I(x) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

Randbedingungen bei  $x = -a - \frac{b}{2}$ :

$$\begin{aligned} \psi_I\left(-a - \frac{b}{2}\right) &= 0 \\ \Rightarrow \psi_I(x) &= c_I \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\left(x + a + \frac{b}{2}\right)\right) \end{aligned}$$

Schrödingergleichung im Bereich III:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_{III}(x) &= E \psi_{III}(x) \\ \psi_{III}\left(a + \frac{b}{2}\right) &= 0 \\ \Rightarrow \psi_{III}(x) &= c_{III} \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\left(-x + a + \frac{b}{2}\right)\right) \end{aligned}$$

(→ analog Teilchen im Kasten)

Schrödingergleichung im Bereich II:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_{II}(x) + V_0 \psi_{II} = E \psi_{II}(x)$$

Betrachte Lösung mit  $E < V_0$ , d.h. Energien unterhalb der Barriere.

Ansatz:  $\psi_{II}(x) = e^{\alpha x}$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 e^{\alpha x} + V_0 e^{\alpha x} = E e^{\alpha x}$$

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) > 0$$

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

$\Rightarrow$  Allgemeine Lösung:

$$\psi_{II}(x) = c_1 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x} + c_2 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x}$$

nichtverschwindende Lösung im klassisch verbotenen Bereich II

$\rightarrow$  Eindringen des Teilchens in klassisch verbotene Bereiche mit  $V > E$

### Tunneleffekt

Symmetrieüberlegungen:

$$V(x) = V(-x) \quad \Rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{D}(\sigma)] = 0$$

$\Rightarrow$  Eigenfunktionen symmetrisch oder antisymmetrisch

Symmetrische Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi(x) = \psi(-x) &\Rightarrow \psi_I(x) = \psi_{III}(-x) \\ &\psi_{II}(x) = \psi_{II}(-x) \\ \Rightarrow c_I = c_{III}, \quad c_1 = c_2 &\text{ für } \psi_{II}(x) \\ \psi_{II}(x) = c_{II} &\left( e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x} + e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x} \right) \end{aligned}$$

Antisymmetrische Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \psi(x) = -\psi(-x) &\Rightarrow \psi_I(x) = -\psi_{III}(-x) \\ &\psi_{II}(x) = -\psi_{II}(-x) \\ \Rightarrow c_I = -c_{III}, \quad c_1 = -c_2 &\text{ für } \psi_{II}(x) \\ \psi_{II}(x) = c_{II} &\left( e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x} - e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot x} \right) \end{aligned}$$

Anschlußbedingungen an der Grenze I/II (Grenze II/III ist symmetriebedingt gleich):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi \quad \text{ändert sich sprunghaft an } x = -\frac{b}{2} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ stetig, aber nicht differenzierbar} \\ &\Rightarrow \psi(x) \text{ stetig} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l - \lim_{x \rightarrow -\frac{b}{2}} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= r - \lim_{x \rightarrow -\frac{b}{2}} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ \Rightarrow \psi'_I \left( -\frac{b}{2} \right) &= \psi'_{II} \left( -\frac{b}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l - \lim_{x \rightarrow -\frac{b}{2}} \psi &= r - \lim_{x \rightarrow -\frac{b}{2}} \psi \\ \Rightarrow \psi_I \left( -\frac{b}{2} \right) &= \psi_{II} \left( -\frac{b}{2} \right) \end{aligned}$$

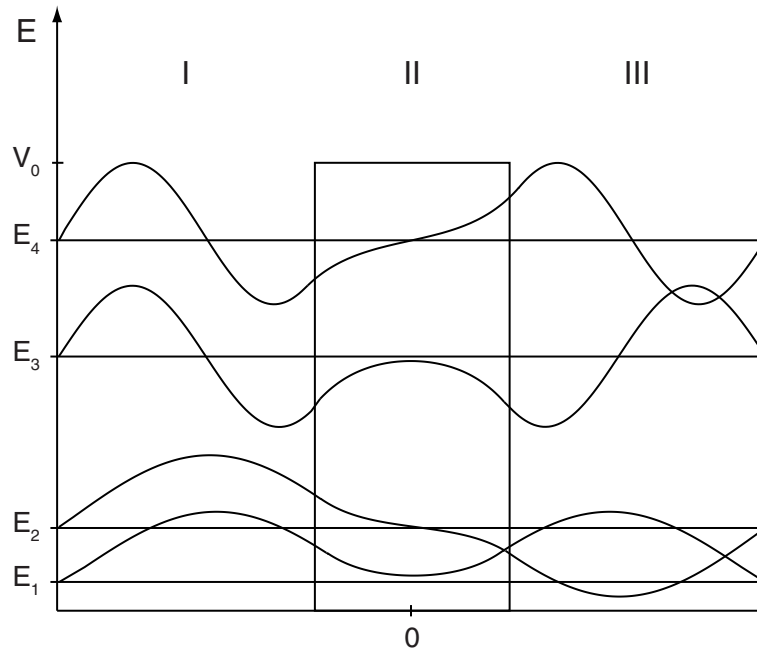
Diese Bedingungen ergeben Gleichungen, die  $\frac{c_I}{c_{II}}$  und  $E$  bestimmen.

Allerdings lassen sich die Gleichungen nicht mehr analytisch lösen ( $\rightarrow$  numerische Lösung):

$$\begin{aligned} \frac{c_I}{c_{II}} &= \frac{e^{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \cdot \frac{b}{2}} \pm e^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \cdot \frac{b}{2}}}{\sin \left( \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \cdot a \right)} \\ &= \frac{-e^{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \cdot \frac{b}{2}} \pm e^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \cdot \frac{b}{2}}}{\cos \left( \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \cdot a \right)} \end{aligned}$$

für sym. / antisym. Wellenfunktionen

Qualitative Beschreibung der Eigenzustände und Eigenwerte



$\psi_1$  hat keinen Knoten (symmetrisch),

$\psi_2$  hat einen Knoten bei  $x = 0$  (antisymmetrisch)

**Tunnelaufspaltung:**  $E_2 - E_1, E_4 - E_3, \dots$  der Niveaus verglichen mit zwei isolierten Kästen

**Tunneleffekt:** Teilchen kann von Bereich I in Bereich II gelangen, obwohl eine Barriere mit  $V_0 > E$  die Bereiche trennt (klassisch nicht möglich)

# 4 Harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator beschreibt die Bewegung bei kleinen Auslenkungen um die Gleichgewichtslage

$$V(x) = V(x_0) + \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots$$

$x_0$  ist die Gleichgewichtslage

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=x_0} = V'(x_0) = 0 \quad ,$$

da das Potentialminimum bei  $x_0$  liegt.

Also:

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots$$

Wähle den Energienullpunkt und Koordinatenursprung so, daß

$$V(x_0) = 0 \quad , \quad x_0 = 0$$

$$\Rightarrow V(x) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots$$

Vernachlässigung der höheren Terme für kleine Auslenkungen.

Der harmonische Oszillator beschreibt die Schwingungsbewegung

$$\begin{aligned} F(x) = -\frac{\partial V}{\partial x} &= - \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=0} \cdot x \\ &= -k \cdot x \\ &\quad \uparrow \\ &\text{Kraftkonstante} \end{aligned}$$



---

klassische Mechanik

$$k = m \cdot \omega^2$$

↑                    ↑  
Masse                Schwingungs-  
                          frequenz

Potential des harmonischen Oszillators:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\end{aligned}$$

(symmetrisch unter Spiegelung an  $x = 0$ )

→ Eigenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch)

Lösung der Schrödingergleichung:

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

Lösungsverfahren:

- Lösen der Differentialgleichung durch geeigneten Ansatz (wird hier nicht besprochen, analog zum H-Atom (später))
- Algebraische Lösung durch Konstruktion geeigneter Operatoren

Algebraische Lösung:

Ein Operator  $\hat{a}^+$  heißt zu  $\hat{a}$  **adjungiert**, wenn für beliebige  $\psi, \varphi$  gilt:

$$\langle \psi | \hat{a} \varphi \rangle = \langle \hat{a}^+ \psi | \varphi \rangle$$

Spezialfall: Hermitescher Operator ist selbstadjungiert, das heißt  $\hat{a} = \hat{a}^+$ , wenn  $\hat{a}$  hermitesch.

Eigenschaften:

$$\begin{aligned} (\hat{a}^+)^+ &= \hat{a} \\ (c \cdot \hat{a})^+ &= c^* \cdot \hat{a}^+ \quad (c \in \mathbb{C}) \\ (\hat{a} + \hat{b})^+ &= \hat{a}^+ + \hat{b}^+ \\ (\hat{a} \cdot \hat{b})^+ &= \hat{b}^+ \cdot \hat{a}^+ \end{aligned}$$

Wir betrachten nun die Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \\ \hat{a}^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \end{aligned}$$

( $\hat{x}, \hat{p}$  sind hermitesch)

Dann folgt

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ \hat{a} &= \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 - i \frac{1}{2\hbar} \hat{p} \hat{x} + i \frac{1}{2\hbar} \hat{x} \hat{p} + \frac{1}{2\hbar m\omega} \hat{p}^2 \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\hbar m\omega} \hat{p}^2 - \frac{i}{2\hbar} \underbrace{(\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p})}_{=[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}} \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\hbar m\omega} \hat{p}^2 - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar \omega} \underbrace{\left( \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \right)}_{=\hat{H}}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \hbar \omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

Der Hamiltonoperator läßt sich durch  $\hat{a}^+$  und  $\hat{a}$  ausdrücken.

Kommutatoren:

$$\begin{aligned} [\hat{a}^+, \hat{a}] &= \hat{a}^+ \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+ \\ &= \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \cdot \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \\ &\quad - \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \cdot \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \\ &= \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\hbar m\omega} \hat{p}^2 - \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] \right) \\ &\quad - \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\hbar m\omega} \hat{p}^2 + \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] \right) \\ &= \left( -\frac{i}{2\hbar} \frac{\hbar}{i} \right) - \left( \frac{i}{2\hbar} \frac{\hbar}{i} \right) = -1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$$

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{a}] &= \left[ \hbar \omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \hat{a} \right] \\ &= \hbar \omega \left( [\hat{a}^+ \hat{a}, \hat{a}] - \underbrace{\left[ \frac{1}{2}, \hat{a} \right]}_{=0} \right) \\ &= \hbar \omega (\hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a}) \\ &= \hbar \omega \underbrace{(\hat{a}^+ \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+)}_{=[\hat{a}^+, \hat{a}]=-1} \cdot \hat{a} \\ &= -\hbar \omega \hat{a} \end{aligned}$$

$$\text{analog } [\hat{H}, \hat{a}^+] = \hbar \omega \hat{a}^+$$

Mit Hilfe dieser Kommutatoren folgt für die Eigenzustände des harmonischen Oszillators:

$\psi_n$  sei Eigenfunktion zum Eigenwert  $E_n$  und normiert.

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_n &= E_n\psi_n \\ \Rightarrow \hat{a}^+\hat{H} &= \hat{a}^+E_n\psi_n\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}[\hat{H}, \hat{a}^+] &= \hbar\omega\hat{a}^+ \\ \hat{H}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{H} &= \hbar\omega\hat{a}^+ \\ \hat{a}^+\hat{H} &= \hat{H}\hat{a}^+ - \hbar\omega\hat{a}^+\end{aligned}$$

folgt

$$\begin{aligned}(\hat{H}\hat{a}^+ - \hbar\omega\hat{a}^+)\psi_n &= E_n\hat{a}^+\psi_n \\ \hat{H}\hat{a}^+\psi_n &= (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^+\psi_n\end{aligned}$$

$\hat{a}^+\psi_n$  ist Eigenfunktion zum Eigenwert  $E_n + \hbar\omega$ .

Sukzessive Anwendung von  $\hat{a}^+$ :

$\hat{a}^+(\hat{a}^+\psi_n)$  ist Eigenfunktion zum Eigenwert  $(E_n + \hbar\omega) + \hbar\omega = E_n + 2\hbar\omega$

$\Rightarrow (\hat{a}^+)^j\psi_n$  ist Eigenfunktion zum Eigenwert  $E_n + j \cdot \hbar\omega$ .

Interpretation:

Der Operator  $\hat{a}^+$  erzeugt ein Energiequantum  $\hbar\omega$ .

→ Erzeugungsoperator

Analog:

$$\hat{H}\hat{a}\psi_n = (E_n - \hbar\omega)\hat{a}\psi_n$$

$\hat{a}\psi_n$  ist Eigenfunktion zum Eigenwert  $E_n - \hbar\omega$ .

Interpretation:

Der Vernichtungsoperator  $\hat{a}$  vernichtet ein Energiequantum  $\hbar\omega$ .

→ Vernichtungsoperator

Physikalisches Bild:

Die Anregungsquanten  $\hbar \omega$  im harmonischen Oszillator lassen sich als „Quasiteilchen“ verstehen. Die Erzeugungsoperatoren  $\hat{a}^+$  erzeugen diese Teilchen, die Vernichtungsoperatoren  $\hat{a}$  vernichten sie. Der Grundzustand ohne Anregung entspricht dem Vakuum.

Analoge Strukturen finden sich in vielen Teilbereichen der Physik:

Festkörperschwingungen  $\rightarrow$  Phononen ,

elektromagnetische Schwingungen  $\rightarrow$  Photonen .

Die Energie im harmonischen Oszillator ist positiv. Daher muß es einen Grundzustand  $\psi_0$  geben, der den tiefstmöglichen Energiewert hat.

$$\Rightarrow \hat{a} \psi_0 = 0$$

( $\hat{a} \psi_0$  muß die triviale Lösung sein.)

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &= \langle \hat{a} \psi_0 | \hat{a} \psi_0 \rangle \\ 0 &= \langle \psi_0 | \hat{a}^+ \hat{a} | \psi_0 \rangle \\ 0 &= \left\langle \psi_0 \left| \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \right| \psi_0 \right\rangle \\ 0 &= \left( \frac{1}{\hbar \omega} E_0 - \frac{1}{2} \right) \cdot \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

ist die Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators

Damit ergeben sich die **Energieeigenwerte**

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

## Bestimmung der **Eigenfunktionen**

Grundzustand:

$$\begin{aligned}
 0 &= \hat{a}\psi_0 \\
 0 &= \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \right) \psi_0 \\
 0 &= \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{\hbar}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial x} &= -\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \cdot x\psi_0 \\
 \frac{\partial \psi_0}{\partial x} &= -\frac{m\omega}{\hbar} \cdot x\psi_0 \\
 \frac{1}{\psi_0} \frac{\partial \psi_0}{\partial x} &= -\frac{m\omega}{\hbar} \cdot x
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\int \frac{1}{\psi_0} \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dx}_{=\ln \psi_0} &= -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2 + \text{const.} \\
 \Rightarrow \psi_0 &= \text{const.} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2}
 \end{aligned}$$

Normierung:  $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1 \Rightarrow$

Grundzustandseigenfunktion:

$$\psi_0 = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar \pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2}$$

Normierung angeregter Zustandsfunktionen:

$$\psi_{n+1} = c_{n+1} \cdot \hat{a}^+ \psi_n, \quad c_{n+1} \text{ reell}$$

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle \\ &= \langle c_{n+1} \cdot \hat{a}^+ \psi_n | c_{n+1} \cdot \hat{a}^+ \psi_n \rangle \\ &= c_{n+1}^2 \cdot \langle \hat{a}^+ \psi_n | \hat{a}^+ \psi_n \rangle \\ &= c_{n+1}^2 \cdot \langle \psi_n | \hat{a} \hat{a}^+ \psi_n \rangle \\ &= c_{n+1}^2 \cdot \langle \psi_n | (\hat{a}^+ \hat{a} + 1) \psi_n \rangle, \\ &\quad \text{da } \hat{a}^+ \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+ = [\hat{a}^+, \hat{a}] = -1 \\ &= c_{n+1}^2 \cdot \left\langle \psi_n \left| \left( \left( \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \right) + 1 \right) \right| \psi_n \right\rangle \\ &= c_{n+1}^2 \cdot \left( \frac{1}{\hbar \omega} E_n + \frac{1}{2} \right) = c_{n+1}^2 \cdot \left( n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \\ &= c_{n+1}^2 \cdot (n + 1) \\ &\Rightarrow c_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \end{aligned}$$

Also:

$$\psi_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \cdot \hat{a}^+ \psi_n$$

analog

$$\psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \hat{a} \psi_n$$

Wiederholte Anwendung ergibt die

Eigenfunktionen angeregter Zustände:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \cdot \psi_0$$

Explizite Berechnung angeregter Zustandsfunktionen:

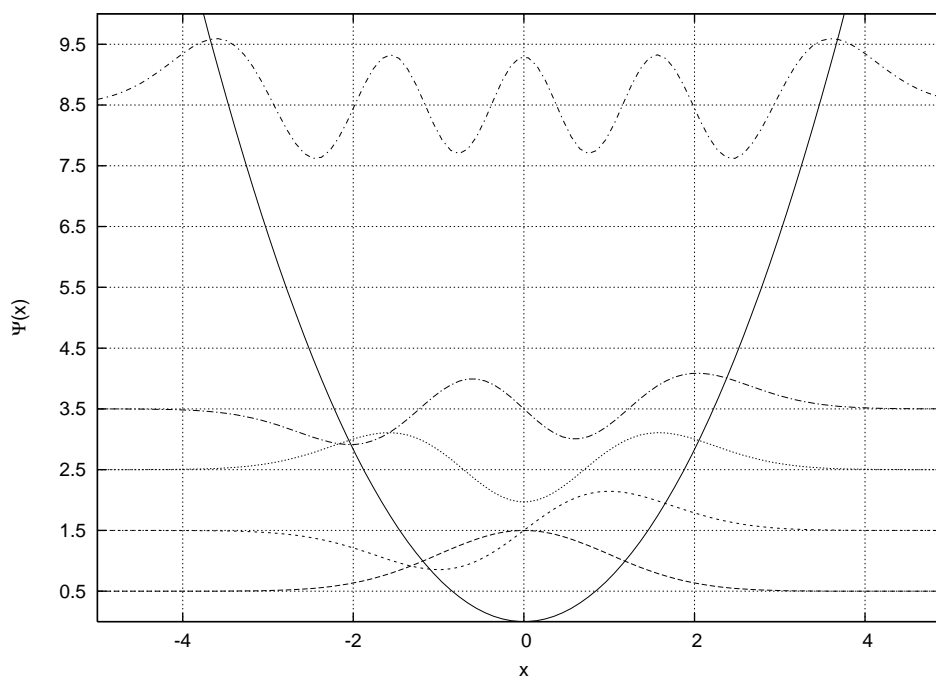
$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1!}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \cdot x - \frac{\hbar}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2} \\
 &= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \cdot \left[ \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \cdot x \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2} - \frac{\hbar}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \cdot \left( -\frac{m\omega}{\hbar} \cdot x \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2} \right] \\
 &= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \cdot x \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2}
 \end{aligned}$$

Allgemein:

$$\psi_n = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \cdot H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \cdot x^2}$$

$H_n(x)$  ist das Hermite-Polynom n-ter Ordnung.

Wellenfunktionen





# 5 Der Drehimpuls

## 5.1 Rotationen

Rotation starrer Körper

→ Modell für Rotationsbewegung von Molekülen in der Gasphase unter Annahme starrer Bindungen

### Klassische Mechanik: Drehbewegung eines Teilchens

Geschwindigkeit und Winkelgeschwindigkeit

$$\begin{array}{ccccc} \underline{v} & = & \underline{\omega} & \times & \underline{r} \\ \text{Geschwindigkeit} & & \text{Winkelgeschwindigkeit} & & \text{Ortsvektor} \end{array}$$

Drehimpuls

$$\begin{aligned} \underline{L} &= \underline{r} \times \underline{p} \\ &= m \cdot \underline{r} \times \underline{v} = m \cdot \underline{r} \times (\underline{\omega} \times \underline{r}) \\ &\quad (\text{Identität : } \underline{a} \times (\underline{b} \times \underline{c}) = \underline{b} \cdot (\underline{a} \cdot \underline{c}) - \underline{c} \cdot (\underline{a} \cdot \underline{b})) \\ &= m \cdot (\underline{\omega} \cdot (\underline{r} \cdot \underline{r}) - \underline{r} \cdot (\underline{r} \cdot \underline{\omega})) \\ &= \underline{\underline{I}} \cdot \underline{\omega} \end{aligned}$$

$$\text{Trägheitsmatrix: } \underline{\underline{I}} = m \cdot \begin{pmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz \\ -xy & x^2 + z^2 & -yz \\ -xz & -yz & x^2 + y^2 \end{pmatrix}$$

kinetische Energie

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{m}{2} (\underline{v} \cdot \underline{v}) \\
 &= \frac{m}{2} ((\underline{\omega} \times \underline{r}) \cdot (\underline{\omega} \times \underline{r})) \\
 &\quad (\text{Identität : } (\underline{a} \times \underline{b}) \cdot \underline{c} = \underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})) \\
 &= \frac{m}{2} (\underline{\omega} \cdot (\underline{r} \times (\underline{\omega} \times \underline{r}))) \\
 &= \frac{1}{2} (\underline{\omega} \cdot (\underline{I} \cdot \underline{\omega}))
 \end{aligned}$$

### Drehbewegung eines starren Körpers

Gesamtdrehimpuls gegeben durch die Summe der Einzeldrehimpulse aller Teilchen:

$$\underline{L} = \sum_i m_i \cdot \underline{r}_i \times \underline{v}_i$$

Trägheitsmatrix:

$$\underline{I} = \sum_i m_i \cdot \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & x_i^2 + z_i^2 & -y_i z_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & x_i^2 + y_i^2 \end{pmatrix}$$

Transformation des Koordinatensystems, so daß  $\underline{I}$  diagonal  $\Rightarrow$  Hauptachsensystem

$$\underline{L} = \begin{pmatrix} I_{xx} \omega_x \\ I_{yy} \omega_y \\ I_{zz} \omega_z \end{pmatrix}$$

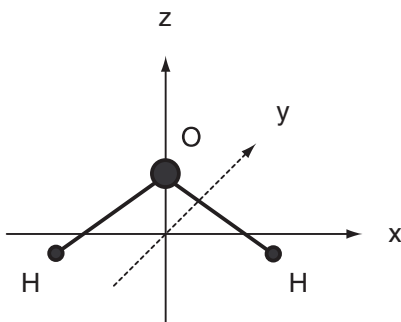
$$T = \frac{1}{2} (I_{xx} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 + I_{zz} \omega_z^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_{xx}} L_x^2 + \frac{1}{I_{yy}} L_y^2 + \frac{1}{I_{zz}} L_z^2 \right)$$

**nichtlineares Molekül:**

$$T = \frac{1}{2I_x} L_x^2 + \frac{1}{2I_y} L_y^2 + \frac{1}{2I_z} L_z^2$$

wobei das Koordinatensystem auf den Hauptachsen liegt (Trägheitsmatrix ist diagonal)

Beispiel: Wasser



H<sub>2</sub>O liegt in der xz-Ebene

**lineares Molekül:**

$$T = \frac{1}{2I} \underline{L}^2$$

Gesamtdrehimpuls  $\underline{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

zweiatomige Moleküle AB:

$$I = \mu \cdot r^2 \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

reduzierte Masse  $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

**Elektron um Atomkern:**

$$T = \frac{1}{2mr^2} \underline{L}^2$$

$r$  : Abstand des Elektrons vom Ursprung (Atomkern)

## 5.2 Drehimpulsoperatoren

Übergang zu Operatoren:

$$\begin{aligned}
 x &\rightarrow \hat{x} = x & (x_1) \\
 y &\rightarrow \hat{y} = y & (x_2) \\
 z &\rightarrow \hat{z} = z & (x_3) \\
 p_x &\rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} & \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \\
 p_y &\rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} & \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \\
 p_z &\rightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} & \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_3} \right)
 \end{aligned}$$

Kommutatoren:

$$\begin{aligned}
 [x_n, x_m] &= 0 \\
 [p_n, p_m] &= 0 \\
 [p_n, x_m] &= \frac{\hbar}{i} \cdot \delta_{nm}
 \end{aligned}$$

Beispiele:  $[p_y, y] = \frac{\hbar}{i}$ ,  $[p_y, x] = 0$

Drehimpulsoperator:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
 \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
 \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)
 \end{aligned}$$

Kommutatoren:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\
 &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\
 &\quad \left( \text{da } [c_1\hat{A}_1 + c_2\hat{A}_2, \hat{B}] = c_1 [\hat{A}_1, \hat{B}] + c_2 [\hat{A}_2, \hat{B}] \right) \\
 &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z]
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] &= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z \\
 &= \hat{y}\hat{p}_x\hat{p}_z\hat{z} - \hat{y}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_z \\
 &= \hat{y}\hat{p}_x [\hat{p}_z, \hat{z}] \\
 &= \frac{\hbar}{i} \hat{y}\hat{p}_x \\
 [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] &= 0 \\
 [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] &= 0 \\
 [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] &= \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y \\
 &= \hat{x}\hat{p}_y (\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z}) \\
 &= -\hat{x}\hat{p}_y [\hat{p}_z, \hat{z}] \\
 &= -\frac{\hbar}{i} \hat{x}\hat{p}_y
 \end{aligned}$$

folgt

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \frac{\hbar}{i} \hat{y}\hat{p}_x - \frac{\hbar}{i} \hat{x}\hat{p}_y \\
 &= -\frac{\hbar}{i} (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\
 &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z
 \end{aligned}$$

analog:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_x \\
 [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_y
 \end{aligned}$$

Drehimpulsquadrat:

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

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + \underbrace{[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z]}_{=0}$$

$$\begin{aligned} \text{allgemein : } [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} \\ &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} \\ &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] &= \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x \\ &= \hat{L}_x \frac{\hbar}{i} \hat{L}_y + \frac{\hbar}{i} \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= \frac{\hbar}{i} (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y \left( -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_x \right) - \frac{\hbar}{i} \hat{L}_x \hat{L}_y \\ &= -\frac{\hbar}{i} (\hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_x \hat{L}_y) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

analog:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0$$

Ergebnis:  $\hat{L}^2$  kommutiert mit  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ .

$\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  kommutieren nicht miteinander

$\Rightarrow \hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  können simultan diagonalisiert werden.

## 5.3 Polarkoordinaten

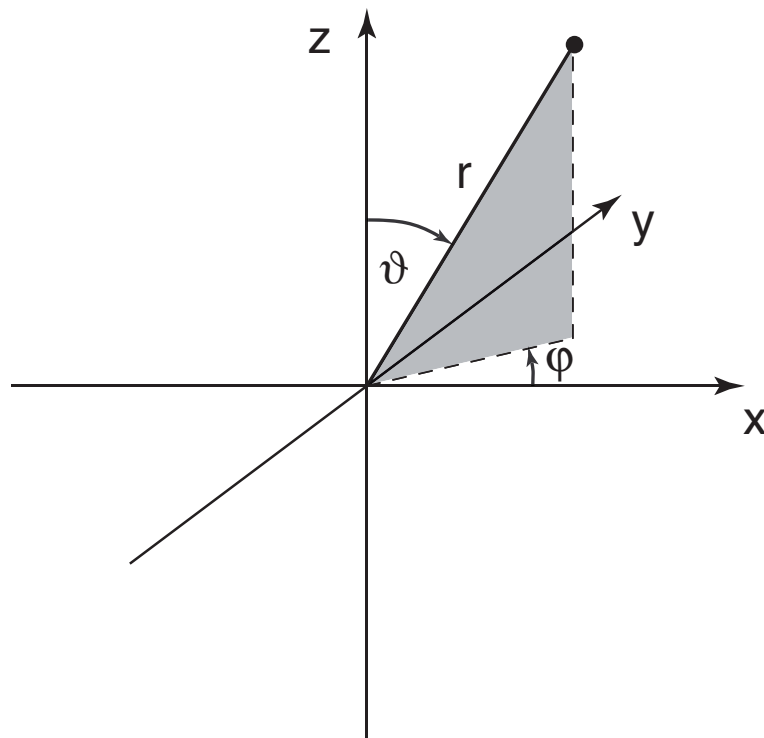
Zur Vereinfachung weiterer Rechnung transformiert man von kartesischen Koordinaten auf Polarkoordinaten  $r, \vartheta, \varphi$ .

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

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

$$z = r \cdot \cos \vartheta$$

$$\varphi \in [0, 2\pi], \quad \vartheta \in [0, \pi], \quad r \in [0, \infty[$$



Drehimpulsoperatoren in Polarkoordinaten (Herleitung: Kettenregel → Mathe-Vorlesung)

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= -\hbar^2 \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \hat{L}_z^2\end{aligned}$$

3-D kinetischer Energieoperator:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \text{Rotationsenergie}\end{aligned}$$

Allerdings verändert sich auch das Volumenintegral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz f(x, y, z) = \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi f(r, \vartheta, \varphi)$$



## 5.4 Drehimpuls um die z-Achse

Bestimmung der Eigenzustände und Eigenwerte von  $\hat{L}_z$  ( $\rightarrow$  Messung von  $\hat{L}_z$ )

In Polarkoordinaten wirkt  $\hat{L}_z$  nur auf die Koordinate  $\varphi \Rightarrow$

$$\hat{L}_z \psi(\varphi) = l_z \psi(\varphi)$$

↑

Eigenwerte

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\varphi)}{\partial \varphi} = l_z \psi(\varphi)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\psi(\varphi)} \frac{\partial \psi(\varphi)}{\partial \varphi} = \frac{i}{\hbar} l_z$$

$$\int \frac{1}{\psi(\varphi)} \frac{\partial \psi(\varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = \int \frac{i}{\hbar} l_z d\varphi$$

$$\ln \psi(\varphi) = \frac{i}{\hbar} l_z \varphi + const$$

$$\psi(\varphi) = c \cdot e^{\frac{i}{\hbar} l_z \varphi}$$

Die Koordinate  $\varphi$  ist  $2\pi$ -symmetrisch:

$$\Rightarrow \psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$$

Damit folgt für die möglichen Werte von  $m$ :

$$c \cdot e^{\frac{i}{\hbar} l_z \varphi} = c \cdot e^{\frac{i}{\hbar} l_z (\varphi + 2\pi)}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} l_z (2\pi)} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{l_z}{\hbar} \text{ ist ganzzahlig}$$

$$\Rightarrow l_z = m\hbar, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Normierung der Eigenfunktionen:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \left| c \cdot e^{\frac{i}{\hbar} m \varphi} \right|^2 = 1$$

$$2\pi \cdot |c|^2 = 1$$

$$\Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$\hat{L}_z$  hat die Eigenwerte  $m\hbar$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ , und die Eigenfunktionen  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ .

## 5.5 Gesamtdrehimpuls

Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\hat{L}^2$ .

Da  $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ , können die Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  so gewählt werden, daß sie auch Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$  sind.

In Polarkoordinaten wirkt  $\hat{L}^2$  nur auf die Koordinaten  $\vartheta, \varphi \Rightarrow$

$$\hat{L}^2 \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = \lambda \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{I})$$

$$\hat{L}_z \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = m\hbar \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II})$$

Da  $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right\}$  eine vollständige Basis in  $\varphi$ , läßt sich jedes  $\psi(\vartheta, \varphi)$  darstellen durch

$$\psi(\vartheta, \varphi) = \sum_{m'} c_{m'}(\vartheta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im'\varphi}$$

Da  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$  Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$  zu einem nichtentarteten Eigenwert, kann die Lösung von (II) nur einen nichtverschwindenden Summanden haben. Daher läßt sich ein Separationsansatz nutzen:

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = f_{lm}(\vartheta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Einsetzen des Separationsansatzes in (I) ergibt

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 f_{lm}(\vartheta) \cdot \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} &= \lambda f_{lm}(\vartheta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \\ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) f_{lm}(\vartheta) \cdot \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} &= \lambda f_{lm}(\vartheta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \\ -\hbar^2 \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) f_{lm}(\vartheta) &= \lambda f_{lm}(\vartheta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

DGL nur in  $\vartheta$  :

$$-\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial f_{lm}(\vartheta)}{\partial \vartheta} - m^2 \frac{f_{lm}(\vartheta)}{\sin^2 \vartheta} \right) = \lambda f_{lm}(\vartheta)$$

Die Lösung dieser eindimensionalen Eigenwertgleichung soll hier nicht explizit durchgeführt werden. Man findet:

Die Eigenwerte sind

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

wobei für ein gegebenes  $l$  die  $(2l+1)$   $l_z$ -Eigenwerte

$$l_z = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \dots, l$$

möglich sind.

Die normierten Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \cdot N_{lm} \cdot P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$$

$N_{lm}$  : Normierungsfaktor

$P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$  : assoziierte Legendre-Polynome

Beispiele:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos(\vartheta) \\ Y_{1\pm 1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin(\vartheta) \cdot e^{\pm i\varphi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2(\vartheta) - 1) \\ Y_{2\pm 1} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \cdot e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2(\vartheta) \cdot e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned}$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden eine vollständige orthonormale Basis:

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

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \cdot \langle Y_{lm} | f \rangle$$

$$\langle Y_{lm} | f \rangle = \int_0^\pi d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) f(\vartheta, \varphi)$$

Damit folgt z.B. für die Rotationsbewegung eines zweiatomigen Moleküls bei festem Kern-Kern-Abstand:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$$

$$\hat{H} \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = E_{lm}^{(\text{rot})} \psi_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

mit:

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$E_{lm}^{(\text{rot})} = \frac{1}{2I} \hbar^2 l(l+1)$$

Jedes dieser Rotationsniveaus ist  $(2l+1)$ -fach entartet, da  $m$  alle Werte von  $-l$  bis  $+l$  annehmen kann und  $E_{lm}^{(\text{rot})}$   $m$ -unabhängig ist.

## 5.6 Drehimpuls und Rotationssymmetrie

Die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z, \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_x, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_y \end{aligned}$$

gelten allgemein für jeden Drehimpulsoperator. Hier wurden sie nur am Beispiel der Bewegung eines einzelnen Teilchen dargestellt.

Entsprechend gilt auch immer, da nur aus Kommutatorrelationen hergeleitet:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_n] = 0 \quad (n : x, y, z)$$

Da auch algebraisch herleitbar, gilt für die Eigenwerte jedes Drehimpulsoperators:

$$\begin{aligned} \hat{L}_n \psi_{lm} &= \hbar m \psi_{lm} \\ \hat{L}^2 \psi_{lm} &= \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit : } m &= -l, -l+1, \dots, l \\ l &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \end{aligned}$$

Die algebraische Behandlung ergibt, daß  $l$  neben ganzzahligen prinzipiell auch halbzahlige Werte annehmen kann. Wie im letzten Abschnitt gesehen, sind halbzahlige Werte von  $l$  nicht mit der  $2\pi$ -Periodizität der räumlichen Bewegung verträglich. Die halbzahligen Drehimpulswerte treten bei Spinzuständen auf ( $\rightarrow$  spätere Behandlung).

Für räumliche Rotationsbewegung gilt:  $l = 0, 1, 2, \dots$

Der Drehimpuls ist eine wichtige Erhaltungsgröße in vielen Systemen der klassischen Mechanik. Er ist unmittelbar mit der Rotationsbewegung verknüpft. Ist ein System invariant bezüglich der Rotation, so ist der entsprechende Drehimpuls eine Erhaltungsgröße.

Quantenmechanisch gilt:

Bleibt der Hamiltonoperator bei einer Rotation des Koordinatensystems unverändert, so gilt für den Drehimpuls  $\hat{\underline{L}}$ , der dieser Rotation zugeordnet ist:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}_n] = 0 &\Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \\ &[\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2] = 0 \end{aligned}$$

Dann sind  $\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z$  simultan diagonalisierbar und  $l, m$  sind mögliche Quantenzahlen des Hamiltonoperators.

Beispiel: Wasserstoffatom

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad , \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$V$  ist unabhängig von den Polarwinkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  ( $\rightarrow$  rotationssymmetrisch)

$$\Rightarrow [\hat{V}, \hat{L}_n] = 0$$

Die kinetische Energie ist im Allgemeinen unabhängig von der Koordinatensystemwahl

$$[\hat{T}, \hat{L}_n] = 0$$

Dies kann im speziellen Fall durch Einsetzen des expliziten kinetischen Energieoperators bestätigt werden.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\underline{L}}^2}{2mr^2}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) , \hat{L}_n \right] = 0$$

↑

$\vartheta, \varphi$  unabhängig

$$\left[ \frac{\hat{\underline{L}}^2}{2mr^2} , \hat{L}_n \right] = \frac{1}{2mr^2} \cdot \left[ \hat{\underline{L}}^2 , \hat{L}_n \right] = 0$$

↑

$\vartheta, \varphi$  unabhängig

## 5.7 Spin

Aufgrund der algebraischen Struktur sind Drehimpulszustände möglich, die nicht normalen Drehbewegungen von Teilchen im Raum zugeordnet werden können. Diese Zustände lassen sich aber als den Teilchen an sich zugeordnete Eigenschaften finden:

Elektronen, Protonen, Neutronen:	2 Spinzustände
	$l = \frac{1}{2}, m = \pm\frac{1}{2}$
Deuterium-Atomkern:	3 Spinzustände
	$l = 1, m = -1, 0, 1$

Klassifizierung:

Fermionen	- Teilchen mit halbzahligem Spin
	$(l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots)$
Bosonen	- Teilchen mit ganzzahligem Spin
	$(l = 0, 1, 2, \dots)$

Spindrehimpulse und (herkömmliche) Bahndrehimpulse haben aber teilweise unterschiedliche Eigenschaften, z.B. bei der Wechselwirkung geladener oder spinbehafteter Teilchen mit Magnetfeldern.

magnetisches Dipolmoment:

- aufgrund der Drehbewegung eines Elektrons im Raum

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z \quad , \quad L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots, \pm l\hbar$$

- aufgrund des Elektronenspins

$$\mu_z = -\frac{e}{m_e} s_z \quad , \quad s_z = \pm\frac{1}{2}$$

( $s_z$  ist der Spindrehimpuls)

Wechselwirkung mit einem Magnetfeld:

$$H_{WW} = -\underline{\mu} \cdot \underline{B}$$

# 6 Das Wasserstoffatom

## 6.1 Hamiltonoperator

Wasserstoffatom bzw. isoelektronische Ionen ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...) bestehen aus Atomkern und Elektron  $\rightarrow$  Zweikörperproblem

Die beiden Teilchen haben zusammengenommen also 6 Bewegungsfreiheitsgrade. Nach Separation der Translationsbewegung des Massenschwerpunktes (3 Freiheitsgrade) entspricht die innere Bewegung des Systems der Bewegung eines einzelnen Teilchens mit einer effektiven reduzierten Masse  $\mu = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N}$ .

Da der Atomkern viel schwerer als das Elektron ist, gilt

$$\mu \approx \frac{m_e \cdot m_N}{m_N} = m_e$$

und der Massenschwerpunkt entspricht näherungsweise der Position des Atomkerns.

Der Abstandsvektor wird jetzt in Polarkoordinaten angegeben:

$$\underline{x} = \underline{x}_e - \underline{x}_N = \begin{pmatrix} r \cos \varphi \sin \vartheta \\ r \sin \varphi \sin \vartheta \\ r \cos \vartheta \end{pmatrix}$$

Die potentielle Energie ist:

$$V(\underline{x}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{x}|} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (Z: \text{Kernladungszahl})$$

Der kinetische Energieoperator ist:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \right)$$

dabei ist die Masse  $m$  die reduzierte Masse  $\mu$  bzw. näherungsweise die Elektronenmasse.



## 6.2 Eigenwertproblem

$$\left[ \hat{H}, \hat{L}^2 \right] = \left[ \hat{H}, \hat{L}_z \right] = 0$$

$\Rightarrow \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$  können simultan diagonalisiert werden.

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) &= E \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \\ \hat{L}^2 \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \\ \hat{L}_z \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) &= \hbar m \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

( $n$ : noch unbekanntes Quantenzahl für die Radialbewegung)

Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  bilden eine vollständige Basis in  $\vartheta$  und  $\varphi$

$$\Rightarrow \psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} c_{l'm'}(r) \cdot Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi)$$

$\uparrow$   
 Entwicklungs-  
 koeffizient

Da  $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$  Eigenfunktion von  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ , kann es nur einen nichtverschwindenden Summanden geben. Separationsansatz:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Schrödingergleichung:

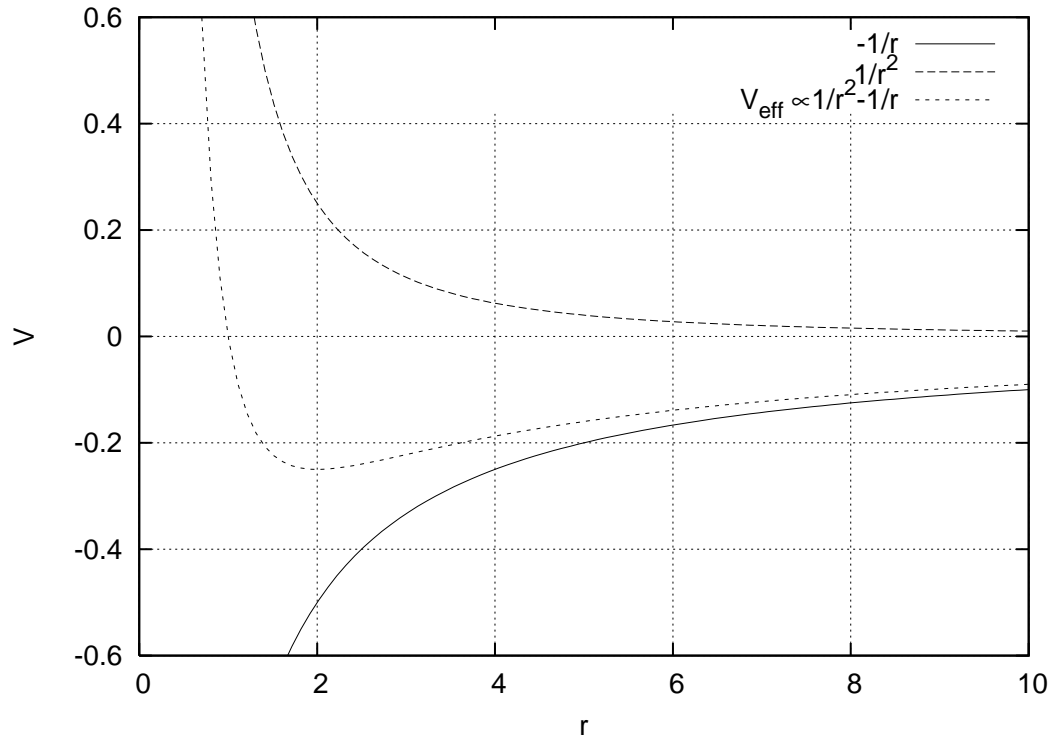
$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2mr^2} + V \right) R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= E \cdot R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= E \cdot R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Radialgleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{V_{eff}} \right) R_{nl}(r) = E \cdot R_{nl}(r)$$

$R$  ist  $m$ -unabhängig:  $R_{nlm}(r) = R_{nl}(r)$ .

Zusätzlich zum attraktiven Coulombpotential tritt in  $V_{eff}$  für  $l \neq 0$  auch ein repulsives Zentrifugalpotential auf:



$V_{eff}$  hat ein Minimum bei  $r = 0$  für  $l = 0$  und sonst bei  $r = r_0 > 0$ :

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \cdot l(l+1) = \frac{a_0}{Z} l(l+1)$$

$a_0$ : Bohrscher Radius (atomare Längeneinheit)

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 5.2917 \cdot 10^{-11}\text{m}$$

Normierungsbedingung:

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{nlm}^*(r, \vartheta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \\
 &= \int_0^\infty dr \underbrace{r^2 |R_{nl}(r)|^2}_{\rho(r)} \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{=1}
 \end{aligned}$$

→  $R$  muß im Unendlichen schnell genug (schneller als  $r^{-\frac{3}{2}}$  abfallen).

Aus dieser Randbedingung ergibt sich die Quantisierung der Energieeigenwerte.

Das  $H$ -Atom hat neben den gebundenen Lösungen (die normierbar sind) auch ungebundene Lösungen mit  $E > 0$ .

→ Der Satz der gebundenen Eigenfunktionen bildet keine vollständige Basis.

Radialgleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) R_{nl}(r) = 0$$

Lösungen für  $E < 0$  (Lösungsweg sei hier nicht explizit dargestellt, wird aber im Anhang gegeben):

$$R_{nl}(r) = \left( \sum_{j=l}^{n-1} c_j^{(n,l)} r^j \right) \cdot e^{-\sqrt{\frac{-2mE_n}{\hbar^2}} r}$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_n = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2ma_0^2 n^2}$$

(unabhängig von  $l$ )

Die Eigenfunktionen sind also

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \underbrace{-N_{nl}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Normierungs-} \\ \text{faktor}}} \cdot \left(\frac{2Z}{na_0} r\right)^l \cdot \underbrace{L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0} r\right)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Laguerre-Polynome} \\ \text{(Polynom (n-l-1)-ter Ordnung)}}} \cdot e^{-\frac{Z}{na_0} r}$$

Die Eigenwerte sind

$$E_n = - \frac{e^2}{\underbrace{8\pi\epsilon_0 a_0}_{\substack{\text{Rydberg-} \\ \text{konstante} \\ R = 13.67\text{eV}}} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Die Quantenzahlen sind:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Hauptquantenzahl})$$

$$l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (\text{Drehimpulsquantenzahl})$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l \quad (\text{magnetische Quantenzahl})$$

Anstelle der Quantenzahlen verwendet man in der Chemie typischerweise die Orbitalbezeichnungen

$1s$	$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	nicht entartet
$2s$	$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	4 – fach entartet
$2p$		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
$3s$	$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	9 – fach entartet
$3p$		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
$3d$		$l = 2$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	
$4s$	$n = 4$	$l = 0$	$m = 0$	16 – fach entartet
$4p$		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
$4d$		$l = 2$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	
$4f$		$l = 3$	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	

$\Rightarrow$  zu einer Hauptquantenzahl  $n$  gehören  $n^2$  entartete Eigenzustände.

## Eigenfunktionen in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned}
1s: \quad \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \\
2s: \quad \psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \\
2p: \quad \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} r \right) \cos(\vartheta) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \\
\psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} r \right) \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \\
3s: \quad &\dots \\
3p: \quad &\dots \\
3d: \quad \psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} r \right)^2 (3 \cos^2(\vartheta) - 1) e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \\
\psi_{32\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} r \right)^2 \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \\
\psi_{32\pm 2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} r \right)^2 \sin^2(\vartheta) e^{\pm 2i\varphi} \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r}
\end{aligned}$$

## Orbitale in kartesischen Koordinaten

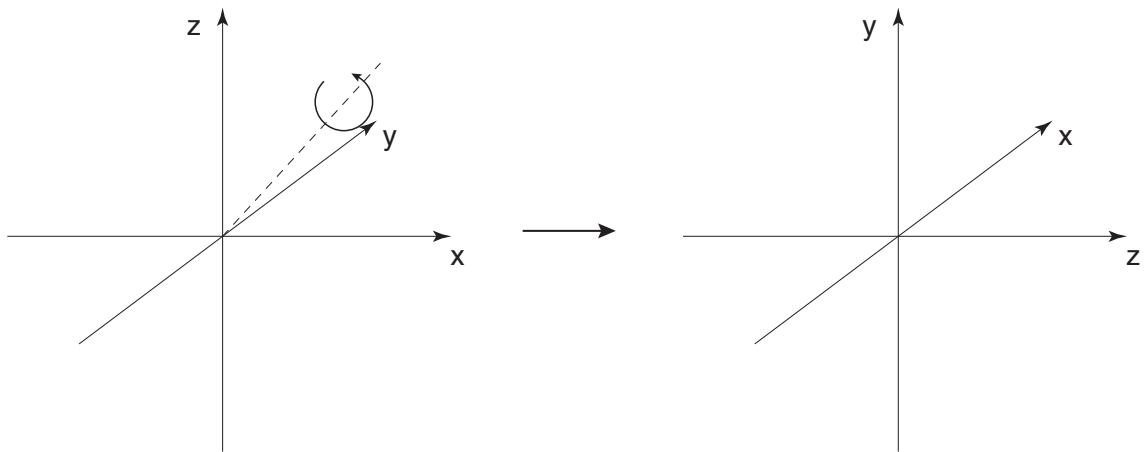
$$\begin{aligned}
x &= r \cos(\varphi) \sin(\vartheta) \\
y &= r \sin(\varphi) \sin(\vartheta) \\
z &= r \cos(\vartheta) \\
\Rightarrow \quad r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\
r \cos(\vartheta) &= z \\
r \sin(\vartheta) \cdot e^{i\varphi} &= r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) + i \cdot r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) = x + iy \\
r \sin(\vartheta) \cdot e^{-i\varphi} &= x - iy
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2p: \quad \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} \cdot z \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \\
\psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} (x \pm iy) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \\
3d: \quad \psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 (2z^2 - x^2 - y^2) e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \\
\psi_{32\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \cdot 2 \cdot (x \pm iy) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \\
\psi_{32\pm 2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \cdot (x \pm iy)^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r}
\end{aligned}$$

## 6.3 Unitäre Transformationen

Die bisher betrachteten Orbitale waren Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Analog kann man die Orbitale auch als Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_x$  oder  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_y$  bestimmen. Diese Eigenfunktionen lassen sich sofort durch Rotation des Koordinatensystems bestimmen:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix}$$



$$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z \rightarrow \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_{\tilde{z}} = \hat{L}_y$$

Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}_y$  oder  $\hat{L}_x$ :

s-Orbitale jeweils identisch, da kugelsymmetrisch.

p-Orbitale:

$\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ :

$$\begin{aligned} \psi_{210} &= N_{2p} \cdot z \cdot e^{-\frac{z}{2a_0}r} \\ \psi_{21\pm 1} &= N_{2p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) \cdot e^{-\frac{z}{2a_0}r} \end{aligned}$$

$$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_y: (x, y, z) \rightarrow (z, x, y)$$

$$\begin{aligned}\psi_{21 m_y=0} &= N_{2p} \cdot y \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \\ \psi_{21 m_y=\pm 1} &= N_{2p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (z \pm ix) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\end{aligned}$$

$$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_x: (x, y, z) \rightarrow (y, z, x)$$

$$\begin{aligned}\psi_{21 m_x=0} &= N_{2p} \cdot x \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \\ \psi_{21 m_x=\pm 1} &= N_{2p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (y \pm iz) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\end{aligned}$$

Diese Orbitale lassen sich einfach als Linearkombination der drei Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_{2p_x} &= N_{2p} \cdot x \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \\ \psi_{2p_y} &= N_{2p} \cdot y \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \\ \psi_{2p_z} &= N_{2p} \cdot z \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\end{aligned}$$

angeben:

$$\begin{aligned}\psi_{21 m_z=0} &= \psi_{2p_z} \\ \psi_{21 m_z=\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_x} \pm i\psi_{2p_y})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{21 m_y=0} &= \psi_{2p_y} \\ \psi_{21 m_y=\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_z} \pm i\psi_{2p_x})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{21 m_x=0} &= \psi_{2p_x} \\ \psi_{21 m_x=\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_y} \pm i\psi_{2p_z})\end{aligned}$$

In diesem Beispiel sind also vier verschiedene Basissätze zur Beschreibung der 2p-Orbitale angegeben worden. Diese Basissätze werden durch unitäre Transformationen ineinander überführt.

**Unitäre Transformation**

Ein linearer Operator  $\hat{U}$  heißt unitär, wenn

$$\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$$

In der Matrixschreibweise entspricht dies

$$\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1} \Rightarrow U_{mn}^* = U_{nm}^{-1}$$

Spezielle Eigenschaften unitärer Transformationen:

Ist  $\{\psi_n\}$  eine orthonormale Basis, so ist  $\{\hat{U}\psi_n\}$  ebenfalls eine orthonormale Basis.

$$\langle \hat{U}\psi_n | \hat{U}\psi_m \rangle = \langle \psi_n | \hat{U}^+ \hat{U} \psi_m \rangle = \langle \psi_n | \hat{U}^{-1} \hat{U} \psi_m \rangle = \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$$

Beispiel p-Orbitale:

$$\begin{pmatrix} \psi_{n1m_z=0} \\ \psi_{n1m_z=1} \\ \psi_{n1m_z=-1} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{U}}} \cdot \begin{pmatrix} \psi_{n\text{p}_z} \\ \psi_{n\text{p}_x} \\ \psi_{n\text{p}_y} \end{pmatrix}$$

$\underline{\underline{U}}$  ist unitär:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{U}}^+} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{U}}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} + \frac{1}{2} & \frac{i}{2} - \frac{i}{2} \\ 0 & -\frac{i}{2} + \frac{i}{2} & \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



Die  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ -Wellenfunktionen sind Linearkombinationen der verschiedenen  $\psi_{21m_z}$ . Daher sind sie Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  und  $\hat{L}^2$ . Allerdings sind  $2p_y$  und  $2p_x$  keine Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$ !

Analoge Beziehungen gelten auch für andere Hauptquantenzahlen  $n$  und Drehimpulsquantenzahlen  $l$ :

$$\begin{aligned} \psi_{np_x} &\sim x && \sim \psi_{n11} + \psi_{n1-1} \\ \psi_{np_y} &\sim y && \sim \psi_{n11} - \psi_{n1-1} \\ \psi_{np_z} &\sim z && \sim \psi_{n10} \\ \\ \psi_{nd_{z^2}} &\sim (2z^2 - x^2 - y^2) && \sim \psi_{n20} \\ \psi_{nd_{xz}} &\sim xz && \sim \psi_{n21} + \psi_{n2-1} \\ \psi_{nd_{yz}} &\sim yz && \sim \psi_{n21} - \psi_{n2-1} \\ \psi_{nd_{xy}} &\sim xy && \sim \psi_{n22} - \psi_{n2-2} \\ \psi_{nd_{x^2-y^2}} &\sim (x^2 - y^2) && \sim \psi_{n22} + \psi_{n2-2} \end{aligned}$$

Die bisher besprochenen modifizierten Orbitale sind Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  und  $\hat{L}^2$ . Zur Beschreibung chemischer Bindungen verwendet man auch andere Linearkombinationen, die nicht mehr Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  sind.

Beispiele:

sp-Hybridorbitale (entlang der  $z$ -Achse)

$$\begin{aligned} \psi_{sp,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_z}) \\ \psi_{sp,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_z}) \\ \psi_{p_x}, \psi_{p_y} \end{aligned}$$

sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale

$$\begin{aligned} \psi_{sp^3,1} &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_{sp^3,2} &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_{sp^3,3} &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_{sp^3,4} &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \end{aligned}$$

Die Transformationen werden durch die unitären Matrizen

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

vermittelt. Diese Hybridorbitale bilden also auch orthonormale Basissätze.

# 7 Variationsprinzip

## 7.1 Grundlagen

In den vorangegangenen Kapiteln:  
exakte (analytische) Lösung der Schrödingergleichung.

Hier:

Näherungsmethoden → Grundlage der numerischen Behandlung

Variationsprinzipien:

Bestimmung von Lösungen unter einschränkenden Nebenbedingungen.

Beispiel: bestimmter einschränkender Ansatz für die Wellenfunktion.

### Ritz'sches Variationsprinzip

Für jede normierte Testwellenfunktion (die vorgegebene Randbedingungen erfüllt)  $\tilde{\phi}$  gilt:

$$\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle \geq E_0,$$

wobei  $E_0$  die (exakte) Grundzustandsenergie ist. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn  $\tilde{\phi}$  Grundzustandswellenfunktion ist.

**Beweis**

Entwicklung von  $\tilde{\phi}$  in Eigenzuständen  $\psi_n$  von  $\hat{H}$ ,  $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ , ergibt:

$$\begin{aligned}\tilde{\phi} &= \sum_n \langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle \cdot \psi_n, & \sum_n |\langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle|^2 &= 1 \\ \langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle &= \sum_{n,m} \langle \tilde{\phi} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle \tilde{\phi} | \psi_m \rangle E_n \cdot \delta_{nm} \langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle \\ &= \sum_n E_n \langle \tilde{\phi} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle \\ &= \sum_n E_n |\langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle|^2 \\ &\geq \sum_n E_0 |\langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle|^2 = E_0\end{aligned}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn  $E_n = E_0$  oder  $|\langle \psi_n | \tilde{\phi} \rangle|^2 = 0$  für alle  $n$   
 $\Rightarrow$  nur Zustände mit  $E_n = E_0$  tragen zu  $\tilde{\phi}$  bei.

**Näherungsweise Bestimmung von Grundzustandswellenfunktionen mittels des Variationsprinzips:**

- Ansatz für die Testwellenfunktionen mit einem oder mehreren Parametern

$$\tilde{\phi} = \tilde{\phi}(\alpha)$$

- Berechnung des Energieerwartungswerts in Abhängigkeit von  $\alpha$

$$\langle E \rangle (\alpha) = \langle \tilde{\phi}(\alpha) | \hat{H} | \tilde{\phi}(\alpha) \rangle \quad (\tilde{\phi} \text{ normiert})$$

- Bestimmung optimaler Parameterwerte durch Minimierung von  $\langle E \rangle (\alpha)$ :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \alpha} = 0$$

$\Rightarrow$  Man erhält die unter den Einschränkungen des Ansatzes bestmögliche Wellenfunktionen (im Sinne optimaler Energie). Je besser der Ansatz, desto niedriger die Energie!

## 7.2 Nichtlineare Variationsprobleme

→ Übungen

## 7.3 Lineare Variationsprobleme

Eine besonders einfache Behandlung ergibt sich, wenn die Testfunktion bis auf einen Normierungsfaktor linear von den zu variierenden Parametern abhängt.

$$\tilde{\phi} \sim \sum_n \alpha_n \varphi_n$$

Die Testfunktionen bilden dann einen Vektorraum. Die Funktionen  $\varphi_n$  bilden eine - nicht notwendigerweise orthogonale - Basis dieses Raumes.

Berücksichtigung der Normierung:

$$\tilde{\phi} = N(\alpha) \sum_n \alpha_n \varphi_n$$

Berechnung des Normierungsfaktors:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle \\ &= \left\langle N \sum_m \alpha_m \varphi_m \left| N \sum_n \alpha_n \varphi_n \right. \right\rangle \\ &= |N|^2 \sum_{n,m} \alpha_m^* \alpha_n \cdot \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \\ \Rightarrow N(\alpha) &= \frac{1}{\sqrt{\sum_{n,m} \alpha_m^* \alpha_n \cdot \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle}} \quad (\text{reell gew\u00e4hlt}) \end{aligned}$$

Berechnung des Energieerwartungswertes:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle &= \left\langle N \sum_m \alpha_m \varphi_m \left| \hat{H} \right| N \sum_n \alpha_n \varphi_n \right\rangle \\ &= |N|^2 \sum_{n,m} \alpha_m^* \alpha_n H_{mn} \\ &= \frac{\sum_{n,m} \alpha_m^* \alpha_n H_{mn}}{\sum_{n,m} \alpha_m^* \alpha_n S_{mn}} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Es treten die \u00dcberlappmatrix  $S_{mn} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$  und die Hamiltonmatrix  $H_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle$ , also  $\hat{1}$  und  $\hat{H}$  dargestellt im Testraum, auf.

Im Folgenden beschränken wir uns zur Vereinfachung auf reelle Parameter  $\alpha$  und reelle Wellenfunktionen, da die Lösungen der zeitunabhängigen SGL (für chemisch relevante Probleme) immer reell wählbar sind. Für komplexe Größen würden sich analoge Gleichungen ergeben.

$$\langle E \rangle (\alpha) = \left\langle \tilde{\phi} \left| \hat{H} \right| \tilde{\phi} \right\rangle = \frac{\sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn}}{\sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn}}$$

Variation nach dem Parameter  $\alpha_j$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \langle E \rangle (\alpha) \\ &= \frac{\left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn} \right) - \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right)}{\left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right)^2} \end{aligned}$$

Zähler muß verschwinden  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn} \right) - \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right) \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn} \right) - \underbrace{\frac{\sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n H_{mn}}{\sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn}}}_{= \langle E \rangle} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left( \sum_{n,m} \alpha_m \alpha_n S_{mn} \right) \end{aligned}$$

$$0 = \sum_{n,m} (H_{mn} - \langle E \rangle \cdot S_{mn}) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} (\alpha_m \alpha_n)$$

$$\text{mit: } \frac{\partial}{\partial \alpha_j} (\alpha_m \alpha_n) = \frac{\partial \alpha_m}{\partial \alpha_j} \alpha_n + \alpha_m \frac{\partial \alpha_n}{\partial \alpha_j} = \delta_{mj} \alpha_n + \alpha_m \delta_{nj}$$

$$0 = \sum_{n,m} (H_{mn} - \langle E \rangle \cdot S_{mn}) \cdot (\delta_{mj} \alpha_n + \alpha_m \delta_{nj})$$

$$0 = \sum_n (H_{jn} - \langle E \rangle S_{jn}) \alpha_n + \sum_m (H_{mj} - \langle E \rangle S_{mj}) \alpha_m$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$0 = \sum_n (H_{jn} - \langle E \rangle S_{jn}) \alpha_n ,$$

da  $\underline{\underline{H}}$  und  $\underline{\underline{S}}$  hermitesch bzw. symmetrisch und daher

$$\begin{aligned} \sum_n (H_{jn} - \langle E \rangle S_{jn}) \alpha_n &= \sum_n (H_{nj} - \langle E \rangle S_{nj}) \alpha_n \\ &= \sum_m (H_{mj} - \langle E \rangle S_{mj}) \alpha_m . \end{aligned}$$

Der Parameter  $\alpha$  und die approximativen Energiewerte ergeben sich also als Lösung eines verallgemeinerten Eigenwertproblems:

$$0 = \left( \underline{\underline{H}} - \langle E \rangle \underline{\underline{S}} \right) \alpha$$

$$\underline{\underline{H}} \alpha = \langle E \rangle \underline{\underline{S}} \alpha$$

Für den Fall einer orthonormalen Basis

$$S_{nm} = \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$$

ergibt sich ein gewöhnliches Eigenwertproblem:

$$\underline{\underline{H}} \alpha = \langle E \rangle \alpha$$

Stellt man also die Wellenfunktion approximativ in einem Modellraum  $\{\varphi_n\}$  beschränkter Dimensionalität dar, so erhält man eine optimale Lösung im Sinne des Variationsprinzips einfach, in dem man alle Größen in diesem Raum darstellt und Gleichungen, die analog zu der exakten Schrödingergleichung sind, löst.

Während nichtlineare Variationsansätze im allgemeinen nur Grundzustandsenergien liefern, ergeben lineare Variationsansätze auch approximative Werte für die Energie angeregter Zustände. Für diese erfüllen die angeregten Zustände ein Variationsprinzip

$$\left\langle \tilde{\phi}_n \left| \hat{H} \right| \tilde{\phi}_n \right\rangle \geq E_n,$$

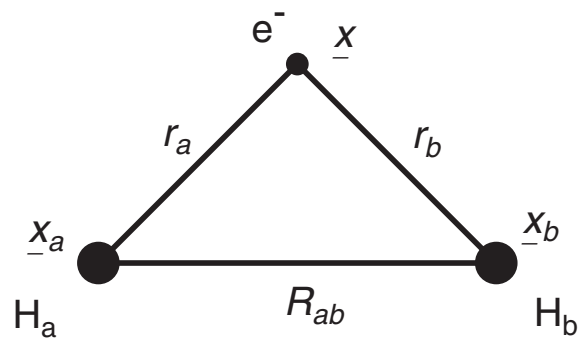
d.h. die approximativen angeregten Energien sind immer obere Grenzen für die exakten angeregten Energieeigenwerten entsprechender Anregungsquantenzahl.



# 8 Molekülorbitale

## 8.1 $\text{H}_2^+$ : Das WasserstoffmolekÜlion

Einfachstes Molekül:  $\text{H}_2^+$  → nur ein Elektron



Betrachte Bewegung des Elektrons im Feld der festen Atomkerne (→ Näherung):

zugehöriger Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

↑  
konstanter Term

$$r_a = |\underline{x} - \underline{x}_a|$$

$$r_b = |\underline{x} - \underline{x}_b|$$

→ analytische Lösung bekannt

Hier: näherungsweise Lösung (Variationsprinzip), die sich auf komplexere Moleküle verallgemeinern läßt.

Lösung für das Wasserstoffatom  $H_a$  (ohne Atom  $H_b$ ):

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} = \hat{T} + \hat{V}_a$$

$$\Rightarrow \psi = \psi_{nlm}(\underline{x} - \underline{x}_a)$$

Lösung für das Atom  $H_b$ :

$$\hat{H}_b = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} = \hat{T} + \hat{V}_b$$

$$\Rightarrow \psi = \psi_{nlm}(\underline{x} - \underline{x}_b)$$

Gesamtproblem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_a + \hat{V}_b = \hat{H}_a + \hat{V}_b = \hat{H}_b + \hat{V}_a$$

Näherungsansatz:

Linearkombination der Grundzustandswellenfunktionen der Atome  $H_a$  und  $H_b$

$$\psi = c_a \psi_{1s}(\underline{x} - \underline{x}_a) + c_b \psi_{1s}(\underline{x} - \underline{x}_b)$$

→ allgemeiner Ansatz zur Konstruktion von Molekülorbitalen

**linear combination of atomic orbitals**

**LCAO**

Bestimmung der optimalen Wellenfunktionen und Energien mittels linearer Variationsrechnung:

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad \Rightarrow$$

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}} = E \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}}$$

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle & \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle \\ \langle \psi_b | \hat{H} | \psi_a \rangle & \langle \psi_b | \hat{H} | \psi_b \rangle \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \langle \psi_a | \psi_a \rangle & \langle \psi_a | \psi_b \rangle \\ \langle \psi_b | \psi_a \rangle & \langle \psi_b | \psi_b \rangle \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{c}} = \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

Betrachtung der Matrixelemente:

$$\begin{aligned}\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle &= \langle \psi_a | \hat{H}_a + \hat{V}_b | \psi_a \rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{H}_a | \psi_a \rangle + \langle \psi_a | \hat{V}_b | \psi_a \rangle \\ &= \langle \psi_a | E_H | \psi_a \rangle + \left\langle \psi_a \left| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right| \psi_a \right\rangle \\ &= E_H - C\end{aligned}$$

$C = \left\langle \psi_a \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right| \psi_a \right\rangle$  ist das Coulomb-Integral und beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung mit dem anderen Atomkern.

$$\begin{aligned}\langle \psi_b | \hat{H} | \psi_b \rangle &= \langle \psi_b | \hat{H}_b + \hat{V}_a | \psi_b \rangle \\ &= E_H - C\end{aligned}$$

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \psi_b \rangle = 1$$

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = S \quad (\text{Überlapp - Integral})$$

$$\begin{aligned}\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle &= \langle \psi_a | \hat{H}_b | \psi_b \rangle + \langle \psi_a | \hat{V}_a | \psi_b \rangle \\ &= E_H \cdot \langle \psi_a | \psi_b \rangle - \left\langle \psi_a \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right| \psi_b \right\rangle \\ &= E_H \cdot S - A\end{aligned}$$

$A = \left\langle \psi_a \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right| \psi_b \right\rangle$  ist das Austausch-Integral.

Kurzschreibweise:

$$\begin{aligned}\alpha &= \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \hat{H} | \psi_b \rangle = E_H - C \\ \beta &= \langle \psi_b | \hat{H} | \psi_a \rangle = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle = E_H \cdot S - A\end{aligned}$$

Damit:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - E \cdot S \\ \beta - E \cdot S & \alpha - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

nichttriviale Lösung fr E-Eigenwerte mit:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E \cdot S \\ \beta - E \cdot S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - E \cdot S)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - E \cdot S)$$

$$\alpha \mp \beta = E \mp E \cdot S$$

$$\Rightarrow E = \frac{\alpha \mp \beta}{1 \mp S} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

zugehrige Wellenfunktionen:

$$\begin{pmatrix} \alpha - \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} & \beta - S \cdot \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \\ \beta - S \cdot \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} & \alpha - \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\alpha(1 \pm S) - (\alpha \pm \beta)}{1 \pm S} & \frac{\beta(1 \pm S) - S \cdot (\alpha \pm \beta)}{1 \pm S} \\ \frac{\beta(1 \pm S) - S \cdot (\alpha \pm \beta)}{1 \pm S} & \frac{\alpha(1 \pm S) - (\alpha \pm \beta)}{1 \pm S} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\frac{1}{1 \pm S} \begin{pmatrix} \pm \alpha \cdot S \mp \beta & \beta - S\alpha \\ \beta - S\alpha & \pm \alpha \cdot S \mp \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\frac{\beta - S\alpha}{1 \pm S} \begin{pmatrix} \mp 1 & 1 \\ 1 & \mp 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \mp 1 & 1 \\ 1 & \mp 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \mp c_a + c_b = 0 \quad c_a = \pm c_b$$

Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle = \langle c_a \psi_a + c_b \psi_b | c_a \psi_a + c_b \psi_b \rangle \\ &= c_a^2 \langle \psi_a | \psi_a \rangle + c_a c_b \langle \psi_a | \psi_b \rangle + c_b c_a \langle \psi_b | \psi_a \rangle + c_b^2 \langle \psi_b | \psi_b \rangle \quad (c \text{ reell}) \\ &= c_a^2 + c_b^2 + 2 \cdot S \cdot c_a c_b \end{aligned}$$

F\u00fcr  $c_a = c_b$ :

$$\begin{aligned} 1 &= (2 + 2S) c_a^2 \\ \Rightarrow c_a &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{aligned}$$

F\u00fcr  $c_a = -c_b$ :

$$\begin{aligned} 1 &= (2 - 2S) c_a^2 \\ \Rightarrow c_a &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{aligned}$$

Einsetzen der Matrixelemente von vorne:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} = \frac{(E_H - C) \pm (E_H \cdot S - A)}{1 \pm S} = \frac{E_H \cdot (1 \pm S) - (C \pm A)}{1 \pm S} \\ &= E_H - \frac{C \pm A}{1 \pm S} \end{aligned}$$

Zwei L\u00f6sungen:

**bindend (+ -Fall)**

$$E = E_H - \frac{C + A}{1 + S} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \Rightarrow \text{keine Knotenebene}$$

**antibindend (- -Fall)**

$$E = E_H - \frac{C - A}{1 - S} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

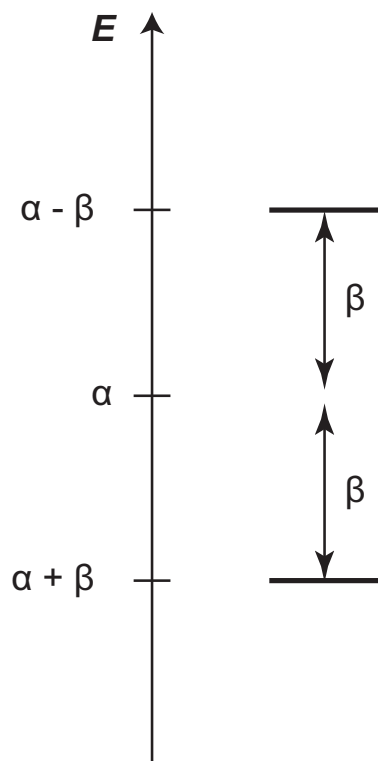
$$c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \Rightarrow \text{Knotenebene zwischen den } H\text{-Atomen}$$

Vereinfachende Näherung:

$$S \ll 1, \alpha \cdot S \ll \beta \Rightarrow S = 0$$

$$E = \alpha \pm \beta$$

## MO-Diagramm



## 8.2 Delokalisierte Bindungen

System mit  $N$  Atomkernen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \sum_{n=1}^N V_n(\underline{x})$$

für die Bewegung eines Elektrons im Feld der Kerne.

LCAO-Ansatz für die Wellenfunktion:

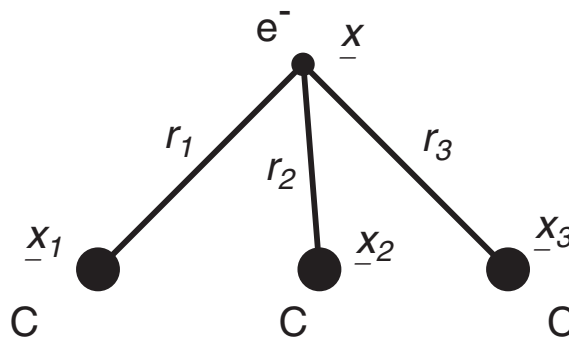
$$\psi = \sum_{n=1}^N c_n \cdot \psi_n(\underline{x})$$

$\uparrow$   
 Wellenfunktion  
 für Atom  $n$

Die Wellenfunktion  $\psi_n$  muß nicht unbedingt eine Grundzustandswellenfunktion sein, sie kann z.B. eine 2p-Funktion bei der Beschreibung von organischen  $\pi$ -Elektronensystemen sein.

Beispiel:

Drei Atome in einer Linie



$$r_1 = |\underline{x} - \underline{x}_1|, \quad r_2 = |\underline{x} - \underline{x}_2|, \quad r_3 = |\underline{x} - \underline{x}_3|$$

Approximativer Hamiltonoperator aus linearer Variationsrechnung:

$$H = \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_3 \rangle \\ \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_3 \rangle \\ \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_3 \rangle \end{pmatrix}$$

Nur nächste Nachbarn wechselwirken

$$\Rightarrow \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_3 \rangle = 0$$

### „tight binding“-Näherung , Hückel-Theorie

Gleichzeitig werden auch alle Überlapp-Integrale  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  für  $(i \neq j)$  vernachlässigt.

Identische Atome:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_3 \rangle = \alpha \\ \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_3 \rangle = \beta \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Eigenwertgleichung:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

( $\Rightarrow$  Lösung: Übungsblatt)

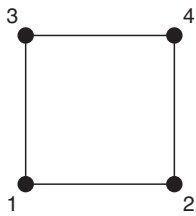


4 linear angeordnete Atome:

$$\Rightarrow \hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

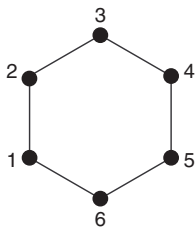
usw.

Zyklische Anordnungen ( $\Rightarrow$  Aromaten)



jedes Element hat zwei Nachbarn

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$



$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Dieses Problem ist allgemein lösbar.

Schrödingergleichung:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

andere Schreibweise:

$$\beta c_{j-1} + (\alpha - E) c_j + \beta c_{j+1} = 0$$

Zyklische Randbedingungen  $c_j = c_{j+N}$ , wobei  $N$  die Periodenlänge.

(Hier  $N = 4$ :  $c_0 = c_4$ ,  $c_1 = c_5$ , ...)

Die Lösungen

$$c_j = e^{2\pi i \frac{j}{N} \cdot n} \quad n = 0, 1, \dots, N - 1$$

erfüllen periodische Randbedingungen:

$$c_{j+N} = e^{2\pi i \frac{j+N}{N} \cdot n} = \underbrace{e^{2\pi i \frac{j}{N} \cdot n}}_{=c_j} \cdot \underbrace{e^{2\pi i \cdot n}}_{=1}$$

Einsetzen in die SGL:

$$\beta e^{2\pi i \frac{j-1}{N} \cdot n} + (\alpha - E) e^{2\pi i \frac{j}{N} \cdot n} + \beta e^{2\pi i \frac{j+1}{N} \cdot n} = 0$$

$$\beta e^{-2\pi i \frac{n}{N}} + (\alpha - E) + \beta e^{2\pi i \frac{n}{N}} = 0$$

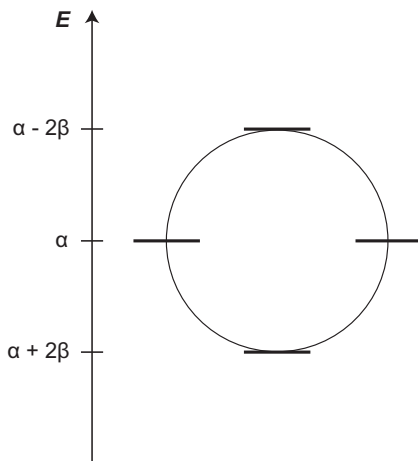
$$E - \alpha = \beta \left( e^{2\pi i \frac{n}{N}} + e^{-2\pi i \frac{n}{N}} \right)$$

$$E = \alpha + 2 \cdot \beta \cos \left( 2\pi \frac{n}{N} \right)$$

Energieeigenwerte für  $N = 4$ :

$$E_0 = \alpha + 2\beta, \quad E_1 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - 2\beta, \quad E_4 = \alpha$$

graphische Darstellung

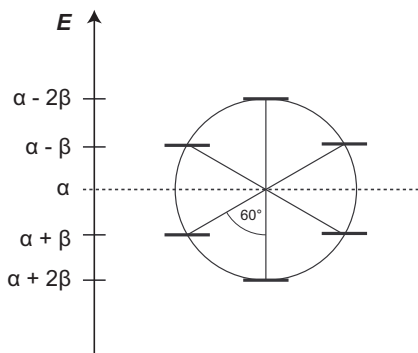


mittlere Bindungsenergie der besetzten Zustände:  $\frac{2 \cdot 2\beta}{4} = \beta$

→ kein Energiegewinn verglichen mit lokalisierten Bindungen

→ keine Aromatizität

$N = 6$



mittlere Bindungsenergie der besetzten Zustände:  $\frac{2 \cdot 2\beta + 4 \cdot \beta}{6} = \frac{4}{3}\beta$

→ Energiegewinn verglichen mit lokalisierten Bindungen

→ Aromatizität

**Hückel-Beschreibung aromatischer Ringsysteme**

$4 \cdot N + 2$ -Regel

Grenzfall beliebig großer Ringe  $N \rightarrow \infty$ :

Eindimensionaler Festkörper.

→ Band von Energiezuständen zwischen  $\alpha + 2\beta$  und  $\alpha - 2\beta$ , die dicht liegen.

→ besetzte Zustände mit Energien zwischen  $\alpha + 2\beta$  und  $\alpha$ .

Beschreibung des Kontinuums: Winkel  $\phi$

$$\begin{aligned}\phi &= 2\pi \frac{n}{N} \\ E(\phi) &= \alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos(\phi)\end{aligned}$$

mittlere Energie der besetzten Zustände

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} E(\phi)}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} 1} \\ &= \frac{1}{\pi} \left( \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos(\phi) \right) \\ &= \alpha + \frac{1}{\pi} 2 \cdot \beta \cdot [\sin(\phi)]_{-\pi/2}^{\pi/2} \\ &= \alpha + \frac{4}{\pi} \cdot \beta\end{aligned}$$

Bindungsenergie  $\frac{4}{\pi}\beta \approx 1.3 \cdot \beta$

→ Energiegewinn durch Delokalisation

→ **Bandstruktur in Metallen/Festkörpern**

## 8.3 MO-Diagramme mehratomiger Moleküle

Molekülorbitale: lokalisierte und delokalisierte Darstellungen möglich

Diskussion am Beispiel des Methan-Moleküls:

Lokalisierte Darstellung der bindenden Molekülorbitale basierend auf  $sp^3$ -Hybridorbitalen des C-Atom

$$\begin{pmatrix} \psi_{sp^3,1} \\ \psi_{sp^3,2} \\ \psi_{sp^3,3} \\ \psi_{sp^3,4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_s \\ \psi_{p_x} \\ \psi_{p_y} \\ \psi_{p_z} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\psi}_{sp^3} = \underline{U} \underline{\psi}_C$$

Vier lokalisierte  $\sigma$ -Bindungen mit den 1s-Orbitalen der vier H-Atoms

vier bindende Orbitale ( $j = 1, \dots, 4$ ):

$$\psi_{\sigma,j} = N_{\sigma} \cdot (\psi_{sp^3,j} + \psi_{H,j})$$

$$\underline{\psi}_{\sigma} = N_{\sigma} \cdot (\underline{\psi}_{sp^3} + \underline{\psi}_H) = N_{\sigma} \cdot (\underline{U} \underline{\psi}_C + \underline{\psi}_H)$$

vier antibindende Orbitale ( $j = 1, \dots, 4$ ):

$$\psi_{\sigma^*,j} = N_{\sigma^*} \cdot (\psi_{sp^3,j} - \psi_{H,j})$$

$$\underline{\psi}_{\sigma^*} = N_{\sigma^*} \cdot (\underline{\psi}_{sp^3} - \underline{\psi}_H) = N_{\sigma^*} \cdot (\underline{U} \underline{\psi}_C - \underline{\psi}_H)$$

Lokalisierte Orbitale enthalten Beiträge der s- und p-Orbitale des C-Atoms:  
keine eindeutigen Energiewerte der individuellen Orbitale,  
nur die Gesamtenergie aller Elektronen ist eindeutig definiert

Entmischung der Beiträge der s- und p-Orbitale durch Multiplikation mit  $\underline{U}^{-1} = \underline{U}^+$ :

$$\underline{U}^+ \underline{\psi}_\sigma = N_\sigma \cdot (\underline{\psi}_C + \underline{U}^+ \underline{\psi}_H)$$

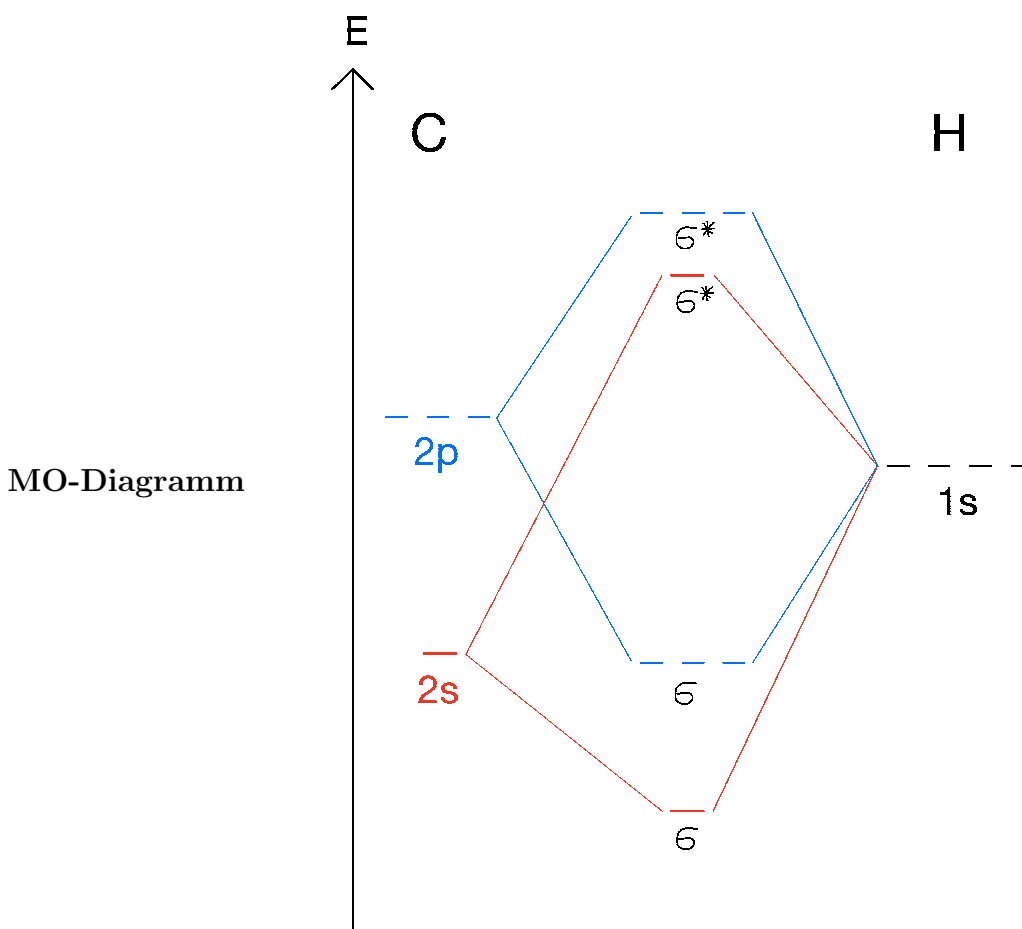
$$\underline{U}^+ \underline{\psi}_H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{H,1} \\ \psi_{H,2} \\ \psi_{H,3} \\ \psi_{H,4} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \psi_{H,1} + \psi_{H,2} + \psi_{H,3} + \psi_{H,4} \\ \psi_{H,1} + \psi_{H,2} - \psi_{H,3} - \psi_{H,4} \\ \psi_{H,1} - \psi_{H,2} + \psi_{H,3} - \psi_{H,4} \\ \psi_{H,1} - \psi_{H,2} - \psi_{H,3} + \psi_{H,4} \end{pmatrix}$$

Analoges gilt für die antibindende Orbitale

Folglich:

das delokalisierte Orbital  $\frac{1}{2}(\psi_{H,1} + \psi_{H,2} + \psi_{H,3} + \psi_{H,4})$  kombiniert mit  $\psi_s$ ,

das delokalisierte Orbital  $\frac{1}{2}(\psi_{H,1} + \psi_{H,2} - \psi_{H,3} - \psi_{H,4})$  kombiniert mit  $\psi_{p_x}$ , ...



# 9 Störungstheorie

Veränderung der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen aufgrund kleiner Zusatzbeiträge (→ Störungen) zu einem Hamiltonoperator mit bekannten Eigenfunktionen.

„Ungestörter“ Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  mit bekannten Eigenwerten  $E_n^{(0)}$  und Eigenfunktionen  $\psi_n^{(0)}$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

Gesucht:

Eigenwerte und Eigenfunktionen des vollständigen, „gestörten“ Hamiltonoperators

$$H = \hat{H}_0 + \hat{H}_S$$

↑  
Störung

Entwicklung der Eigenfunktion  $\psi$  und des Eigenwerts  $E$  in einer Reihe, wobei die Beiträge immer höhere Potenz von  $H_S$  erhalten und daher bei einem kleinem  $H_S$  immer kleiner werden:

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{H}_S) \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\begin{array}{ccccccc} \psi_n = & \psi_n^{(0)} & + & \psi_n^{(1)} & + & \psi_n^{(2)} & + \dots \\ E_n = & E_n^{(0)} & + & E_n^{(1)} & + & E_n^{(2)} & + \dots \\ & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & \\ & H_S - & & H_S - & & H_S^2 - & \\ & \text{unabhängige} & & \text{proportionale} & & \text{proportionale} & \\ & \text{Beiträge} & & \text{Beiträge} & & \text{Beiträge} & \end{array}$$

Um die Entwicklung anschaulicher zu machen, führen wir einen formalen Parameter  $\lambda$  ein:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}_S$$

( $\lambda$  kann dann am Ende der Rechnung gleich 1 gesetzt werden)

Dann folgt:

$$\left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_S \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Anmerkung: Die so erhaltene Wellenfunktion ist nicht (auf Eins) normiert. Lediglich die ungestörten Wellenfunktionen  $\psi_n^{(0)}$  sind normiert.

Einsetzen ergibt:

$$\begin{aligned} & \left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_S \right) \left( \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) = \\ & \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left( \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) \end{aligned}$$

Ausmultiplizieren (nur Terme bis  $\lambda^2$  explizit berücksichtigt):

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} + \lambda \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \dots + \\ & \quad \lambda \hat{H}_S \psi_n^{(0)} + \lambda^2 \hat{H}_S \psi_n^{(1)} + \dots = \\ & E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + \dots + \\ & \quad \lambda E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + \dots + \\ & \quad \quad \lambda^2 E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + \dots \end{aligned}$$

Sortieren nach Potenzen von  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \right) \\ &+ \lambda \cdot \left( \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}_S \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \right) \\ &+ \lambda^2 \left( \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}_S \psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \right) \\ &\dots \end{aligned}$$



Damit die Gleichung für beliebiges  $\lambda$  erfüllt ist, muß jeder Term in der  $\lambda$ -Reihe einzeln verschwinden.

$$0 = \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

→ nach Voraussetzung erfüllt

$$0 = \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}_S \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

Gleichung für erste Ordnung

$$0 = \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}_S \psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}$$

Gleichung für zweite Ordnung

Gleichungen höherer Ordnung ergeben sich analog.

Die Wellenfunktionsbeiträge werden in der Ausgangsbasis  $\{\psi_n^{(0)}\}$  entwickelt:

$$\begin{aligned} \psi_n^{(1)} &= \sum_m c_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} \\ \psi_n^{(2)} &= \sum_m c_{nm}^{(2)} \psi_m^{(0)} \\ &\vdots \\ \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} &= \sum_m c_{nm}^{(1)} \hat{H}_0 \psi_m^{(0)} = \sum_m c_{nm}^{(1)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} \\ \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} &= \sum_m c_{nm}^{(2)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Der Störoperator  $\hat{H}_S$  wird ebenfalls in dieser Basis dargestellt:

$$\hat{H}_S \tilde{\psi} = \sum_m \psi_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \tilde{\psi} \rangle$$

Gleichung erster Ordnung:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_m c_{nm}^{(1)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} + \sum_m \psi_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(0)} \sum_m c_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \\ 0 &= \sum_m \psi_m^{(0)} \cdot \left( c_{nm}^{(1)} E_m^{(0)} + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(0)} c_{nm}^{(1)} - E_n^{(1)} \delta_{nm} \right) \\ \Rightarrow 0 &= c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{nm} \end{aligned}$$

Für  $n = m$  erhält man

$$0 = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)}$$

### Energiekorrektur 1. Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Für  $n \neq m$  erhält man

$$0 = c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Ist der ungestörte Eigenwert  $E_n^{(0)}$  nicht entartet, also  $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \neq 0$  für jedes  $n \neq m$ , so folgt

### Wellenfunktionskorrektur 1. Ordnung

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{für } n \neq m$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \psi_m^{(0)} \cdot \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

(Aus Normierungsgründen wird  $c_{nn}^{(0)} = 0$  gewählt.)

Ist der Eigenwert  $E_n^{(0)}$  entartet, so muß man vorsichtiger vorgehen ( $\rightarrow$  entartete Störungstheorie).  
Ist  $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$ , so läßt sich die Gleichung nur erfüllen, wenn

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle = 0.$$

Der Störoperator  $\hat{H}_S$  muß also im Raum der entarteten Zustände diagonal sein:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle \delta_{nm}$$

Diese Bedingung läßt sich durch eine unitäre Transformation im Raum der entarteten Zustände aber immer erfüllen. Die ungestörte Basis  $\{\psi_n^{(0)}\}$  muß also nur geeignet gewählt werden.

Gleichung 2. Ordnung:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_m c_{nm}^{(2)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} + \sum_m \psi_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\quad - E_n^{(0)} \sum_m c_{nm}^{(2)} \psi_m^{(0)} - E_n^{(1)} \sum_m c_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \\ 0 &= \sum_m \psi_m^{(0)} \cdot \left( c_{nm}^{(2)} E_m^{(0)} + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \sum_j c_{nj}^{(1)} \psi_j^{(0)} \rangle - c_{nm}^{(2)} E_n^{(0)} - c_{nm}^{(1)} E_n^{(1)} - \delta_{nm} E_n^{(2)} \right) \\ 0 &= c_{nm}^{(2)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) - c_{nm}^{(1)} E_n^{(1)} - \delta_{nm} E_n^{(2)} + \sum_j c_{nj}^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_j^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Für  $n = m$  erhält man:

$$\begin{aligned} 0 &= -E_n^{(2)} + \sum_j c_{nj}^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_j^{(0)} \rangle \\ E_n^{(2)} &= \sum_{\substack{j \\ j \neq n}} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \end{aligned}$$

### Energiekorrektur 2. Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ j \neq n}} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Höhere Korrekturen werden selten genutzt und werden daher hier nicht explizit diskutiert.

## Beispiel: Orbitalenergien in Mehrelektronensystemen in der Abschirmfeldnäherung

Einelektronenatome: H, He<sup>+</sup>, ...

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \cdot R_{nl}(r) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \cdot r^l \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot P_{nl}(r)$$

$P_{nl}(r)$ : Polynom ( $n - l - 1$ )-ter Ordnung mit  $P_{nl}(0) \neq 0$ .

$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$  fällt mit  $r^l$  für  $r \rightarrow 0$  ab.

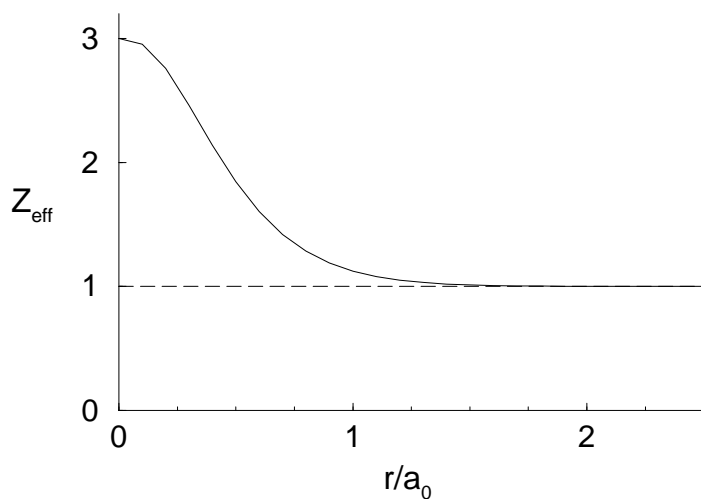
### Mehrelektronenatome: Li als Beispiel

Elektronenkonfiguration: (1s)<sup>2</sup>2s

1s-Elektronen schirmen die effektive Kernladung ab:

$$Z_{eff}(r) = Z - \int_0^r dr' \rho(r')$$

$\rho$  ist die radiale Dichte der anderen Elektronen



$$Z_0 = \lim_{r \rightarrow \infty} Z_{eff}(r) \quad (= 1 \text{ für (ungeladene) Atome})$$

Potential in Abschirmfeldnäherung

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Z_{eff}(r) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{Z_0 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{(Z_{eff}(r) - Z_0) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{aligned}$$

Störungstheoretische Behandlung:

$$\hat{H}_0 = \hat{T} - \frac{Z_0 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

→ Einelektronenatom mit Kernladungszahl  $Z_0$

$$\hat{H}_S = -\frac{(Z_{eff}(r) - Z_0) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = V_S(r)$$

→ energienenkendes Störpotential  $V_S(r)$ , groß für kleine  $r$

Energie 0.Ordnung

$$E_n^{(0)} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{Z_0^2}{n^2}$$

$l$ -unabhängig, s,p,d,.. entartet

Energiekorrektur 1.Ordnung

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)} &= \langle \psi_{nlm}^{(0)} | V_S(r) | \psi_{nlm}^{(0)} \rangle \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}|^2 |R_{nl}|^2 \cdot V_S(r) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}|^2 V_S(r) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 r^{2l} \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot |P_{nl}(r)|^2 V_S(r) \end{aligned}$$

→ Integral betragsmäßig um so größer, je kleiner  $l$  ist.

Integralwert immer negativ, da Störpotential  $V_S(r)$  negativ

$$E_{n0}^{(1)} < E_{n1}^{(1)} < E_{n2}^{(1)}$$

Aufhebung der s, p, d, .. Entartung durch das Feld der anderen Elektronen

→ Orbitalenergien steigen in der Reihe s, p, d, ..

Effekt um so größer, je mehr andere Elektronen vorhanden sind

→ s, p, d, .. Energieabstände wachsen mit der Periodenzahl

(vgl. NH<sub>3</sub>/PH<sub>3</sub> Hybridisierung)

Ionen mit Ladung  $Q$ :  $Z_0 = 1 + Q$ :

Betrag der ungestörte Energie  $E_n^{(0)}$  steigt quadratisch mit  $Q$ ,

Energiekorrektur  $E_{nl}^{(1)}$  schwächer  $Q$ -abhängig

→ mit steigender Ladung steigt die Bedeutung der Hauptquantenzahl  $n$  verglichen mit s, p, d, ..

(vgl. ladungsabhängige Reihenfolge der 3d und 4s-Orbitale bei Übergangsmetallen)

# Anhang

## Radialgleichung des H-Atoms: Lösungsskizze

Bestimmung der **gebundenen Lösungen** ( $E < 0$ )

### 1. Analyse des asymptotischen Verhaltens

$$-\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) R_{nl}(r) = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R_{nl}(r)$$

$$r \text{ groß} \Rightarrow -\frac{\partial^2 R_{nl}(r)}{\partial r^2} \approx \frac{2mE}{\hbar^2} R_{nl}(r)$$

$$R_{nl}(r) = c_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \cdot r} + \underbrace{c_2 \cdot e^{\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \cdot r}}_{\text{nicht normierbarer Anteil}}$$

$R_{nl}(r)$  verhält sich asymptotisch wie  $e^{-\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \cdot r}$

### 2. Lösungsansatz:

$$R_{nl}(r) = \tilde{R}_{nl}(r) \cdot e^{-\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \cdot r}$$

Einsetzen dieses Ansatzes ergibt die modifizierte DGL

$$-\left(\frac{\partial^2 \tilde{R}_{nl}}{\partial r^2} - 2 \cdot \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \left(\frac{\partial \tilde{R}_{nl}}{\partial r} + \frac{1}{r} \tilde{R}_{nl}\right) + \frac{2}{r} \frac{\partial \tilde{R}_{nl}}{\partial r}\right) - \left(\frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \tilde{R}_{nl} = 0$$

### 3. Potenzreihenansatz:

$$\begin{aligned}\tilde{R}_{nl}(r) &= \sum_j c_j(n, l) \cdot r^j \quad \Rightarrow \\ 0 &= \sum_j -c_j \cdot j(j-1) \cdot r^{j-2} + 2\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}} \cdot (c_j \cdot j \cdot r^{j-1} + c_j \cdot r^{j-1}) \\ &\quad - 2c_j \cdot j \cdot r^{j-2} - 2\frac{Z}{a_0} \cdot c_j \cdot r^{j-1} + l(l+1) \cdot c_j \cdot r^{j-2}\end{aligned}$$

Sortieren nach Potenzen

$$\begin{aligned}0 &= \sum_j c_j \cdot r^{j-2} \left( \underbrace{-j(j-1) - 2j + l(l+1)}_{=-j(j+1)} \right) + c_j \cdot r^{j-1} \cdot \left( 2\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}(j+1) - 2\frac{Z}{a_0} \right) \\ 0 &= \sum_j c_j \cdot r^{j-2} (l(l+1) - j(j+1)) + 2c_{j-1}r^{j-2} \left( \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}j - \frac{Z}{a_0} \right) \\ 0 &= \sum_j \left( c_j (l(l+1) - j(j+1)) + 2c_{j-1} \left( \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}j - \frac{Z}{a_0} \right) \right) \cdot r^{j-2} \\ \Rightarrow c_j (l(l+1) - j(j+1)) &= 2c_{j-1} \left( \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}j - \frac{Z}{a_0} \right)\end{aligned}$$

Rekursionsrelation für die Koeffizienten  $c_j$ .

Die Normierbarkeitsbedingung lassen sich nur erfüllen, wenn die Potenzreihe oben und unten abbricht:

$$\begin{aligned}c_{max+1} &= c_{min-1} = 0 \\ \Rightarrow 0 &= 2 \cdot c_{max} \cdot \left( \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}(max+1) - \frac{Z}{a_0} \right) \\ 0 &= c_{min} (l(l+1) - min(min+1))\end{aligned}$$

Damit ergibt sich z.B. für die Energie:

$$\begin{aligned}0 &= \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}(max+1) - \frac{Z}{a_0} \quad \Rightarrow \\ E &= -\frac{Z^2 \hbar^2}{2m a_0 (max+1)^2} = -\frac{Z^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \underbrace{\frac{1}{(max+1)^2}}_{\substack{\text{Quanten-} \\ \text{zahl } n}}\end{aligned}$$



Die maximale Potenz in der Reihenentwicklung ist also  $n-1$ .

Die zweite Abbruchbedingung zeigt, daß die minimale Potenz durch die Drehimpulsquantenzahl  $l$  gegeben ist:

$$min = l .$$

Damit gilt also  $n-1 \geq l$ .

Die Energieeigenwerte sind unabhängig von der Quantenzahl  $l$ . Dies ist eine spezielle Eigenschaft des Coulombpotentials.

Die Unabhängigkeit der Eigenwerte von der Quantenzahl  $m$  ist hingegen eine allgemeine Eigenschaft zentralsymmetrischer Potentiale  $V = V(r)$  ( $\rightarrow$  siehe  $\hat{L}^2$ ).