

# **PC II-Quantenmechanik**

**Wird während des Semesters vervollständigt**

Gregor Diezemann

9. November 2016



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>5</b>
1.1	Quantenmechanik in der Chemie . . . . .	5
1.2	Prinzipien der klassischen Physik . . . . .	6
1.3	Zusammenbruch des klassischen Gebäudes . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Welle-Teilchen-Dualismus - Schrödinger-Gleichung</b>	<b>9</b>
2.1	Photoelektrischer Effekt (Licht als Teilchen) . . . . .	9
2.2	Doppelspaltexperiment (Licht als Welle) . . . . .	11
2.3	Quantenfußball (Teilchen als Welle) . . . . .	12
2.4	Materiewellen - Schrödinger-Gleichung . . . . .	14
2.4.1	Wellengleichung . . . . .	14
2.4.2	Schrödinger-Gleichung . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Einfache Systeme</b>	<b>19</b>
3.1	Eindimensionale Quantensysteme . . . . .	19
3.1.1	Freies Teilchen . . . . .	21
3.1.2	Teilchen im Kasten . . . . .	23
3.1.3	Tunneleffekt . . . . .	29
3.2	Der harmonische Oszillator . . . . .	31
3.3	Bewegung in 2 Dimensionen . . . . .	35
3.3.1	Zweidimensionaler Potentialtopf . . . . .	36
3.3.2	Rotationen . . . . .	39
3.4	Rotation in drei Dimensionen . . . . .	44
3.5	Bewegung im Coulombpotential: Das Wasserstoffatom . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Axiomatische Quantenmechanik</b>	<b>55</b>
4.1	Eigenschaften linearer Operatoren . . . . .	55
4.2	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	60
4.3	Die Dirac-Schreibweise . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Mehrelektronensysteme: Atome</b>	<b>71</b>
5.1	Der Spin . . . . .	72
5.2	Definition von Drehimpulsoperatoren . . . . .	75
5.3	Identische Teilchen und Pauli-Prinzip . . . . .	77
5.4	Konfigurationen komplexer Atome . . . . .	80
5.4.1	Zentralfeldnäherung . . . . .	80
5.4.2	Konfigurationen . . . . .	83
5.5	Atomzustände - Drehimpulskopplung . . . . .	84
5.5.1	Drehimpulskopplung . . . . .	85
5.5.2	Atomzustände - Termsymbole . . . . .	86
5.5.3	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Näherungsverfahren in der Quantenmechanik</b>	<b>97</b>

6.1	Das Variationsverfahren . . . . .	97
6.2	Zeitunabhängige Störungstheorie . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Moleküle, chemische Bindungen</b>	<b>109</b>
7.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	109
7.2	Das $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	112
7.3	Das $H_2$ -Molekül . . . . .	118
7.4	Konfigurationen zweiatomiger Moleküle . . . . .	119
7.5	Terme zweiatomiger Moleküle . . . . .	124
7.6	Mehratomige Moleküle . . . . .	126
7.7	Molekül-Schwingungsspektren und -Rotationen . . . . .	126

# 1 Einführung

## Vorbemerkung

Dieses Skript lehnt sich eng an die Physikalische Chemie II-Vorlesung an. (Auf der homepage der AG Theoretische Chemie ist ein früheres Skript, das teilweise etwas umfangreicher ist, verfügbar.) Selbstverständlich lassen sich Fehler und Unklarheiten nicht vermeiden. Darum bin ich für jede Anmerkung dankbar. Es ist nach einer Vorlage von L. Steidl entstanden, ohne die es niemals zustande gekommen wäre.

Für konstruktive Kritik möchte ich mich bedanken bei:

J. Berg, S. Burger, V. Colligs, L. Deneke, D. Dietzel, C. Düsing, J. Emsermann, A. Gutmann, M. Hanner, M. Joos, P. Keil, C. Kling, R. Krini, A. Köhn, B. Leibauer, G. Linden, M. Preuss, K. Schad, J. Müller, M. Poniatowski, D. Schärf, J. Schneider, J.M. Schulein, W. Schwalbach, R. Staff, M. Steinmann, S. Stöttinger, S. Stopkowicz, A. Weidkamp.

!!Um weitere Kritik und Anmerkungen wird gebeten!!

## Literaturempfehlungen

Die Vorlesung hält sich an kein spezielles Buch. Deshalb läßt sich schwerlich ein bestimmtes Buch empfehlen. Bevor man sich ein Buch zulegt, sollte man es sich nach Möglichkeit zunächst ausleihen. Neben den eingängigen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie läßt sich noch das Quantenmechanikbuch von Atkins und Friedman (P. W. Atkins und R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics) empfehlen.

### 1.1 Quantenmechanik in der Chemie

Die Quantenmechanik (QM) beschäftigt sich mit dem Verhalten von Materie im sogenannten mikroskopischen Bereich von einigen Angström, sie beginnt somit dort, wo die klassische Mechanik 'endet'. Tatsächlich ist sie die einzige physikalische Theorie, die das Verhalten von Atomen bzw. Molekülen korrekt beschreibt und deswegen für die Chemie von eminenter Wichtigkeit.

Die Vorlesung PC II gibt eine Einführung in die Quantenmechanik für Studierende der Chemie und der Biomedizinischen Chemie. Sie ist bei einem möglichst geringen Anteil an Mathematik derart gestaltet, dass sie die für Chemiker wichtigen Grundlagen schafft. Die verwendete Mathematik beschränkt sich im Wesentlichen auf Differentialrechnung, Integralrechnung und lineare Algebra. Die benötigten Grundlagen der klassischen Physik werden in der Vorlesung selbst erarbeitet.

Die für alle Bereiche der Chemie wichtigsten Anwendungsbereiche der QM sind:

- Atomtheorie
- Theorie der chemischen Bindung
- Molekül-Orbital Theorie
- Grundlagen der Spektroskopie

## 1.2 Prinzipien der klassischen Physik

Die klassische Physik beschreibt hauptsächlich das Verhalten von Materie und von (elektromagnetischer) Strahlung. Die entsprechenden theoretischen Ansätze sind die (klassische) Mechanik zur Beschreibung von materiellen Systemen und die Wellentheorie, die zum Verständnis von Strahlungsphänomenen herangezogen wird. Stichpunktartig lassen sich diese Theorien folgendermaßen charakterisieren:

### Mechanik

Grundlegend sind die Newton'schen Axiome, wobei diesen Axiomen entsprechend Bewegungsgleichungen aufgestellt und gelöst werden. Das geschieht im Prinzip folgendermaßen:

Nach dem Newton'schen Kraftgesetz gilt:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (1.1)$$

Die Beschleunigung  $\vec{a}$  ist definiert als zeitliche Ableitung der Geschwindigkeit  $\vec{v}$ , welche wiederum als zeitliche Ableitung des Ortes  $\vec{r}$  definiert ist. Gleichung (1.1) ist also eine Differentialgleichung, welche sich mit Hilfe bekannter Anfangsbedingungen lösen läßt. Für  $N$  Teilchen ( $i = 1, \dots, N$ ) sind diese Anfangsbedingungen gegeben durch deren Aufenthaltsort,  $\vec{r}_i(0)$ , zum Zeitpunkt  $t = 0$  und ihren Impuls,  $\vec{p}_i(0) = m_i\vec{v}_i(0)$ , zum selben Zeitpunkt. Sind diese Größen gegeben, lassen sich die Gleichungen  $\vec{F}_i = m_i\vec{a}_i$  lösen, wobei sich die Kräfte  $\vec{F}_i$  aus den Wechselwirkungen der Teilchen untereinander und mit externen Feldern (z.B. Gravitation) berechnen lassen. Das resultierende System von Differentialgleichungen ist deterministisch: Sind alle Anfangsbedingungen bekannt (für alle Teilchen  $\vec{r}_i(0)$  und  $\vec{p}_i(0)$ ), kann die zeitliche Entwicklung des Systems exakt berechnet werden. Die Zeit  $t$  ist dabei lediglich ein Parameter. Will man mit diesem Modell beispielsweise die Bewegung eines Mols Gasmoleküle betrachten, erscheint das Lösen der Differentialgleichungen mit ca.  $10^{24}$  Anfangsbedingungen allerdings als sehr aufwendig. Für Teilchenzahlen bis zu ca.  $10^5 \dots 10^6$  kann man die Newton'schen Gleichungen heute auf leistungsfähigen Computersystemen numerisch lösen und somit die zeitliche Entwicklung solcher Systeme verfolgen. Es sollte außerdem erwähnt werden, dass viele Probleme der klassischen Mechanik eine sehr starke Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen zeigen. Mit solchen und anderen Problemen beschäftigt sich die klassische Chaosforschung. Als Einstein seine spezielle Relativitätstheorie veröffentlichte, wurden die Newton'schen Postulate zu Grenzfällen der relativistischen Betrachtung.

### Wellentheorie

Die Grundgrößen der klassischen Theorie der elektromagnetischen Strahlung sind die Stärke des elektrischen Feldes  $\vec{E}$ , die magnetische Induktion  $\vec{B}$ , die elektrische Ladungsdichte  $\rho_{el}$ , und die Stromdichte  $\vec{j}$ . Diese Größen erfüllen die Maxwell'schen Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen ihnen und die zeitliche Entwicklung beschreiben. Auf die Form der Maxwell-Gleichungen wird hier nicht näher eingegangen, da wir uns in dieser Vorlesung hauptsächlich mit materiellen Systemen wie Atomen und Molekülen beschäftigen werden. Die Maxwell-Gleichungen erlauben die Berechnung der Zeitentwicklung, also der Details der Ausbreitung der entsprechenden Wellen und der damit verbundenen elektromagnetischen Felder. Damit lassen sich die Phänomene der Elektrostatik, der Magnetostatik und der Elektrodynamik verstehen.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts erschien die Physik mit ihren beiden Hauptsäulen, der klassischen Mechanik und der klassischen Elektrodynamik, in sich konsistent. Alle beobachtbaren physikalischen Phänomene schienen sich im Rahmen der klassischen Physik verstehen zu lassen.

## 1.3 Zusammenbruch des klassischen Gebäudes

Um die Jahrhundertwende (19./20. Jhd.) wurden es möglich, Experimente durchzuführen, die räumliche Bereiche im sogenannten mikroskopischen Bereich, also in Größenordnungen von Atomen und Molekülen (also Längen im Å-Bereich) zugänglich machten. Eine Reihe dieser Experimente ließen sich nicht im Rahmen der klassischen Physik erklären und erforderten eine völlig neue Deutung.

Die klassische Theorie versagt bei der Beschreibung einer Reihe von Phänomenen, wie

- der Strahlung schwarzer Körper
- der spezifischen Wärme von Festkörpern bei tiefen Temperaturen
- des Compton-Effekts
- des photoelektrischen Effekts
- der Stabilität der Atome

An einem wichtigen Beispiel sei dies kurz demonstriert:

### Stabilität der Atome

Ein Wasserstoff-Atom besteht aus einem positiv geladenen Kern, um welchen sich ein Elektron auf einer Kreisbahn bewegt. Der Durchmesser des Kerns beträgt etwa  $10^{-15}m$ , der Radius der Kreisbahn ca.  $10^{-10}m$  (1Å). Die auf das Elektron wirkende Kraft wird durch die Coulombwechselwirkung bestimmt und ist gegeben durch

$$F_C(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung  $\epsilon_0$  und die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Diese Kraft hat dieselbe Form wie die Gravitationskraft für zwei Massen, die sich anziehen. Nach der klassischen Theorie ist eine Kreisbewegung immer eine beschleunigte Bewegung. Im Gegensatz zum Problem der Anziehung von Massen (z.B. Planeten) haben wir es hier aber mit geladenen Teilchen zu tun. Nach den Gesetzen der Elektrodynamik strahlen beschleunigte geladene Teilchen aber Energie ab. Deshalb müssten die Elektronen im Laufe der Zeit immer mehr Energie abgeben und somit ihre Kreisbahn einen immer kleineren Radius annehmen. Das würde aber unweigerlich dazu führen, dass sie früher oder später in den Kern 'stürzen' würden. Deshalb wäre ein Atom nach den Gesetzen der klassischen Physik nicht stabil.

### Atomspektren

Nach der klassischen Vorstellung kann es natürlich sehr lange dauern, bis dieser 'Kollaps' stattfindet. Nimmt man nun aber ein Spektrum eines solchen klassischen Atoms auf, so sollte man feststellen, dass das Elektron kontinuierliche Mengen an Energie aufnehmen kann. Somit sollte man eine kontinuierliche Frequenzverteilung im Spektrum beobachten. Stattdessen erhält man diskrete, frequenzabhängige Intensitätsverteilungen. Die Frequenzen für das Wasserstoffatom lassen sich nach folgender Formel ausrechnen:

$$f = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

Dabei ist  $R_H$  die sogenannte Rydbergkonstante. Die experimentell beobachteten frequenzabhängigen Serien werden nach ihren Entdeckern: Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett-,... Serie genannt.

Offenbar versagt hier das klassische Modell bei der Beschreibung von Atomen vollständig. Es sollte an dieser Stelle schon klar sein, dass es somit auch keine 'klassische' Chemie geben kann, da die Moleküle aus den Atomen aufgebaut.



## 2 Welle-Teilchen-Dualismus - Schrödinger-Gleichung

Nach der klassischen Physik verhält sich Materie gemäß den Gesetzen der Mechanik wie 'Teilchen' und Licht wie 'Wellen'. Allerdings zeigen Experimente, dass diese eindeutige Zuordnung nur im makroskopischen Bereich sinnvoll ist. Bei mikroskopischen Phänomenen findet man einen sogenannten Dualismus, nach dem sich Licht sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zeigt und dasselbe auch für materielle Teilchen gilt. Wir werden in diesem Kapitel einige Experimente, die diesen Dualismus zeigen, diskutieren und die Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung von 'Materiewellen' einführen.

### 2.1 Photoelektrischer Effekt (Licht als Teilchen)

Mit Licht kann man Elektronen aus Metallen herauslösen und die emittierten Elektronen dann detektieren. Das Licht wirkt hier mechanisch gesehen als Teilchen, welches das Elektron, auf welches es trifft, aus dem Metall schlägt. Die so beschleunigten Elektronen erzeugen einen Strom, welcher sich mit einem geeigneten Aufbau (s. Abb.2.1) messen läßt. Legt man entgegen der Stromrichtung eine Spannung  $U$  (Gegenspannung) an, so kann die Energie des Elektrons bestimmt werden. Man kann nämlich die sogenannte Grenzspannung  $U_G$  bestimmen, ab der gerade kein Strom mehr fließt, die Elektronen also so stark abgebremst werden, dass sie die Elektrode nicht erreichen.

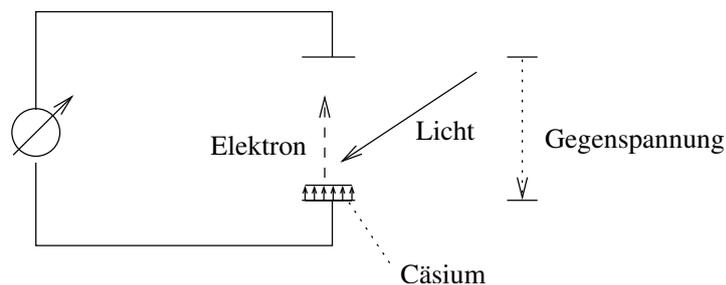


Abbildung 2.1: Aufbau zur Untersuchung des photoelektrischen Effekts

Für die Energiebetrachtung sind dabei folgende Zusammenhänge wichtig: Zum Herausschlagen des Elektrons durch das Photon ist die Austrittsarbeit  $W_A$  zu leisten. Das betrachtete Elektron hat beim Austritt aus dem Metall die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad \text{mit der Elektronenmasse} \quad m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$$

Für die Änderung der potentiellen Energie beim Durchgang durch das  $E$ -Feld gilt:

$$E_p = e \cdot U \quad \text{mit der Elementarladung} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

Elektronen, für die

$$\frac{1}{2}m_e v^2 \geq e \cdot U$$

gilt, erreichen die Elektrode und man misst einen Strom. Elektronen, deren kinetische Energie geringer ist, liefern keinen Strom. Deshalb kann die Grenzspannung als Maß für den Energieübertrag vom

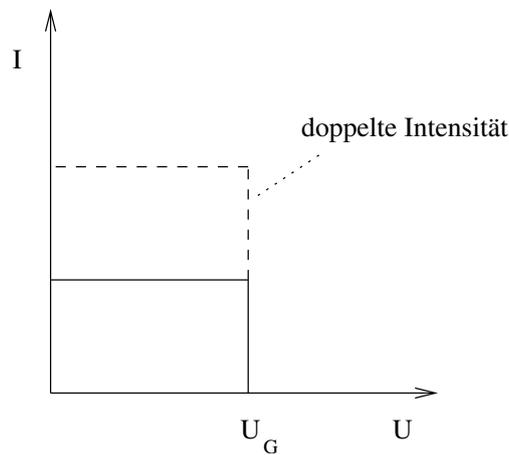


Abbildung 2.2: Auftragung von Strom  $I$  gegen die Spannung  $U$

Licht auf die Elektronen angesehen werden. Dabei ist lediglich noch die konstante Austrittsarbeit  $W_A$  zu berücksichtigen.

Die experimentellen Befunde sind: die Grenzspannung ändert sich mit der Frequenz des eingestrahlt Lichts (rotes Licht liefert eine geringere Grenzspannung als violette Licht), vgl. Abb.2.2. Die Intensität der Lichtwelle hat keinen Einfluss auf die Grenzspannung. Für violette Licht findet man beispielsweise:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = e \cdot U_G = 1,6 \cdot 10^{-19} C \cdot 1,8 V = 2,88 \cdot 10^{-19} J$$

mit der Grenzspannung  $U_G$ . Für den Energieübertrag auf das Elektron ergibt sich somit:

$$E = E_{kin} + W_A = 4,96 \cdot 10^{-19} J$$

Für verschiedene Farben erhält man auf dieselbe Weise:

Farbe	$E$ in $10^{-19} J$	$\lambda$ in $nm$	$E \cdot \lambda$ in $10^{-26} Jm$
violett	4,96	400	19,8
gelb	3,31	600	19,9
rot	2,48	800	19,8

Es ergibt sich als experimenteller Befund also für alle Farben:

$$E \cdot \lambda = 19,88 \cdot 10^{-26} Jm$$

und mit  $\lambda = c/\nu$  findet man dann:

$$E = h \cdot \nu \tag{2.1}$$

wobei  $h$  das **Planck'sche Wirkungsquantum** ist:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$$

Nach der Wellentheorie ist die Energie proportional zur Intensität der Welle. Mit zunehmender Intensität müßte also die Grenzspannung größer werden, was allerdings nicht der Fall ist.

Betrachtet man Licht als Teilchen, so ist die Intensität der Welle proportional zur Anzahl der Photonen. Somit werden bei einer Zunahme der Intensität mehr Elektronen aus dem Metall gelöst. Die Grenzspannung bleibt also unverändert, nur der Strom nimmt zu.

**Fazit:**

In diesem Experiment verhält sich Licht, wie man es von 'Teilchen', sogenannten Photonen, mit der Energie  $E = h\nu$  erwartet.

## 2.2 Doppelspaltexperiment (Licht als Welle)

Charakteristisch für eine Welle sind ihre periodische Ausbreitung (z.B. eine Sinusfunktion), die Wellenlänge  $\lambda$  und die Amplitude  $A$ . Überlagern sich zwei Wellen, so führt dies zur Interferenz, d.h. die beiden Wellen bilden zusammen eine resultierende Welle, deren Gestalt von den Parametern der beiden sich überlagernden Wellen abhängt. Besitzen beide Wellen die gleiche Frequenz und die gleiche Amplitude und sind so gegeneinander verschoben (Gangunterschied/Phase), dass die Amplitudenmaxima der einen Welle auf die Amplitudenmaxima der anderen Welle treffen, so besitzt die resultierende Welle die doppelte Amplitude. Man spricht von konstruktiver Interferenz. Trifft dagegen immer ein Amplitudenmaximum der einen Welle auf ein Amplitudenminimum der anderen, so löschen sich beide Wellen aus. Dies bezeichnet man als destruktive Interferenz.

### Beugung am Doppelspalt

Für die Beugung am Spalt ist die Interferenz von Sekundärwellen verantwortlich, welche von sogenannten Huygensschen Zentren ausgehen.

Hierbei gilt das **Huygenssche Prinzip**:

*Jeder Punkt einer Elementarwelle (Huygenssches Zentrum) ist Ausgangspunkt einer Sekundärwelle, die sich mit den gleichen Parametern wie die ursprüngliche Welle ausbreitet.*

Für konstruktive Interferenz ergibt sich folgende Bedingung für den Gangunterschied:

$$\Delta = n\lambda$$

und für destruktive Interferenz:

$$\Delta = \frac{2n + 1}{2} \lambda$$

wobei  $n$  ganzzahlig ist. Anhand der Abbildung 2.3 kann man sich das klar machen:

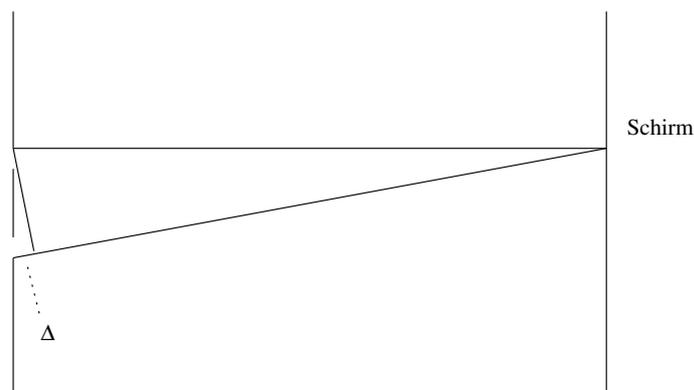


Abbildung 2.3: Skizze zur Veranschaulichung des Gangunterschieds

Die Bedingungen für den Gangunterschied sorgen dafür, dass alle Wellen paarweise konstruktiv beziehungsweise destruktiv interferieren, je nachdem, ob der Gangunterschied halb- oder ganzzahlig ist. Das sich ergebende Interferenzmuster ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Im Teilchenbild gibt es keine Interferenz. Daher kann keine Intensität in Schattenräumen auftreten und man beobachtet lediglich 2 Intensitätsstreifen hinter den Spalten. Es ist offenbar für die Beschreibung dieses Versuches nicht zu gebrauchen.

Da aber sowohl die Teilchen- als auch die Wellentheorie offenbar nicht universell anwendbar sind, stellt sich nun die Frage, ob die Möglichkeit besteht, eine Betrachtungsweise zu finden, welche beide o.g. Phänomene beschreiben kann.

Dies gelingt mit Hilfe der Wahrscheinlichkeit:

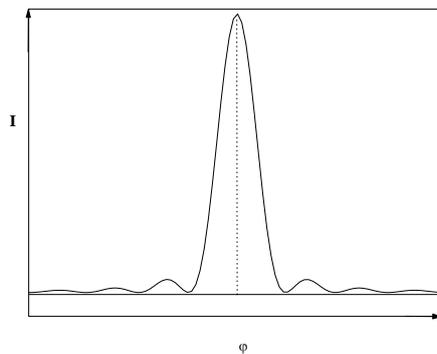


Abbildung 2.4: Interferenzmuster für die Beugung am Doppelspalt

Die Wahrscheinlichkeit, ein Photon an einem bestimmten Ort zu treffen, ist gleich der Intensität der Lichtwelle an diesem Ort.

### 2.3 Quantenfußball (Teilchen als Welle)

Die Kombination der Beziehung für die Energie eines Photons:

$$E = h \cdot \nu$$

und der Beziehung:

$$E = mc^2$$

führt zu folgender Gleichung:

$$\lambda = \frac{h}{m_{Ph} \cdot c} = \frac{h}{p}$$

wobei  $p = m_{Ph} \cdot c$  der Impuls eines Photons ist. Es läßt sich also eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit eines Teilchens und der Wellenlänge einer Welle herstellen. ('Dummerweise' besitzen Photonen keine Ruhemasse und die Geschwindigkeit der Photonen ist für ein Experiment ebenfalls ungünstig hoch). Führt man das Doppelspaltexperiment allerdings mit Teilchen endlicher Masse und mit einer Geschwindigkeit, die sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist, durch, so könnte man erwarten, dass die angegebene Beziehung auch für Teilchen gilt.

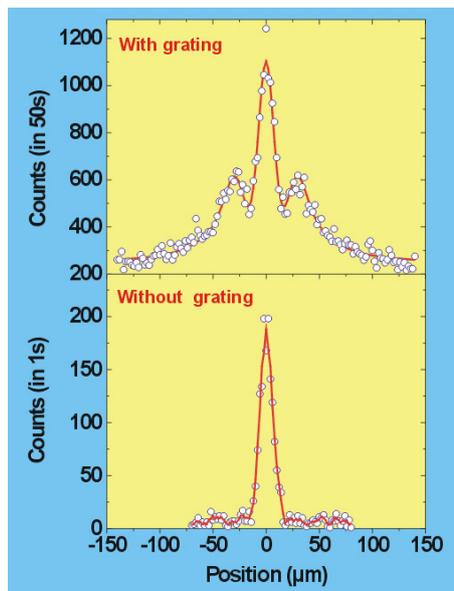
Genau dies gelang das erste Mal im Jahr 1999 \* mit Buckminster-Fullerenen ( $C_{60}$ ), welche durch Spalte geeigneter Größe auf einen Schirm geschossen werden. Hierbei ist Interferenz zu beobachten, wobei das entstehende Interferenzmuster dem bei Licht auftretenden Muster entspricht, siehe Abb. 2.5. Also zeigen diese (recht großen) Teilchen in diesem Experiment ganz klar Wellencharakter. Diese Erkenntnis verallgemeinerte der französische Physiker **de Broglie** in seiner Theorie der Materiewellen (1924): Jedem Teilchen kann über die Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

eine Welle zugeordnet werden, d.h. für Materie gilt dasselbe wie für Licht.

Für  $C_{60}$ -Moleküle, die mit einer Geschwindigkeit  $v = 220m/s$  unterwegs sind (und Masse  $m = 720g/mol$ ) findet man nach Gl.(2.2) eine Wellenlänge von  $\lambda \simeq 2.5pm$ . Nimmt man einen Radius von  $1nm = 10 \text{ \AA} = 10^{-9}m$  an, so ist  $\lambda \sim 10^{-3}R$ .

\*M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, und A. Zeilinger; Nature **401** 680 (1999)

Abbildung 2.5: Interferenzmuster von  $C_{60}$ -Molekülen

Ein Tennisball der Masse  $80\text{ g}$ , welcher sich mit einer Geschwindigkeit von  $55\text{ m/s}$  ( $200\text{ km/h}$ ) bewegt, hat bei einem Radius von  $5\text{ cm}$  eine de Broglie-Wellenlänge von  $1,5 \cdot 10^{-34}\text{ m}$ .

Ein Fußgänger, der Masse  $m = 75\text{ kg}$ , welcher sich mit der Geschwindigkeit  $5\text{ km/h}$  fortbewegt, hätte eine de Broglie-Wellenlänge von  $6 \cdot 10^{-34}\text{ m}$ , usw.

Wie wir sehen, ist die de Broglie-Wellenlänge für makroskopische Objekte sehr viel kleiner als die räumliche Ausdehnung des Objekts. Genau das ist der Grund dafür, dass man für makroskopische Objekte normalerweise keine Interferenzen beobachtet, was natürlich in völligem Einklang mit der alltäglichen Erfahrung ist.

## Fazit

Wir können anhand der bisherigen Erkenntnisse festhalten:

- Teilchen verhalten sich wie Wellen mit ( $p = m \cdot v$ )

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{de Broglie})$$

- Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort  $R$  zu finden (zu lokalisieren), ist gleich der Intensität der Materiewelle an diesem Ort, d.h.: man kann prinzipiell nur Wahrscheinlichkeiten über das Verhalten einzelner Teilchen angeben.

### Es gibt keinen Determinismus:

Das bedeutet, dass man im Gegensatz zur klassischen Mechanik Ort und Impuls eines Teilchens nicht exakt aus der Kenntnis der entsprechenden Werte zu einem früheren Zeitpunkt durch die Lösung der Bewegungsgleichungen (Newton'sche Gesetze) vorhersagen kann. Man kann lediglich angeben, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, das Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden.

## 2.4 Materiewellen - Schrödinger-Gleichung

### 2.4.1 Wellengleichung

Für eine sich in  $x$ -Richtung ausbreitende Welle der Amplitude  $A$  gilt:

$$\Psi(x) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right) \quad (2.3)$$

Die Geschwindigkeit der Wellenausbreitung beträgt:

$$v = \nu \cdot \lambda \quad (2.4)$$

dabei ist  $\nu$  die Frequenz der Welle. Die Position (beispielsweise eines Maximums) hängt einfach mit der Geschwindigkeit zusammen:

$$x = v \cdot t$$

Gleichung (2.3) berücksichtigt allerdings nicht, wie sich die Welle im Lauf der Zeit ausbreitet. Dazu benötigt man eine Funktion  $\Psi(x, t)$ , die beispielsweise eine 'nach rechts laufende' Welle beschreibt. Gesucht ist also eine Funktion, die dafür sorgt, dass nach Ablauf einer Zeit  $t$  die Welle  $\Psi(x, t)$  genauso aussieht wie zum Zeitpunkt  $t = 0$ , allerdings in positive  $x$ -Richtung (nach rechts) verschoben, das heißt:

$$\Psi(x, t) = \Psi(x - vt)$$

Es folgt also aus Gleichung (2.3):

$$\Psi(x - vt) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x - vt)\right) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x - 2\pi\nu t\right)$$

Definiert man den Wellenvektor :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

und die Kreisfrequenz :

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.6)$$

so kann man dafür schreiben:

$$\Psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) \quad (2.7)$$

Zweifaches Differenzieren von Gleichung (2.7) nach Ort und Zeit,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = -k^2 \Psi(x, t) \quad ; \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(x, t) = -\omega^2 \Psi(x, t)$$

liefert mit

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

die Wellengleichung in allgemeiner Form:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(x, t) = v^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \quad (2.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und der Berücksichtigung von Randbedingungen der Form:  $\Psi(x, 0)$ ,  $\Psi(0, t)$ ,  $\frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, 0)$ ,  $\frac{\partial}{\partial t} \Psi(0, t)$  läßt sich für ein beliebiges Problem eine Gleichung aufstellen, die diese Bewegung beschreibt. Dies sei am Beispiel einer sogenannten stehenden Welle demonstriert.

**stehende Wellen:**

Eine sinusförmige Welle laufe auf eine Wand zu und werde von dieser reflektiert. Beim Zurücklaufen interferiert sie mit einer weiteren einlaufenden Welle. Ist die Interferenz konstruktiv, so überlagern sich beide Wellen zu einer stehenden Welle, bei der sich nur noch die Amplitude mit der Zeit ändert:

$$\Psi(x, t) = \cos(\omega t)\Psi(x)$$

Dabei beschreibt  $\cos(\omega t)$  die zeitliche Änderung der Amplitude und  $\Psi(x)$  die räumliche Form. Setzt man diesen Ausdruck in die Wellengleichung (2.8) ein, so folgt für  $\Psi(x)$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x) \quad (2.9)$$

Das ist die Wellengleichung für stationäre Wellen. Die Zeitabhängigkeit der Amplitude ist automatisch von der Form  $\cos(\omega t)$ ,  $\sin(\omega t)$  oder  $e^{\pm i\omega t}$ . (Nach Euler gilt:  $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$  und die Herleitung von Gl.(2.9) ist für jede periodische Zeitfunktion identisch.)

**2.4.2 Schrödinger-Gleichung**

Betrachtet man nun Materiewellen, so kann man die de Broglie Beziehung zwischen der Wellenlänge und dem Impuls nutzen, um für die stationäre Wellengleichung zu schreiben:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x) = -\frac{4\pi^2}{h^2}p^2\Psi(x)$$

Nutzt man nun die klassische Beziehung für die Gesamtenergie eines physikalischen System,

$$E = E_{kin} + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (2.10)$$

wobei  $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$  ist und  $V$  die potentielle Energie, so findet man für das Quadrat des Impulses  $p^2 = 2m(E - V)$  und es folgt

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = -\frac{4\pi^2}{h^2}2m(E - V)\Psi(x)$$

Dies läßt sich mit der Abkürzung

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \quad (2.11)$$

umformen zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = (E - V)\Psi(x) \quad (2.12)$$

Bei der bisherigen 'Herleitung' wurde  $V$  als ortsunabhängig betrachtet. Berücksichtigt man die Ortsabhängigkeit von  $V$ , wie sie bei vielen Potentialen (wie z.B. dem Coulombpotential  $V_C = C/r$ ) gegeben ist, so würde man eigentlich eine Ortsabhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  erwarten. Unabhängig von diesen Überlegungen wird die de Broglie Beziehung auch für ortsabhängige Potentiale als gültig angenommen und wir erhalten die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung**:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)} \quad (2.13)$$

Dies ist eine Gleichung für stationäre Materiewellen und  $\Psi(x)$  heißt **stationäre Wellenfunktion**. Um eine Gleichung für die Zeitabhängigkeit zu erhalten, geht man am einfachsten folgendermaßen vor: Man betrachtet eine Wellenfunktion der Form

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)} = \Psi_0 e^{i(kx - \frac{E}{\hbar} t)}$$

wobei  $E = h\nu = \hbar\omega$  genutzt ist, und bildet die Zeitableitung und die zweifache Ableitung nach dem Ort:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) &= -i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, t) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) &= -k^2 \Psi(x, t) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x, t) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x, t)) \Psi(x, t) \end{aligned}$$

Man erhält somit die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x, t) \cdot \Psi(x, t)} \quad (2.14)$$

Diese Gleichung ist eine Grundgleichung der Quantenmechanik. (Wir werden die Gültigkeit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung später postulieren.)

Wenn man nun annimmt, dass es sich bei dem betrachteten physikalischen System um ein System handelt, bei dem das Potential unabhängig von der Zeit ist,  $V(x, t) = V(x)$ , kann man leicht zeigen, dass sich aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung unter Ausnutzung von  $\Psi(x, t) = \Psi(x) e^{-i(E/\hbar)t}$  die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (2.13) ergibt.

Anmerkung: Systeme, für die  $V(x, t) = V(x)$  gilt, nennt man *konservative Systeme*.

In drei Dimensionen hat man für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Man bezeichnet

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (2.15)$$

als **Hamilton-Operator**. Man schreibt dann kurz für die Schrödinger-Gleichung:

$$\boxed{\hat{H} \Psi = E \Psi} \quad (2.16)$$

### Mathematische Ergänzung:

In der Vektoranalysis bezeichnet man den Vektor der Ableitungen

$$\vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

als **Nabla-Operator**. Das Skalarprodukt ( $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$ ) dieses Operators mit sich selbst liefert den sogenannten **Laplace-Operator**  $\Delta$ :

$$\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Damit läßt sich der Hamilton-Operator kurz als

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V}$$

schreiben.

Die Schrödinger-Gleichung ist die zentrale Gleichung in der Quantenmechanik. Ihre Lösung liefert die maximale Informationen über das betrachtete System. In der Chemie versucht man, die Schrödinger-Gleichung für Atome und Moleküle zu lösen, wobei man in der Realität in den meisten Fällen auf Näherungsverfahren angewiesen ist.



# 3 Einfache Systeme

Zunächst wollen wir uns aber nicht mit Molekülen beschäftigen, sondern versuchen, die Schrödinger-Gleichung für einige einfache, aber relevante Modellsysteme zu lösen. Wir werden uns hierbei ausgehend von der Betrachtung eines sich in einer Dimension bewegendes Teilchens über spezielle Modelle (Teilchen im Kasten, harmonischer Oszillator,...) zum einfachsten Atomsystem vorarbeiten, dem Wasserstoffatom. Wir betrachten in diesem Kapitel ausschließlich konservative Systeme, was bedeutet, dass wir uns mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung beschäftigen werden. Die Erkenntnisse, die wir hierbei sammeln werden, sollen uns dabei helfen, kompliziertere Atom- bzw. Molekülsysteme quantenmechanisch zu betrachten.

In manchen Fällen geht der Stoff dieses Skripts etwas über das in der Vorlesung präsentierte Material hinaus. Diese Zusatzinformationen richten sich an Interessierte und werden als Anhänge auch als Zusatzmaterial gekennzeichnet.

Wir werden im Laufe dieses Kapitels neben der Lösung der Schrödinger-Gleichung auch schon einige wichtige Begriffe der Quantentheorie einführen. Das geschieht im Vorgriff auf das folgende Kapitel, in welchem wir uns mit den wichtigsten theoretischen Grundlagen der Quantenmechanik befassen werden.

## 3.1 Eindimensionale Quantensysteme

Untersuchen wir also zunächst die Bewegung eines Teilchens in einer räumlichen Dimension. Zur Beschreibung dieses Falles nutzen wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in der Form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{mit} \quad \Psi''(x) \equiv \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)$$

Wir nehmen jetzt weiter an, dass  $V$  (stückweise) konstante Werte annimmt, also in den entsprechenden Bereichen keine explizite Funktion der Ortsvariablen  $x$  ist. In diesem Fall kann man in jedem einzelnen Bereich schreiben:

$$\boxed{\Psi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\Psi(x)} \quad (3.1)$$

Diese Gleichung ist unter den entsprechenden Randbedingungen zu lösen.

Es gibt aber noch eine zusätzliche Einschränkung für die erlaubten Wellenfunktionen  $\Psi(x)$ . Aus dem vorigen Kapitel wissen wir nämlich, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens am Ort  $x$ ,  $P(x)$ , proportional zur Intensität der Materiewelle an diesem Ort ist. Letztere ist durch das Betragsquadrat  $|\Psi(x)|^2$  gegeben, also:

$$P(x) \propto |\Psi(x)|^2 \quad ; \quad |\Psi(x)|^2 = \Psi(x) \cdot \Psi^*(x)$$

wobei  $\Psi^*$  die zu  $\Psi$  konjugiert komplexe Größe ist (für eine komplexe Zahl  $z = x + iy$  gilt  $z^* = x - iy$ ).  $P(x)$  ist also proportional zu  $|\Psi(x)|^2$ . Da sich das Teilchen irgendwo aufhalten muss, gilt:

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

Es muss also

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx < \infty \quad (= \text{const.})$$

### 3 Einfache Systeme

gelten. Das bedeutet, das Integral über das Absolutquadrat der Wellenfunktion muß konvergieren! Man nennt solche  $\Psi$  *quadratintegrabel* oder *normierbar*.

Nur quadratintegrable Wellenfunktionen sind als physikalisch sinnvolle Lösungen der Schrödinger-Gleichung akzeptabel.

Das Verhalten der Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.1) hängt vom Vorzeichen der Differenz  $(V - E)$  ab. Man hat also 2 Fälle zu unterscheiden:

1.  $E > V$ :

Man spricht von *ungebundenen Zuständen* (siehe Abbildung 3.1). In diesem Fall findet man oszillierende Lösungen der Form:

$$\Psi_u(x) = \Psi_0 \cos(kx) \quad \text{oder} \quad \Psi_u(x) = \Psi_0 \sin(kx) \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)} \quad (3.2)$$

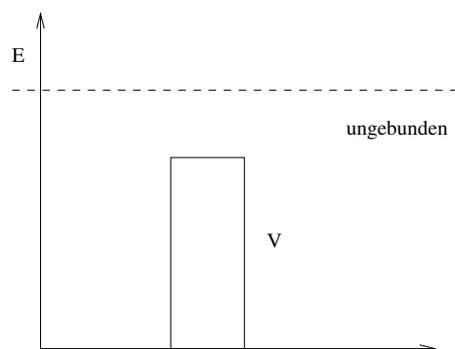


Abbildung 3.1: ungebundener Zustand

2.  $V > E$ :

Man spricht von *gebundenen Zuständen* (siehe Abbildung 3.2). Hier hat man Exponentialfunktionen als Lösungen:

$$\Psi_g(x) = \Psi_0 e^{-\delta x} \quad \text{oder} \quad \Psi_g(x) = \Psi_0 e^{+\delta x} \quad \text{mit} \quad \delta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)} \quad (3.3)$$

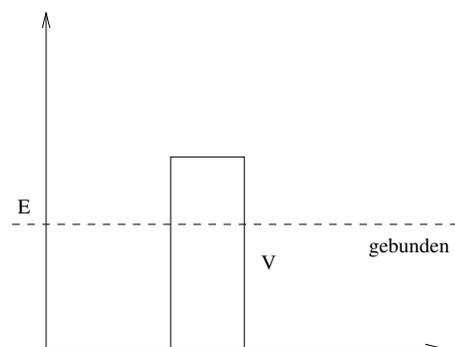


Abbildung 3.2: gebundener Zustand

Die Bedingungen für den ungebundenen oder gebundenen Fall wurden dabei durch den Ansatz der Wellenfunktionen berücksichtigt. Zweimaliges Ableiten liefert  $\Psi_u''(x) = -k^2\Psi_u(x)$ , während  $\Psi_g''(x) = \delta^2\Psi_g(x)$  ist. (Selbstverständlich kann eine exponentiell anwachsende Funktion nur in einem begrenzten Raumbereich als Wellenfunktion physikalisch sinnvoll sein. Für  $x \rightarrow \infty$  darf  $\Psi$  nicht exponentiell ansteigen, da  $\Psi$  dann nicht quadratintegrabel wäre!) Ebenso sind nach dem sogenannten Superpositionsprinzip (siehe unten) auch Linearkombinationen denkbar (von dieser Möglichkeit werden wir im Folgenden Gebrauch machen).

### Superpositionsprinzip

Sind zwei Funktionen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu demselben Energiewert, so ist jede Linearkombination  $\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2$  auch eine Lösung.

Das bedeutet, dass die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung eine Linearkombination der speziellen Lösungen ist. Die Konstanten werden durch die Randbedingungen festgelegt. Das Superpositionsprinzip stellt sicher, dass die Möglichkeit der Interferenz für Materiewellen besteht.

#### 3.1.1 Freies Teilchen

Unter einem freien Teilchen versteht man ein Teilchen, auf das keinerlei Kraft wirkt. Es liegt also ein ungebundener Zustand vor und es gilt überall:

$$V = 0$$

Berücksichtigen wir dies in der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, so erhalten wir:

$$\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}E\Psi(x) \quad (3.4)$$

Wir wählen nun als allgemeinen Ansatz für die Wellenfunktion, vgl. Gl.(3.2):

$$\Psi(x) = A_1 \sin(kx) + A_2 \cos(kx) \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der Eulerschen Beziehung  $e^{\pm ix} = \cos(x) \pm i \sin(x)$  läßt sich dies umformen zu:

$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad (3.6)$$

Berücksichtigen wir die Beziehung  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  (Gl.(3.2) für  $V = 0$ ), so erhalten wir nach Umformung die Energie (und zwar sowohl für  $e^{ikx}$  als auch für  $e^{-ikx}$ ):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.7)$$

Ein Vergleich mit

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

liefert für den Impuls:

$$p = \hbar k$$

aus welchem sich wiederum die de Broglie-Beziehung ergibt:

$$p = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

### 3 Einfache Systeme

Betrachten wir nun die zeitabhängige Wellenfunktion  $\Psi(x, t) = \Psi(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ , wobei wir für  $\Psi(x)$  Gleichung (3.6) verwenden, so erhalten wir ( $E = \hbar\omega$ ):

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \Psi(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \\ &= c_1e^{i(kx - \frac{E}{\hbar}t)} + c_2e^{-i(kx + \frac{E}{\hbar}t)} \\ &= c_1e^{i(kx - \omega t)} + c_2e^{-i(kx + \omega t)}\end{aligned}$$

Der erste Teil ( $c_1e^{i(kx - \omega t)}$ ) dieses Ergebnisses beschreibt eine nach rechts laufende, der zweite Teil ( $c_2e^{-i(kx + \omega t)}$ ) eine nach links laufende Welle.

Für verschiedene Anfangsbedingungen lassen sich jetzt die Konstanten bestimmen: 'Wirft' man beispielsweise das Teilchen zum Zeitpunkt  $t = 0$  nach rechts, so gilt:  $c_2 = 0$ , also  $\Psi(x) = c_1e^{ikx}$ .

Ein 'Problem' mit der Wellenfunktion  $\Psi(x) = c_1e^{ikx}$  ist, dass sie im Bereich zwischen  $x = 0$  und  $x = \infty$  nicht quadratintegrierbar ist. Das gilt allerdings nicht mehr, wenn man den Raum auf ein Intervall  $x \in [0, L]$  einschränkt.

#### Anmerkung: Operatoren

Für die zukünftigen Betrachtungen ist es sinnvoll, einige Größen zu definieren. Im letzten Kapitel ist uns bereits der Hamilton-Operator begegnet. Allgemein bezeichnet ein Operator  $\hat{O}$  ein Symbol dafür, eine bestimmte Rechenoperation auszuführen.

Operatoren werden auf Funktionen angewendet und besitzen keinen Wert. Die Gleichung

$$\hat{O}f(x) = g(x)$$

bedeutet: Operator  $\hat{O}$  auf die Funktion  $f(x)$  angewendet liefert die Funktion  $g(x)$ .

Einige Beispiele sind:

$$\begin{aligned}\hat{O} &= x \rightarrow \hat{O}f(x) = xf(x) \\ \hat{O} &= \frac{d}{dx} \rightarrow \hat{O}f(x) = \frac{d}{dx}f(x) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\end{aligned}$$

Das letzte Beispiel kennen wir von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Diese Gleichung ist von der allgemeinen Form:

$$\hat{O}f(x) = af(x)$$

Das bedeutet: Wendet man den Operator  $\hat{O}$  auf die Funktion  $f(x)$  an, so erhält man *dieselbe* Funktion  $f(x)$  multipliziert mit einer Konstanten  $a$ .

Eine solche Gleichung bezeichnet man als **Eigenwert-Gleichung**.

Dabei ist  $a$  ein sogenannter **Eigenwert** zu  $\hat{O}$  und  $f(x)$  eine **Eigenfunktion** zu  $\hat{O}$ .

In der Quantenmechanik gibt es neben dem Hamiltonoperator eine Reihe weiterer wichtiger Operatoren. Als Beispiel sei der Impulsoperator  $\hat{p}$  behandelt. Er ist (in einer Dimension) definiert als:

$$\boxed{\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}} \quad (3.8)$$

Die Wirkung von  $\hat{p}$  auf die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das freie Teilchen ist:

$$\hat{p}e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

und analog für  $e^{-ikx}$ . Die Funktionen  $e^{\pm ikx}$  sind also Eigenfunktionen von  $\hat{p}$  zum Eigenwert  $\pm \hbar k$ . Wendet man  $\hat{p}$  zweimal auf eine Funktion  $f(x)$  an, so erhält man nach Dividieren durch  $(2m)$  gerade wieder den Operator der kinetischen Energie (Hamiltonoperator für das freie Teilchen).

$$\hat{p}^2 f(x) = \hat{p}(\hat{p}f(x)) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) f(x) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} f(x)$$

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{und} \quad E = \frac{p^2}{2m}$$

Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen ist also:

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right)} \quad (3.9)$$

Das hat also dieselbe Form wie in der klassischen Physik, wenn man alle Größen durch Operatoren ersetzt,  $H \rightarrow \hat{H}$  und  $p \rightarrow \hat{p}$ .  $H$  ist die sogenannte Hamiltonfunktion und diese stimmt für konservative Systeme mit der Gesamtenergie des Systems überein,  $H = T + V$  mit  $T = E_{kin}$ .

### 3.1.2 Teilchen im Kasten

Nun betrachten wir ein Teilchen, welches sich in einem sogenannten Potentialtopf bewegt. Innerhalb der Breite  $L$  dieses 'Topfes' sei das Potential null, außerhalb sei es dagegen unendlich groß (siehe Abb. 3.3):

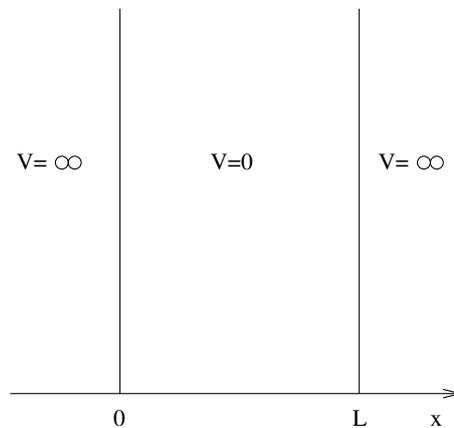


Abbildung 3.3: Teilchen im Kasten

$$V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{für } x < 0 \wedge x > L \end{cases} \quad (3.10)$$

Für die Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.1) betrachtet man die einzelnen Bereiche zunächst getrennt:

Für  $x < 0$  bzw.  $x > L$  hat die allgemeine Lösung die Form (vgl. Gl.(3.3)):

$$\Psi(x) = c_1 e^{ax} + c_2 e^{-ax} \quad (3.11)$$

### 3 Einfache Systeme

Ist nun  $x > L$ , so gilt:

$$e^{-ax} = 0 \quad \text{und} \quad e^{ax} = \infty$$

da  $a^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E) = \infty$  in diesem Bereich. Also muss  $c_1 = 0$  sein, weil  $e^{+\infty}$  keine normierbare Wellenfunktion ist. Wir haben  $\Psi(x) = 0$  für  $x > L$ . Eine völlig analoge Überlegung für  $x < 0$  liefert  $\Psi(x) = 0$  auch in diesem Bereich.

Das bedeutet, dass  $\Psi(x)$  in den Bereichen unendlich hohen Potentials verschwindet. Diese Tatsache ist auch physikalisch sinnvoll, da man erwarten würde, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens in diesem Bereich verschwindet, also  $|\Psi(x)|^2 = 0$  gilt.

Für den Fall, dass  $x$  zwischen 0 und  $L$  liegt, gilt  $V = 0$ . In diesem Bereich lautet die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung (vgl. Gl.(3.2)):

$$\Psi(x) = A_1 \sin(kx) + A_2 \cos(kx) \quad (3.12)$$

Für  $x = 0$  und  $x = L$  muss  $\Psi(x) = 0$  sein, da ansonsten die Funktion an dieser Stelle nicht stetig wäre. Wegen

$$\Psi(x = 0) = A_2$$

folgt zunächst also  $A_2 = 0$ .

Aus der Forderung  $\Psi(x = L) = 0$  ergibt sich:

$$\Psi(x = L) = A_1 \sin(kL) = 0 \quad \rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{L}$$

mit

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Der Fall  $n = 0$  ist keine physikalisch akzeptable Lösung, da dann  $\Psi(x) = 0$  für alle  $x$  gilt. Das bedeutet aber, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens überall verschwindet, das Teilchen also nirgends anzutreffen ist.

Wir haben also zunächst für die Wellenfunktionen

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.13)$$

Dabei haben wir die Funktionen zu verschiedenem  $n$  durch einen Index gekennzeichnet.

Um die Energie-Eigenwerte zu bestimmen, setzt man  $\Psi_n(x)$  in die Schrödinger-Gleichung (3.1) ein. Das liefert

$$\Psi_n''(x) = -\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \Psi_n(x)$$

und somit durch Vergleich der Energien  $E$ :

$$E = E_n = n^2 \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right)$$

Aus dieser Gleichung folgt die Erkenntnis, dass es nur diskrete Energien für  $n = 1, 2, 3, \dots$  gibt.

Die Energie ist also quantisiert. Diese Quantisierung ist eine natürliche Folge der Randbedingungen.

Die Zahlen  $n$  werden als *Quantenzahlen* bezeichnet.

Man bezeichnet den Energiewert zum kleinsten Wert der Quantenzahl  $n$ ,

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

als Nullpunktsenergie. Für  $E_2$  findet man also  $E_2 = 4 \cdot E_1$ ,  $E_3 = 9 \cdot E_1$ , usw.

**Normierung der Wellenfunktion:**

Um  $|\Psi(x)|^2$  als Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretieren zu können, fehlt lediglich noch die Bestimmung der Konstanten  $A$ . Dazu wird die Wellenfunktion normiert. Damit  $\int dx P(x) = 1$ , das heißt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden, gleich 1 ist, soll gelten:

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

Wir müssen also die Konstante  $A$  (vgl. Gl.3.13) berechnen. Da für  $x < 0$  und  $x > L$  gilt:  $\Psi(x) = 0$ , lautet die gesuchte Bedingung also:

$$\int_0^L dx |\Psi(x)|^2 = 1 = A^2 \int_0^L dx \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = A^2 \frac{L}{2} \quad \text{also:} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Fassen wir nun unsere Ergebnisse zusammen.

Die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  sind gegeben durch:

$$\boxed{\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)} \quad (3.14)$$

Für die Eigenwerte von  $\hat{H}$  hat man

$$\boxed{E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (3.15)$$

welche man als Energie-Eigenwerte bezeichnet. Die Zahlen  $n$  heißen **Quantenzahlen**.

Wenden wir uns jetzt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens zu und betrachten die schon bekannte Beziehung  $P(x) \sim |\Psi(x)|^2$  etwas genauer. Man bezeichnet  $P(x)$  (und  $|\Psi(x)|^2$ ) als *Wahrscheinlichkeitsdichten*.  $P(x)dx$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall  $[x, x + dx[$  zu finden. Da nun die  $\Psi_n(x)$  von der Quantenzahl  $n$  abhängen, gilt dasselbe für die Wahrscheinlichkeiten:

$$P_n(x)dx = |\Psi_n(x)|^2 dx$$

Für  $n = 1$  hat man explizit:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \quad \text{und} \quad \Psi_1^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)$$

Die  $\Psi_n$  und  $|\Psi_n(x)|^2$  für die Quantenzahlen  $n = 1, 2, 3, 20$  sind in Abb. 3.4 dargestellt. Bezüglich der Wellenfunktionen läßt sich zusammenfassend sagen:

- $\Psi_n(x)$  hat  $(n - 1)$  Nullstellen, Knoten genannt.
- Die Knotenzahl nimmt mit  $n$  um eins zu.
- $\Psi_1(x)$  heißt Grundzustand,  $\Psi_n$  heißt  $n$ -ter angeregter Zustand.
- Da es Knoten gibt, gibt es Punkte, an denen das Teilchen nicht zu finden ist (auch im Inneren des Kastens)!

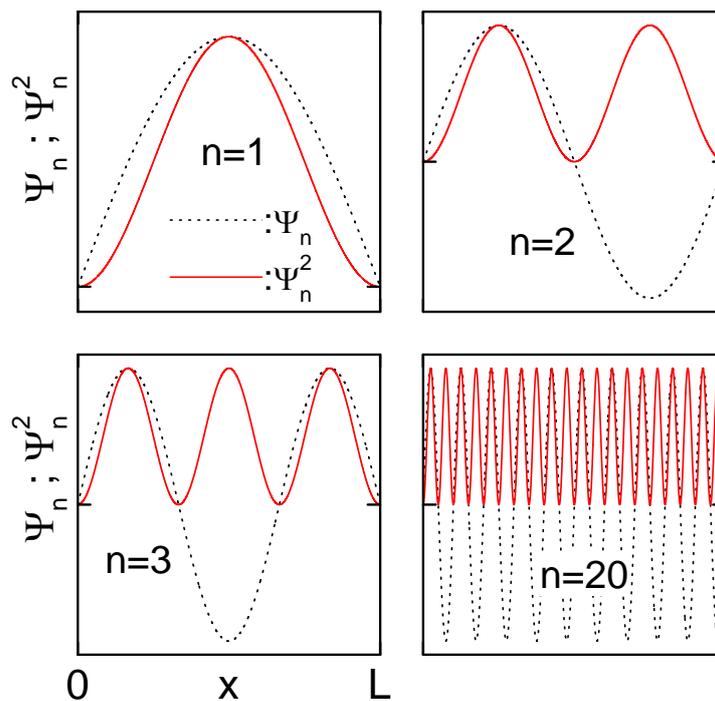


Abbildung 3.4: eindimensionaler Potentialtopf: Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_n|^2$  und der Wellenfunktion  $\Psi_n$  für verschiedene Quantenzahlen

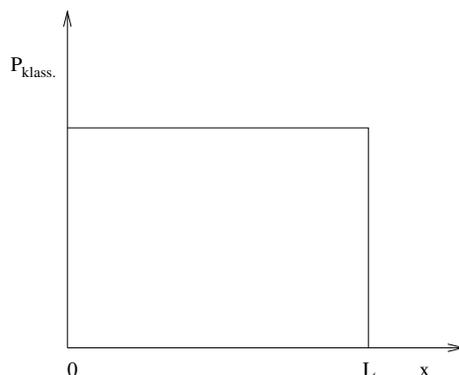


Abbildung 3.5: eindimensionaler Potentialtopf: klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

Man sieht an der Tatsache, dass  $\Psi_n$  Knoten hat, dass  $|\Psi_n(x)|^2$  dort verschwindet. Das bedeutet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens an diesen Punkten verschwindet. Weiter geht aus Abbildung 3.4 hervor, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für große  $n$  immer 'homogener' wird. Damit nähert sie sich für große  $n$  der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (vgl. Abb. 3.5) an.

Diese Tatsache gilt allgemein und ist der Inhalt des sogenannten **Korrespondenzprinzips** (Bohr, 1923):

*Für große Quantenzahlen geht die Quantenmechanik (asymptotisch) in die klassische Theorie über.*

Auch die Tatsache, dass die Energie quantisiert ist, wird für große Quantenzahlen weniger relevant: Betrachtet man die relativen Energiedifferenzen

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{2n + 1}{n^2}$$

so sieht man, dass diese für große  $n$  verschwindet.

### Orthogonalität der Wellenfunktionen $\Psi_n$

Integriert man über das Produkt zweier Wellenfunktionen unterschiedlicher Quantenzahlen, so gilt beispielsweise:

$$\int_0^L dx \Psi_1(x) \Psi_2(x) = 0$$

Dieses Resultat kann man sich leicht verdeutlichen (vgl. Abb. 3.6):

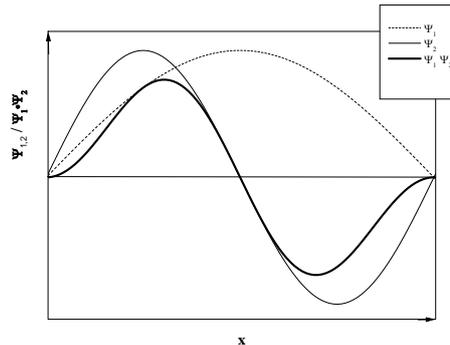


Abbildung 3.6: zwei Wellenfunktionen unterschiedlicher Quantenzahl und deren Produkt

$\Psi_1 \cdot \Psi_2$  ist das Produkt aus einer bzgl. des Intervalls  $[0, L]$  geraden ( $\Psi_1$ ) und einer ungeraden ( $\Psi_2$ ) Funktion. Folglich verschwindet das Integral über das Produkt.

Diese Tatsache lässt sich für beliebige Quantenzahlen  $n, m$  verallgemeinern:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n(x) \Psi_m(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq n \\ 1 & \text{für } m = n \end{cases}$$

Fasst man die linke Seite dieser Gleichung als ein Skalarprodukt auf, so lässt sich folgende Analogie herstellen:

Aus der Vektorrechnung wissen wir, dass das Skalarprodukt  $(\vec{x} \cdot \vec{y})$  genau dann verschwindet, wenn der Cosinus des eingeschlossenen Winkels null ist, was genau dann der Fall ist, wenn die Vektoren orthogonal zueinander sind,  $\vec{x} \perp \vec{y}$ .

Man definiert nun das sogenannte **Kronecker Delta-Symbol**:

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (3.16)$$

Für normierte  $\Psi$ -Funktionen gilt dann:

$$\int dx \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) = \delta_{n,m} \quad (3.17)$$

(für reelle Funktionen ist:  $\Psi_n^*(x) = \Psi_n(x)$ )

## Heisenbergsche Unschärferelation

Die *Unschärferelation* ist durch folgende Abschätzung, auf die wir im folgenden Kapitel näher eingehen werden, gegeben:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.18)$$

Um nun die Werte von  $\Delta x$  und  $\Delta p$  für unser Modell des Teilchen im Kasten explizit auszurechnen, ist das Einführen einer weiteren Größe, des sogenannten **Erwartungswertes**, sinnvoll.

Der Erwartungswert  $\langle G \rangle$  eines Operators  $\hat{G}$  ist definiert durch:

$$\langle G \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{G} \Psi(x) dx \quad (3.19)$$

Für die Standardabweichung gilt dann:

$$\Delta G = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2} \quad (3.20)$$

Wir können also  $\Delta x$  für das Teilchen im Kasten folgendermaßen berechnen:

Gemäß Gleichung (3.19) erhalten wir für den Erwartungswert von  $x$ :

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x) \hat{x} \Psi_n(x) = \frac{2}{L} \int_0^L dx x \sin^2 \left( \frac{n\pi}{L} x \right) = \frac{L}{2}$$

und für den von  $x^2$ :

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x) \hat{x}^2 \Psi_n(x) = \frac{2}{L} \int_0^L dx x^2 \sin^2 \left( \frac{n\pi}{L} x \right) = \frac{L^2(2n^2\pi^2 - 3)}{6n^2\pi^2}$$

womit sich aus Gleichung (3.20) folgendes ergibt:

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = L \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}}$$

Analog berechnen wir  $\Delta p$ :

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x) \hat{p} \Psi_n(x)$$

Das bedeutet, wir brauchen die Wirkung von  $\hat{p}$  auf  $\Psi_n$ :

$$\begin{aligned} \hat{p} \Psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \\ \rightarrow \langle p \rangle &= \frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{2}{L}} \left( \frac{n\pi}{L} \right) \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L dx \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \cos \left( \frac{n\pi}{L} x \right) = 0 \end{aligned}$$

Für die Berechnung von

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x) \hat{p}^2 \Psi_n(x)$$

wird genauso vorgegangen mit dem Resultat:

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2$$

woraus sich ergibt:

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \hbar \frac{n\pi}{L}$$

Für die Unschärfe  $\Delta x \cdot \Delta p$  gilt dann:

$$\Delta x \cdot \Delta p = n\pi\hbar\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2n^2}} \quad (3.21)$$

Die Unschärfe kann für jeden Fall, wie an diesem Beispiel ersichtlich, ausgerechnet werden. In Abhängigkeit zur Quantenzahl  $n$  ergibt sich hier speziell:

$n$	$\Delta x \cdot \Delta p$
1	0,568 $\hbar$
2	1,670 $\hbar$
3	2,627 $\hbar$

Die Heisenbergsche Unschärferelation ist also in jedem Fall erfüllt (in jedem Fall gilt:  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ ).

Die Unschärferelation hat weitreichende Folgen und zeigt explizit die Unterschiede zwischen 'klassischen' und 'quantenmechanischen' Teilchen.

Während es in der klassischen Physik immer möglich ist, die Mittelwerte aller dynamischen Größen genau zu bestimmen, besagt die Unschärferelation, dass man in unserem Beispiel den Ort und den Impuls des Teilchens nicht gleichzeitig scharf bestimmen kann.

Man bezeichnet Größen, deren Werte nicht gleichzeitig scharf bestimmt werden können als **inkompatible Variablen** oder auch als komplementäre Variablen.

### 3.1.3 Tunneleffekt

Kommen wir nun zu einem rein quantenmechanischen Phänomen, dem Tunneleffekt. Dies ist ein Effekt, der nach der klassischen Physik überhaupt nicht existiert! Wir beschränken uns hier auf eine qualitative Diskussion und werden nur die grundlegenden Aspekte betrachten.

Dazu betrachten wir uns die in Abb. 3.7 dargestellte Potentialverteilung: In den Bereichen  $A$  und  $C$  sei das Potential gleich null, im Bereich  $B$  ungleich null. Wir gehen wieder von der zeitunabhängigen

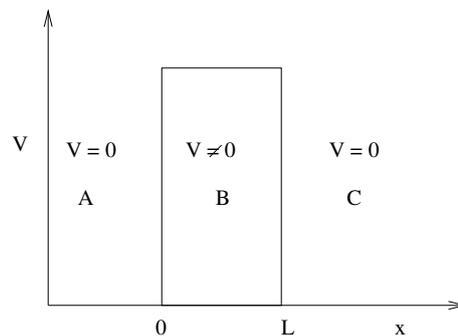


Abbildung 3.7: Potentialverteilung beim Tunneleffekt

Schrödinger-Gleichung (3.1) aus.

Im Bereich  $A$  ( $x < 0$ ) gilt  $V = 0$ . Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist also eine ebene Welle:

$$\Psi_A(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

### 3 Einfache Systeme

Die Koeffizienten  $A_1, A_2$  sind aus den Randbedingungen zu bestimmen.

Im Bereich  $B$ , für  $0 \leq x \leq L$ , sei  $V > 0$ . Außerdem gelte:  $E < V$ , d.h. wir betrachten einen gebundenen Zustand. In diesem Bereich gilt also

$$\Psi_B(x) = B_1 e^{-ax} + B_2 e^{ax} \quad \text{mit} \quad a = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)}$$

Im Bereich  $C$  gelten dieselben Bedingungen wie in  $A$ , also:

$$\Psi_C(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$$

Da das Ausrechnen der Konstanten  $A_i, B_i, C_i$  etwas aufwendig ist, begnügen wir uns im Folgenden mit einer qualitativen Betrachtung. Ein Teilchen laufe von Bereich  $A$  nach Bereich  $C$  (siehe Abb.3.8). Nach der klassischen Physik müßte es an der Grenze  $A | B$  vollständig reflektiert werden. Quantenmechanisch betrachtet gelangt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bis nach  $C$ , da  $|\Psi(x > L)|^2 > 0$ . Die Tatsache, dass es eine endliche Wahrscheinlichkeit gibt, das Teilchen im Bereich  $C$  zu finden, ist ein

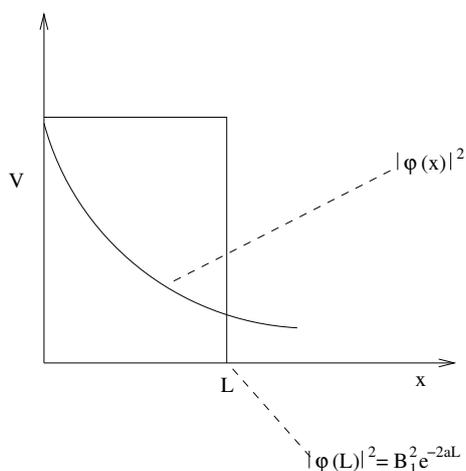


Abbildung 3.8: Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens beim Tunneleffekt

rein quantenmechanischer Effekt. Klassisch betrachtet ist dies nicht möglich.

Dies sei an einem einfachen Beispiel erläutert:

- Ein Elektron werde so von  $A$  aus in Richtung auf  $C$  beschleunigt, dass es eine Energie von  $E = 1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$  besitze.
- Im Bereich  $B$  werde eine Spannung von  $2V$  angelegt (das entspricht einem Potential von  $V = 2\text{eV} = 3,2 \cdot 10^{-19}\text{J}$ )
- die Energiedifferenz entspricht also:  $V - E = 1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte erhält man in diesem Fall:

$$|\Psi(x)|^2 = B_1^2 e^{-10,24(x/nm)}$$

Beträgt  $x$  etwa einem Atomradius ( $x = R_{Atom} = 0,2nm$ ), so findet man:

$$|\Psi(x)|^2 \simeq B_1^2 \cdot 0,13$$

Das bedeutet, dass das Elektron die Potentialbarriere mit ca. 10% Wahrscheinlichkeit überwindet.

Als Beispiele für Fälle, wo der Tunneleffekt eine fundamentale Rolle spielt, seien hier genannt:

**Radioaktiver Zerfall** Da die Kernkräfte sehr groß sind, ist  $E$  sehr klein gegenüber  $V$ . Der  $\alpha$ -Zerfall wird erst durch den Tunneleffekt möglich.

**STM (Scanning Tunneling Microscope)** Das Funktionsprinzip dieses Mikroskopes sei an Abb. 3.9 kurz erläutert. Für den Fall, dass die durch die angelegte Spannung erzeugte Energie größer als die

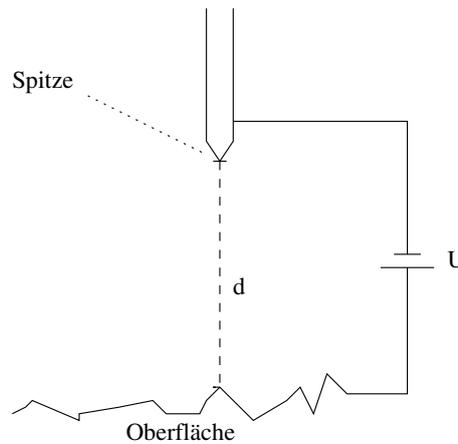


Abbildung 3.9: Scanning Tunneling Microscope

Austrittsarbeit ist, treten Elektronen aus der Oberfläche aus. Nun wird eine Spannung angelegt, die so groß ist, dass klassisch gesehen keine Elektronen austreten würden ( $E < W$  mit  $W =$  Austrittsarbeit). Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\Psi(a)|^2 = B_1^2 e^{-2ad} \quad \text{mit} \quad a = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - E)}$$

gibt es aber dennoch eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, dass Elektronen austreten und die Spitze erreichen. Bewegen sich aber Elektronen von der Oberfläche zur Spitze, so fließt ein Strom, der Tunnelstrom genannt wird.

Das STM wird zur Oberflächenstrukturanalyse genutzt, indem bei konstantem Tunnelstrom Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur durch Angleichung des Abstandes  $d$  in Atomgrößenordnung gemessen werden.

## 3.2 Der harmonische Oszillator

Das Modell des harmonischen Oszillators ist für die Chemie sehr wichtig. Es wird unter anderem als einfaches Modell für Molekülschwingungen, wie man sie in der IR- und der Raman-Spektroskopie beobachtet, genutzt. Betrachtet man beispielsweise ein zweiatomiges Molekül, so schwingen die beiden Atome gegeneinander und man kann die chemische Bindung als eine 'Feder' mit der Kraftkonstanten  $k$  auffassen. Für die rückstellende Kraft der Schwingung gilt das Hookesche Gesetz :

$$F = -kx \quad (3.22)$$

woraus für das Potential folgt:

$$V(x) = - \int_0^x F(x') dx' = \frac{1}{2} kx^2$$

Man hat somit die folgende klassische Bewegungsgleichung (Newton):

$$F = -kx = ma = m \frac{d}{dt} v = m \frac{d^2}{dt^2} x$$

### 3 Einfache Systeme

also:

$$\frac{d^2}{dt^2}x(t) = -\frac{k}{m}x(t)$$

Diese Gleichung ist von der Form  $\ddot{x} = -ax$  und wird durch  $x(t) = A \sin(\omega t)$  gelöst, wobei sich die Frequenz zu

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

ergibt. Die Konstante  $A$  folgt aus den Randbedingungen.

Für eine quantenmechanische Betrachtung muss die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{mit dem Hamiltonoperator} \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

also

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2}kx^2 \Psi(x) = E\Psi(x)} \quad (3.23)$$

gelöst werden. Aufgrund der expliziten Ortsabhängigkeit des Potentials ist diese Schrödinger-Gleichung etwas schwieriger zu lösen als in den bisher betrachteten Beispielen, in denen  $V$  stückweise konstant war. Die mathematische Vorgehensweise, die bei der analytischen Lösung von Gl.(3.23) angewendet wird, ist eine Standardmethode zur Lösung solcher Differentialgleichungen, für uns an dieser Stelle aber nur von untergeordnetem Interesse. Für Interessierte ist der Lösungsweg im Anhang zu diesem Kapitel grob skizziert. An dieser Stelle ist lediglich wichtig, darauf hinzuweisen, dass (wie mittlerweile üblich) nur physikalisch sinnvolle Lösungen betrachtet werden. Das bedeutet, dass nur quadratintegrale Wellenfunktionen erlaubt werden. Insbesondere bedeutet das, dass wir  $\Psi(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  fordern. Dieses Verhalten ist also eine Randbedingung, die bei der Lösung zu berücksichtigen ist und zur Quantisierung führt.

Für die Energien findet man:

$$\boxed{E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega} \quad (3.24)$$

wobei die Quantenzahlen  $v$  alle ganzzahligen positiven Werte inkl. der Null annehmen können:

$$\boxed{v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{ganzzahlig}} \quad (3.25)$$

Man sieht auch, dass die Energien durch die klassisch definierten Schwingungsfrequenzen  $\omega = \sqrt{k/m}$  definiert werden.

Die Nullpunktsenergie ist in diesem Fall gegeben durch:

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

Für die Wellenfunktionen erhalten wir:

$$\boxed{\Psi_v(x) = N_v H_v(q) e^{-\frac{q^2}{2}} \quad \text{mit} \quad q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x} \quad (3.26)$$

wobei die  $H_v(q)$  die sogenannten **Hermite-Polynome** sind und der Normierungsfaktor  $N_v$  so gewählt ist, dass  $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi_v(x)|^2 = 1$  gilt:

$$N_v = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}}$$

In der folgenden Tabelle sind einige Hermite-Polynome aufgeführt:

$v$	$H_v(q)$
0	1
1	$2q$
2	$4q^2 - 2$
3	$8q^3 - 12q$
4	$16q^4 - 48q^2 + 12$

Die Hermite-Polynome erfüllen einige Rekursionsbeziehungen, z.B.

$$H_{v+1}(q) = 2qH_v(q) - 2vH_{v-1}(q)$$

und für die Wellenfunktionen (3.26) gilt die **Orthogonalitätsrelation**:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_v^*(x) \Psi_{v'}(x) = \delta_{v,v'}$$

Die abfallende Gauß-Funktion ( $e^{-q^2/2}$ ) zusammen mit den Eigenschaften der Hermite-Polynome garantiert das korrekte asymptotische Verhalten für  $x \rightarrow \infty$ .

Gl.(3.24) zeigt, dass die Energiedifferenz zwischen benachbarten Energieniveaus äquidistant ist:

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega$$

Betrachtet man weiterhin die in Abbildung 3.10 aufgetragenen Funktionen  $\Psi_v(x)$  und  $|\Psi_v|^2$ , so erkennt man, dass es auch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Bereich gibt.

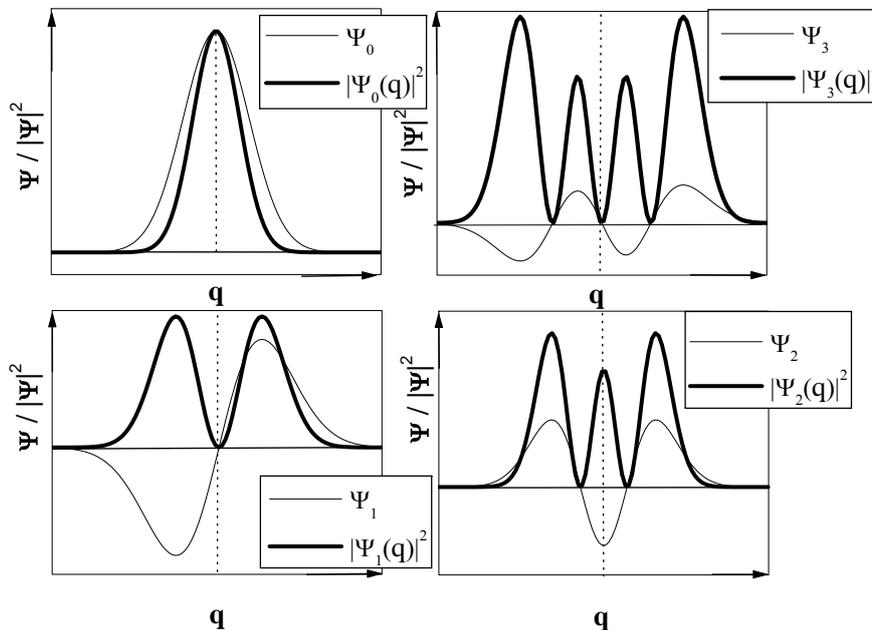


Abbildung 3.10: Harmonischer Oszillator: Darstellung von  $\Psi_v$  und  $|\Psi_v|^2$  für verschiedene  $v$

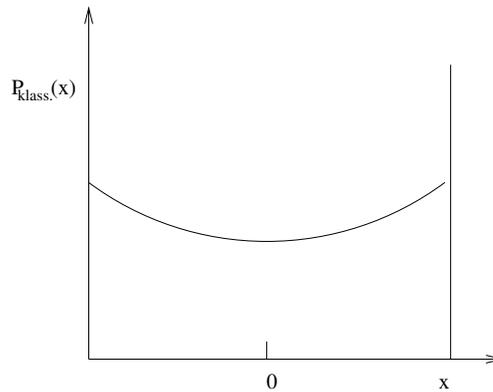


Abbildung 3.11: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den klassischen harmonischen Oszillator

**Vergleich mit dem klassischen harmonischen Oszillator:**

Für einen klassischen harmonischen Oszillator ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten am größten, da dort die Geschwindigkeit verschwindet und sich  $x$  langsam ändert, während sie dort, wo die Geschwindigkeit maximal wird, am kleinsten ist, vgl. Abb. 3.11. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators nähert sich für große Quantenzahlen der klassischen Verteilung an. Dies ist wieder Ausdruck des Korrespondenzprinzips.

**Vergleich mit Teilchen im Kasten:**

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für beide Modelle ergibt folgendes:

Teilchen im Kasten: $E_n = n^2 \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right)$ $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$ $n = 1, 2, 3, \dots$	Harmonischer Oszillator: $E_v = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$ $\Psi_v(x) = N_v H_v(q) e^{-\frac{q^2}{2}}; q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ $v = 0, 1, 2, 3, \dots$
--	--

Für das Teilchen im Kasten verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte außerhalb des Kastens. Für den harmonischen Oszillator gilt dies nicht, da bei einer endlichen Auslenkung  $x$  das Potential  $V = \frac{1}{2}kx^2$  nicht unendlich groß wird. Dies kann man in Abbildung 3.10 daran erkennen, dass sich  $P(q)$  für große (positive oder negative)  $q$  der Abszisse annähert, diese allerdings nur asymptotisch erreicht.

**Anhang: Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator**

Hier geben wir einige Details zur Lösung der Schrödinger-Gleichung eines harmonischen Oszillators, Gl. (3.23), an. Zunächst eliminieren wir die Konstanten, indem wir

$$q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

wählen. Das bedeutet  $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} q$  und  $\frac{d}{dx} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{dq}$ . Nutzt man dies in der Schrödinger-Gleichung (3.23), so findet man:

$$-\frac{d^2}{dq^2} \Psi(q) + q^2 \Psi(q) = \lambda \Psi(q) \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

oder

$$-\Psi''(q) + (q^2 - \lambda)\Psi(q) = 0 \tag{3.27}$$

Wir suchen nun nach physikalisch sinnvollen Lösungen dieser Gleichung.

Dazu untersuchen wir zunächst das *asymptotische* Verhalten für  $q \rightarrow \pm\infty$ . In diesem Limit muß die Wellenfunktion abfallen, weil sie sonst nicht normierbar wäre. Für  $q^2 \gg \lambda$  folgt dann aus Gl.(3.27):

$$\Psi''(q) \simeq q^2 \Psi(q)$$

Für große  $q$  verhält sich die Lösung wie  $\Psi(q) \simeq e^{\pm q^2/2}$ , wovon also nur  $\Psi(q) = e^{-q^2/2}$  physikalisch sinnvoll ist. (Für  $\Psi(q) = e^{-q^2/2}$  gilt:  $\Psi'(q) = -q\Psi(q)$ ,  $\Psi''(q) = (q^2 - 1)\Psi(q) \simeq q^2\Psi(q)$  für  $q^2 \gg 1$ .)

Wir nutzen dieses Ergebnis nun aus, indem wir für die allgemeine Lösung folgenden Produkt-Ansatz machen:

$$\Psi(q) = h(q)e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (3.28)$$

Dabei ist  $h(q)$  ein Polynom, das nicht stärker ansteigen darf als der Faktor  $e^{-q^2/2}$  abfällt, damit  $\Psi(q)$  normierbar ist:

$$h(q) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n q^n$$

Die  $c_n$  sind reelle Koeffizienten, die zu bestimmen sind. Setzt man den Ansatz (3.28) in die Schrödinger-Gleichung ein, so findet man:

$$h''(q) - 2qh'(q) - (1 - \lambda)h(q) = 0$$

Daraus erhält man mit  $h'(q) = \sum_n n c_n q^{n-1}$  und  $h''(q) = \sum_n n(n-1)c_n q^{n-2}$  eine sogenannte Rekursionsbeziehung für die Koeffizienten:

$$c_{n+2} = \frac{2n + (1 - \lambda)}{(n+1)(n+2)} c_n$$

Nun nutzt man wieder die Tatsache, dass  $\Psi(q)$  für  $q \rightarrow \pm\infty$  verschwinden muss und folgert also, dass  $h(q)$  nicht stärker ansteigen darf als  $e^{-q^2/2}$  abfällt. Das kann nur erfüllt werden, wenn die Reihe für  $h(q)$  abbricht, also die  $c_n$  ab einem bestimmten Wert für  $n$  verschwinden. Wenn dieser Wert mit  $v$  bezeichnet wird, hat man  $c_{v+2} = \frac{2v+(1-\lambda)}{(v+1)(v+2)} c_v = 0$  und daraus folgt unmittelbar

$$\lambda_v = 2v + 1$$

mit den Quantenzahlen

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Mit der Definition von oben ( $\lambda = 2E/(\hbar\omega)$ ) folgt dann der Ausdruck für  $E_v = (v+1/2)\hbar\omega$  aus Gl.(3.24).

Die Quantisierung folgt also wieder aus den Randbedingungen.

Die entsprechenden Polynome sind gerade die sogenannten Hermite-Polynome  $H_v(q)$ .

Für weitere Details verweisen wir auf Standard-Quantenmechanik-Lehrbücher.

### 3.3 Bewegung in 2 Dimensionen

Die meisten relevanten physikalisch relevanten Probleme sind im Gegensatz zu den bisher betrachteten Modellen in drei räumlichen Dimensionen definiert. Dies gilt insbesondere für das exakt lösbare Problem des Wasserstoffatoms. Bevor wir uns diesem Problem zuwenden, betrachten wir zunächst die Schrödinger-Gleichung für einige Beispiele in zwei Dimensionen, um Methoden zur Lösung mehrdimensionaler Probleme kennenzulernen.

### 3.3.1 Zweidimensionaler Potentialtopf

Wir gehen von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung aus, die sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \Psi(x, y) = E\Psi(x, y) \quad (3.29)$$

Für das Potential gilt in diesem Fall:

$$V(x, y) = \begin{cases} \infty & \text{für } x < 0, x > L_x \quad \text{und} \quad y < 0, y > L_y \\ 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L_x \quad \text{und} \quad 0 \leq y \leq L_y \end{cases}$$

In den Bereichen mit  $V(x, y) = \infty$  ist außerdem  $\Psi(x, y) = 0$ . Der relevante Bereich ist wie im eindimensionalen Modell der Bereich, in dem  $V(x, y) = 0$  gilt:

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

Um diese Gleichung zu lösen, führen wir eine sogenannte **Separation der Variablen** durch: Wir wählen

$$\Psi(x, y) = u(x) \cdot v(y) \quad (3.30)$$

und nutzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, y) &= \frac{\partial}{\partial x} u(x) \cdot v(y) = v(y) \frac{\partial}{\partial x} u(x) = u'(x) \cdot v(y) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, y) &= u''(x) v(y) \end{aligned}$$

und analog:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi(x, y) = u(x) v''(y)$$

Damit können wir die Schrödinger-Gleichung schreiben als:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(x) v(y) - \frac{\hbar^2}{2m} u(x) v''(y) = E u(x) v(y)$$

oder

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{u''(x)}{u(x)} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{v''(y)}{v(y)} = E$$

Hieraus folgt:

$$\underbrace{\frac{u''(x)}{u(x)}}_{\text{unabhängig von } y} + \underbrace{\frac{v''(y)}{v(y)}}_{\text{unabhängig von } x} = \underbrace{-\frac{2mE}{\hbar^2}}_{\text{konstant}} \quad (3.31)$$

Das bedeutet, dass  $\frac{u''(x)}{u(x)}$  und  $\frac{v''(y)}{v(y)}$  unabhängig voneinander auch konstant sein müssen, damit diese Gleichung gelöst werden kann.

Man kann also wählen:

$$\frac{u''(x)}{u(x)} = -\frac{2mE(x)}{\hbar^2} \quad \text{bzw.} \quad u''(x) = -\frac{2mE(x)}{\hbar^2} u(x)$$

Das ist gerade die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Kasten entlang der  $x$ -Koordinate und analog liefert

$$v''(y) = -\frac{2mE^{(y)}}{\hbar^2}v(y)$$

die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Kasten entlang der  $y$ -Koordinate.

Zusammengenommen erhalten wir hieraus:

$$\frac{u''}{u} + \frac{v''}{v} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E^{(x)} + E^{(y)})$$

beziehungsweise durch Vergleich mit (3.31):

$$E = E^{(x)} + E^{(y)}$$

Für die Funktion  $u(x)$  bekommen wir (vgl. Kap.3.1.2):

$$\Psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right) \quad \text{mit} \quad E_{n_x} = E^{(x)} = n_x^2 \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2}\right)$$

bzw. für  $v(y)$ :

$$\Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right) \quad \text{mit} \quad E_{n_y} = E^{(y)} = n_y^2 \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_y^2}\right)$$

Es ist uns also gelungen, die  $x$ - und die  $y$ -Abhängigkeit völlig voneinander zu trennen. Die Ergebnisse, die wir hierbei erhalten haben, entsprechen denen eines eindimensionalen Potentialtopfes (für die jeweilige Variablen). Für die Wellenfunktion gilt also:

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right) \sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right) \quad (3.32)$$

und die Energie ist durch die Summe der einzelnen Energien gegeben:

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right) \quad (3.33)$$

mit den Quantenzahlen:

$$n_x = 1, 2, 3, \dots \quad \text{und} \quad n_y = 1, 2, 3, \dots$$

Die Nullpunktsenergie ergibt sich zu:

$$E_{1,1} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2}\right)$$

Die Orthogonalitätsrelationen für die Wellenfunktionen werden folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \Psi_{m_x, n_y}^*(x, y) \Psi_{n_x, m_y}(x, y) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \Psi_{m_x}^*(x) \Psi_{m_y}^*(y) \Psi_{n_x}(x) \Psi_{n_y}(y) \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_{m_x}^*(x) \Psi_{n_x}(x) \right] \cdot \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dy \Psi_{m_y}^*(y) \Psi_{n_y}(y) \right] \\ &= \delta_{m_x, n_x} \cdot \delta_{m_y, n_y} \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte können wir ebenfalls als Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichten für  $x$  bzw.  $y$  schreiben:

$$|\Psi_{n_x, n_y}(x, y)|^2 = |\Psi_{n_x}(x)|^2 |\Psi_{n_y}(y)|^2$$

### 3 Einfache Systeme

Zwar sind die  $x$ - bzw.  $y$ -abhängigen Teile der Wellenfunktion, wie wir gesehen haben, separierbar, doch ein Vertauschen der Quantenzahlen ist nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere ist beispielsweise

$$E_{1,2} \neq E_{2,1}$$

Nur für den Spezialfall:

$$L_x = L_y = L$$

gilt:

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_y, n_x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

In diesem Fall gibt es unterschiedliche  $\Psi$ -Funktionen zu derselben Energie:

$$\Psi_{1,2}(x, y) \text{ und } \Psi_{2,1}(x, y) \text{ sind Eigenfunktionen von } \hat{H} \text{ zu } E_{2,1} = E_{1,2}$$

Man spricht hier von einer zweifachen **Entartung**.

Allgemein bezeichnet man eine Entartung als  $n$ -fache Entartung, wenn  $n$  Wellenfunktionen Eigenfunktionen des Hamiltonoperators zum gleichen Energie-Eigenwert  $E$  sind.

#### Anmerkung zum Separationsansatz

Wir haben gesehen, dass die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$$

durch ein Produkt von Wellenfunktionen gegeben ist.

Das gilt ganz allgemein:

Wenn sich  $\hat{H}$  als Summe unabhängiger Operatoren

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \dots$$

schreiben läßt, so gilt für die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\Psi = \prod_{\alpha} \Psi_{\alpha} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \cdot \dots$$

mit  $\hat{H}_{\alpha} \Psi_{\alpha} = E_{\alpha} \Psi_{\alpha}$  und die Energie-Eigenwerte sind durch die Summe der  $E_{\alpha}$  gegeben.

Als ein Beispiel hierfür sei ein zweidimensionaler harmonischer Oszillator mit separablem Potential  $V(x, y) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2$  betrachtet.

In diesem Fall hat man:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 + \frac{1}{2m} \hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 = \hat{H}_x + \hat{H}_y$$

und die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist:

$$\Psi_{v_1, v_2}(x, y) = \Psi_{v_1}(x) \cdot \Psi_{v_2}(y) \quad \text{und} \quad E_{v_1, v_2} = E_{v_1} + E_{v_2}$$

Wichtig ist dabei, dass ein Separationsansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung versagt, wenn es 'Kreuzterme' in  $\hat{H}$  gibt, beispielsweise  $V(x, y) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + c \cdot x \cdot y$ .

### 3.3.2 Rotationen

Ein weiteres wichtiges Beispiel für eine Bewegung in mehreren Dimensionen ist eine Drehbewegung. In den folgenden Kapiteln werden wir es mit Rotationsbewegungen in drei räumlichen Dimensionen zu tun haben. Als Vorbereitung soll allerdings zunächst die Rotationsbewegung in zwei Dimensionen betrachtet werden.

Wir untersuchen also folgendes Problem: Ein Teilchen rotiere um einen Punkt auf einer Kreisbahn mit dem Radius  $r$ , wobei  $r$  hier konstant sei, vgl. Abb. 3.12.

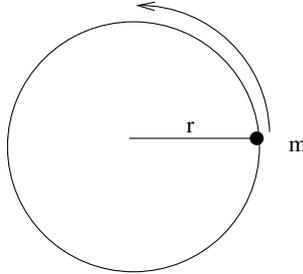


Abbildung 3.12: zweidimensionale Rotation

Unser Ausgangspunkt ist wieder die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y) \quad (3.34)$$

Im Gegensatz zu einer linearen Bewegung, wie im Beispiel des zweidimensionalen Potentialtopfes, haben wir eine zusätzliche Randbedingung, die den Abstand vom Mittelpunkt konstant hält:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} = \text{konst.} \quad (3.35)$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dieser Randbedingung ist in kartesischen Koordinaten recht aufwendig. Es ist sinnvoller, die Schrödinger-Gleichung in (zweidimensionale) Polarkoordinaten zu

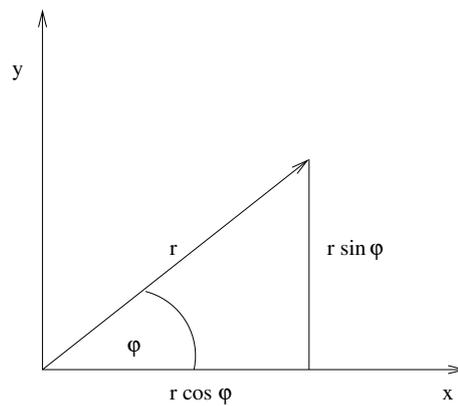


Abbildung 3.13: Skizze zur Beziehung zwischen kartesischen und Polarkoordinaten

transformieren, wobei man folgendermaßen vorgeht: Aus Abbildung 3.13 lassen sich leicht die Beziehungen zwischen  $r$ ,  $\varphi$  und  $x$  bzw.  $y$  ableiten:

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

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

### 3 Einfache Systeme

Um die Schrödinger-Gleichung zu transformieren, benötigen wir aber  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$  als Funktion der Ableitungen nach  $r$  und  $\varphi$ . Um die entsprechende Transformation durchzuführen, gehen wir folgendermaßen vor. Wir fassen  $x$  und  $y$  als Funktion von  $(r, \varphi)$  auf und haben damit  $\Psi(x, y) = \Psi(x(r, \varphi), y(r, \varphi))$ . Nun benutzen wir die Kettenregel:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

Wir brauchen also noch die Ableitungen  $\frac{\partial r}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial r}{\partial y}$  und  $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ .

Wir nutzen zunächst, dass  $x^2 + y^2 = r^2 \cos^2 \varphi + r^2 \sin^2 \varphi = r^2$  und  $y/x = \sin \varphi / \cos \varphi = \tan \varphi$  gilt. Das liefert dann

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{und} \quad \varphi = \arctan(y/x)$$

Damit findet man für die Ableitungen:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \cos \varphi \quad ; \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \varphi \quad ; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{r^2} = -\frac{\sin \varphi}{r} \quad ; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{r^2} = \frac{\cos \varphi}{r}$$

und somit für die gesuchten Ableitungen der Wellenfunktion:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Psi \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Psi$$

Für die zweiten Ableitungen geht man völlig analog vor.

Als Resultat erhält man den sogenannten **Laplaceoperator** in ebenen Polarkoordinaten:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.36)$$

In der Schrödinger-Gleichung (3.34) ist allerdings zusätzlich die Randbedingung  $r = \text{konst.}$  zu berücksichtigen. Das bedeutet:  $\frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} = 0$ . Man findet somit den folgenden Ausdruck:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = E \Psi(\varphi)$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll, das **Trägheitsmoment** einzuführen, das für diesen Fall durch

$$\boxed{I = mr^2} \quad (3.37)$$

gegeben ist. Damit läßt sich die Schrödinger-Gleichung schreiben als:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = E \Psi(\varphi) \quad (3.38)$$

Diese Gleichung können wir leicht durch einen Vergleich mit dem Fall einer linearen eindimensionalen Bewegung lösen. Die Lösung für diesen Fall hatten wir bereits herausgefunden (siehe Gleichung (3.6)):

$$\Psi(\varphi) = A e^{im\varphi} + B e^{-im\varphi} \quad (3.39)$$

mit

$$m = \sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}}$$

Im Unterschied zur linearen Bewegung ist in unserem Fall allerdings der Wertebereich von  $\varphi$  eingeschränkt,

$$\varphi \in [0; 2\pi[$$

und genau diese Tatsache liefert eine Randbedingung: Damit die Wellenfunktion eindeutig ist, muss gelten:

$$\Psi(\varphi + 2\pi) = \Psi(\varphi)$$

Das bedeutet

$$\begin{aligned} Ae^{im(\varphi+2\pi)} + Be^{-im(\varphi+2\pi)} &= Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi} \\ \leadsto e^{im2\pi} \cdot Ae^{im\varphi} + e^{-im2\pi} \cdot Be^{-im\varphi} &= Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi} \end{aligned}$$

Also muss man fordern:

$$e^{im2\pi} = e^{-im2\pi} = 1$$

Diese Bedingung ist nur für ganzzahlige  $m$  erfüllt ( $e^{\pm im2\pi} = \cos(m2\pi) \pm i \sin(m2\pi)$ ), d.h.:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.40)$$

Für die Energieniveaus erhält man damit:

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot m^2 \quad (3.41)$$

Wichtig ist dabei die Tatsache, dass sich die Quantisierungsbedingung wiederum aus der Randbedingung ergibt.

Nun wird noch die Normierungskonstante bestimmt. Dazu genügt es  $\Psi_m(\varphi) = A \cdot e^{im\varphi}$  zu betrachten, da  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  gilt und somit der Fall für positive und negative Werte für  $m$  abgedeckt wird. In kartesischen Koordinaten muss gelten:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy |\Psi_m(x, y)|^2 = \int dV |\Psi_m(x, y)|^2 = 1$$

mit dem Volumenelement  $dV = dx \cdot dy$ . In ebenen Polarkoordinaten findet man hierfür

$$dV = r \cdot d\varphi \cdot dr$$

Also lässt sich die Normierungsbedingung schreiben als:

$$\int dV |\Psi_m(x, y)|^2 = \int_0^R dr \cdot r \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi_m(r, \varphi)|^2 = 1$$

Da  $\Psi_m(\varphi)$  unabhängig von  $r$  ist, können wir die  $r$ -Integration ausführen,  $\int_0^R dr \cdot r = \frac{R^2}{2}$ . Wir setzen jetzt einfach  $R^2 = 2$  und erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^R dr \cdot r \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi_m(r, \varphi)|^2 &= \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi_m(\varphi)|^2 = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi |e^{im\varphi}|^2 \\ &= A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot 1 = A^2 \cdot 2\pi \\ \leadsto A &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

also:

$$\Psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

### 3 Einfache Systeme

Die Orthogonalitätsrelation schreiben wir als:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Psi_m^*(\varphi) \Psi_n(\varphi) = \delta_{m,n}$$

Da für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

$$|\Psi(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

gilt, sprechen wir von einer homogenen Verteilung. Werfen wir noch einen Blick auf das Energieschema. Hier ergibt sich für verschiedene Quantenzahlen  $m$ :

$$\begin{aligned} m = 0 & \quad E_0 = 0 \\ m = \pm 1 & \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{2I} \\ m = \pm 2 & \quad E_2 = 4E_1 \\ \vdots & \quad E_m = m^2 E_1 \end{aligned}$$

wobei  $E_m$  mit  $m \neq 0$  zweifach entartet ist.

Die Wellenfunktionen  $\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$  und  $\Psi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi}$  haben also dieselbe Energie  $E_m$ , die über  $m^2$  nur vom Betrag von  $m$  abhängt. Für  $m = 0$  gibt es nur eine Wellenfunktion  $\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  und  $E_0$  ist nicht entartet.

#### Anmerkung:

Erinnern wir uns noch einmal an den Fall des freien Teilchens. Hier gilt für die Energie:

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

mit dem linearen Impuls  $p = \hbar k$ . Der Impulsoperator ist definiert durch:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \tag{3.42}$$

Die Funktionen  $e^{\pm ikx}$  sind Eigenfunktionen des Impulsoperators,  $\hat{p}_x e^{\pm ikx} = (\pm \hbar k) e^{\pm ikx}$  (für  $e^{ikx}$  'fliegt' das Teilchen nach rechts, für  $e^{-ikx}$  nach links), und natürlich auch Eigenfunktionen von  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ .

Völlig analog erwartet man bei einer Kreisbewegung einen Zusammenhang zwischen  $\hat{H}$  und dem Drehimpulsoperator. Klassisch ist dieser Zusammenhang einfach gegeben durch:

$$E_{\text{trans}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad \text{und} \quad E_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

wobei der **Drehimpuls** definiert ist als

$$\boxed{\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}} \tag{3.43}$$

$\vec{L}$  ist ein Vektor, der senkrecht auf  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  steht ( $\vec{L} \perp \vec{r}, \vec{p}$ ).

Explizit hat man für die Komponenten von  $\vec{L}$ :

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix} \tag{3.44}$$

Um einen Drehimpulsoperator in der Quantenmechanik zu definieren, ersetzt man im klassischen Ausdruck  $x, y, z$  durch die Multiplikationsoperatoren  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  und die Impulse durch die Impulsoperatoren:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.45)$$

Auf diese Art erhalten wir beispielsweise für  $\hat{L}_z$ :

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

Zur Darstellung in ebenen Polarkoordinaten benutzen wir die schon bekannten Beziehungen:

$$x = r \cos \varphi \quad ; \quad y = r \sin \varphi \quad ; \quad z = 0$$

Die ersten Ableitungen sind schon angegeben worden:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial y} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

woraus wir leicht für  $\hat{L}_z$  erhalten:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.46)$$

Die anderen Komponenten  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  verschwinden, weil  $z = 0$  ist und somit auch  $\frac{\partial}{\partial z}$  keine Wirkung hat, also  $\hat{p}_z = 0$  in Gl.(3.44) genutzt werden kann.

Fassen wir nun unsere Ergebnisse zusammen. Die Schrödinger-Gleichung für den zweidimensionalen Rotator lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = E \Psi(\varphi)$$

mit der Lösung:

$$\Psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad ; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.47)$$

und den Energieeigenwerten:

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2I} m^2$$

Wenden wir zuletzt den in Gleichung (3.46) berechneten Drehimpulsoperator  $\hat{L}_z$  auf Gleichung (3.47) an, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi_m(\varphi) &= \hat{L}_z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ \hat{L}_z \Psi_m(\varphi) &= m\hbar \Psi_m(\varphi) \end{aligned}$$

Das heißt:  $\Psi_m(\varphi)$  ist eine Eigenfunktion von  $\hat{L}_z$  zum Eigenwert  $\hbar m$ . Der Hamiltonoperator läßt sich also auch folgendermaßen schreiben (für den linearen Fall hatten wir bereits  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ ):

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

### 3.4 Rotation in drei Dimensionen

Bevor wir zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom kommen, betrachten wir zunächst eine Rotationsbewegung auf einer Kugeloberfläche. Wir stellen uns dazu eine Kugel vor, auf deren Oberfläche ein Teilchen der Masse  $m$  im Abstand  $r$  vom Kugelmittelpunkt rotiert. Die Situation ist in Abbildung 3.14 skizziert.

Unter der Annahme, dass  $V(x, y, z) = 0$  ist, erhalten wir für die Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (3.48)$$

mit dem Laplaceoperator  $\Delta = \vec{\nabla}^2$ . Hierbei sei der Radius

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \text{konst.}$$

wiederum als konstant angenommen (starre Rotation).

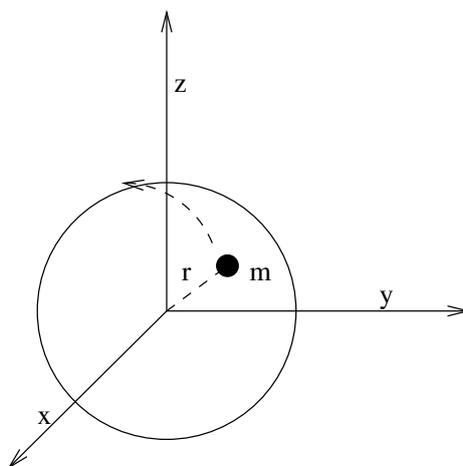


Abbildung 3.14: dreidimensionaler starrer Rotator

Sinnvollerweise führen wir zunächst wieder eine **Koordinatentransformation in Polarkoordinaten** durch und zwar mit den Ersetzungen (vgl. Abbildung 3.15):

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \cdot \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Hierbei ist  $\theta$  der **Polarwinkel** und  $\varphi$  der **Azimuthalwinkel**. Für den Laplaceoperator findet man (auf nicht triviale Weise):

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \cdot r + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (3.49)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung von  $r = \text{konst.}$ , also

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} = 0$$

liefert:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \Psi(\theta, \varphi) = E \Psi(\theta, \varphi) \quad (3.50)$$

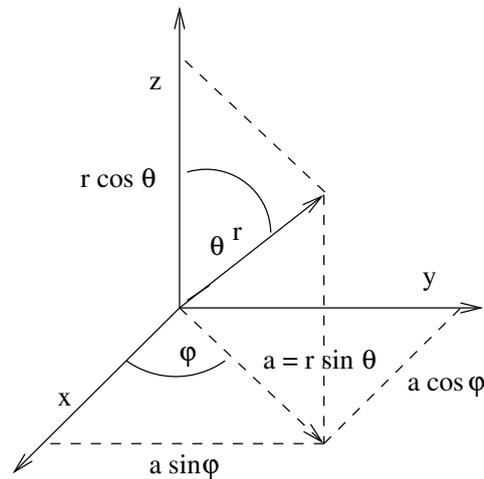


Abbildung 3.15: Skizze zur Beziehung zwischen kartesischen Koordinaten und Polarkoordinaten

Diese Gleichung sieht etwas kompliziert aus. Wir haben oben gesehen, dass wir im Falle einer eindimensionalen Rotationsbewegung für den Hamiltonoperator in Analogie mit dem klassischen Energieausdruck  $\hat{H} = \hat{L}_z^2 / (2I)$  haben und erwarten einen ähnlichen Ausdruck selbstverständlich auch für den dreidimensionalen Fall. Deshalb betrachten wir den Drehimpulsoperator nochmal etwas genauer. Oben hatten wir für die z-Komponente gefunden:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Analog lässt sich zeigen, dass die x- und y-Komponenten gegeben sind durch:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned}$$

Anhand dieser Ausdrücke kann man (in einer nichttrivialen Rechnung) zeigen, dass für das Drehimpulsquadrat  $\hat{L}^2 = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{L}}$  gilt:

$$\boxed{\hat{L}^2 = \hat{L}_y^2 + \hat{L}_x^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]} \quad (3.51)$$

Ein Vergleich mit der Schrödinger-Gleichung (3.50) zeigt, dass man diese in der Form

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} \Psi(\theta, \varphi) = E \Psi(\theta, \varphi) \quad (3.52)$$

schreiben kann. Dabei ist  $I = mr^2$  wieder das Trägheitsmoment, vgl. Gl. (3.37).

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung nutzen wir aus, dass gilt (ohne Beweis):

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi)} \quad (3.53)$$

mit den sogenannten **Kugelflächenfunktionen (spherical harmonics)**  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ .

Für die Quantenzahlen  $l$  und  $m$ , die sich auch in diesem Fall wieder aus den Randbedingungen der

### 3 Einfache Systeme

Differentialgleichung ergeben, gilt:

$$\begin{array}{l} l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \end{array}$$

d.h. es gibt  $(2l + 1)$  Werte für  $m$ .

Nutzen wir nun Gl.(3.53) in der Schrödinger-Gleichung, so zeigt ein Vergleich direkt, dass die Energien gegeben sind durch:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1) \quad (3.54)$$

Die Energien  $E_l$  sind unabhängig von der Quantenzahl  $m$ . Das bedeutet, alle  $Y_{l,-l}, \dots, Y_{l,l}$  sind Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  zum selben Eigenwert  $\hbar^2 l(l + 1)$ , also auch Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  zum Eigenwert  $E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$ . Also: Jeder Energieeigenwert  $E_l$  ist  $(2l + 1)$ -fach entartet.

Betrachten wir uns nun die Kugelflächenfunktionen genauer. Sie haben die Form:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = N_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (3.55)$$

mit  $N_{l,m}$  als Normierungsfaktor. Die  $P_l^m(\cos \theta)$  sind die sogenannten **zugeordneten (assozierten) Legendre-Polynome** und hängen nur vom Polarwinkel  $\theta$  ab. Da die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\varphi$  von der Form  $e^{im\varphi}$  ist, folgt aus der Diskussion im letzten Kapitel, dass die  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  auch Eigenfunktionen zu  $\hat{L}_z$  sind. Es lässt sich leicht zeigen, dass die entsprechende Eigenwert-Gleichung lautet:

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.56)$$

Das bedeutet nach (3.53) und (3.56), dass die Kugelflächenfunktionen **gemeinsame** Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  sind. Man kann sich leicht (anhand von Beispielen) davon überzeugen, dass die  $Y_{l,m}$  keine Eigenfunktionen von  $\hat{L}_x$  oder  $\hat{L}_y$  sind.

Gemäß Gleichung (3.54) lässt sich das in Abbildung 3.16 skizzierte Energieschema aufstellen.

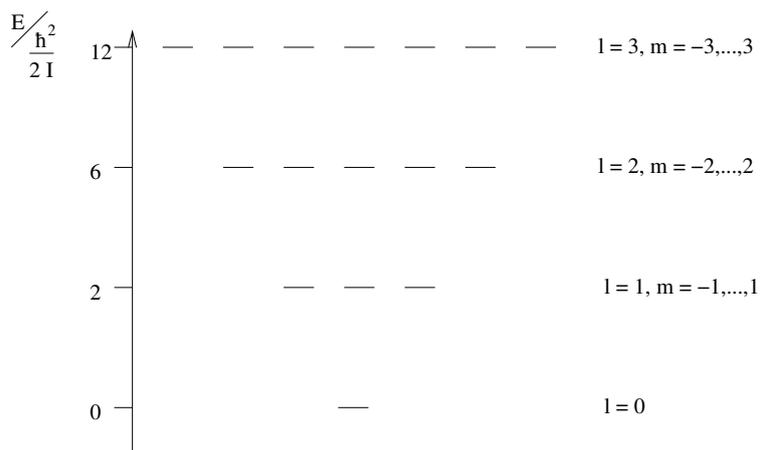


Abbildung 3.16: Energieschema zum starren Rotator

Im Folgenden sind einige Kugelflächenfunktionen angegeben:

$l$	$m$	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	$\mp 1$	$\pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\mp i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\mp 1$	$\pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i\varphi}$
2	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$

Dabei gilt:

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$$

Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeitsdichten (man beachte, dass  $|e^{im\varphi}|^2 = 1$  gilt)

$$|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = N_{l,m}^2 [P_l^m(\cos \theta)]^2 \cdot 1$$

Diese werden üblicherweise in 'Polardarstellung' abgebildet, wobei nach Abbildung 3.17 um Striche der Länge  $|Y_{l,m}|^2$  eine Einhüllende gelegt wird. Für verschiedene Kugelflächenfunktionen (s. Tabelle) folgen

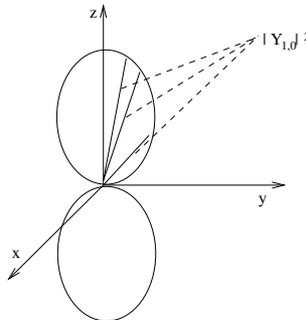


Abbildung 3.17: Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $|Y_{1,0}|^2$

dann beispielsweise:

- für  $|Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi}$  eine Kugel
- für  $|Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$  eine Hantel
- für  $|Y_{1,1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$  ein Ring (eine 'Wurst' oder ein 'donut')

wie man in Abbildung 3.18 erkennen kann.

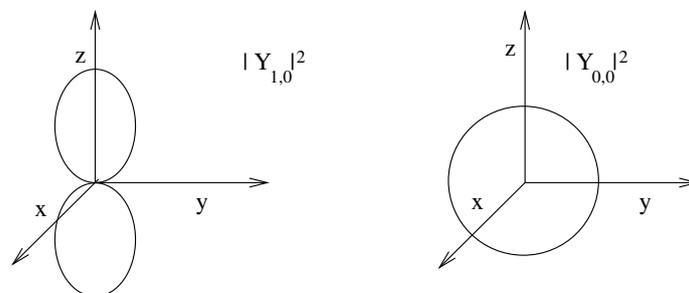


Abbildung 3.18: grafische Darstellung von Wahrscheinlichkeitsdichten für verschiedene  $Y_{l,m}$

Abschließend betrachten wir noch die Orthogonalitätsrelationen. Wir erwarten, dass  $\int dV Y_{l_1, m_1}^* \cdot Y_{l_2, m_2} = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}$  gilt, wobei über das Volumenelement  $dV = dx dy dz$  zu integrieren ist. Da die Kugelflächenfunktionen aber als Funktionen von  $\theta$  und  $\varphi$  vorliegen, benötigen wir das Volumenelement in Polarkoordinaten. Dafür findet man

$$\int dV = \int_0^R dr \cdot r^2 \int_0^\pi d\theta \cdot \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Da außerdem die  $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$  nicht vom Abstand  $r$  abhängen, kann das  $r$ -Integral ausgeführt werden mit dem Resultat  $\int_0^R dr \cdot r^2 = \frac{R^3}{3}$ . Um diesen Faktor nicht berücksichtigen zu müssen, setzen wir  $\frac{R^3}{3} = 1$  bzw.  $R^3 = 3$ . Die Normierungsbedingung lautet somit

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{l, m}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

Die Normierungsfaktoren  $N_{l, m}$  sind natürlich so gewählt, dass diese Beziehung erfüllt ist.

Für die Orthogonalitätsrelation hat man

$$\boxed{\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l_1, m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2, m_2}(\theta, \varphi) = \delta_{l_1, l_2} \cdot \delta_{m_1, m_2}} \quad (3.57)$$

(Man mache sich diese Relationen an Beispielen klar!)

### 3.5 Bewegung im Coulombpotential: Das Wasserstoffatom

Das H-Atom, bestehend aus einem Proton (Masse  $m_P$ , Ladung  $+e$ ) und einem Elektron ( $m_e, -e$ ), repräsentiert ein wichtiges exakt lösbares Problem in der Quantenmechanik. Insbesondere läßt sich anhand der Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung das experimentelle Spektrum des Wasserstoffatoms verstehen, was unter Verwendung der klassischen Physik nicht möglich ist. Darüberhinaus spielen die aus der Lösung erhaltenen Eielektron-Wellenfunktionen (Orbitale) eine wichtige Rolle bei der Konstruktion der Wellenfunktionen komplexerer Atome und auch Moleküle.

Nach einer Separation der Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, auf die wir hier nicht näher eingehen, da wir sie später anhand des Beispiels eines zweiatomigen Moleküls genauer betrachten werden, hat man folgenden Ausdruck für den Hamiltonoperator für die Relativbewegung, d.h. die Bewegung des Elektrons um den Atomkern ( $K$ ):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.58)$$

mit der reduzierten Masse  $m$ :

$$m = \frac{m_e \cdot m_K}{m_K + m_e} \approx \frac{m_e \cdot m_K}{m_K} = m_e$$

Im Coulombpotential  $V_c = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  ist hier eine beliebige Kernladungszahl  $Z$  angenommen, da mit diesem Modell auch die Beschreibung von H-ähnlichen Systemen, das heißt Ionen mit Kernladung  $Z \cdot e$  und der Kernmasse  $m_K$  ( $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$ ) möglich ist. Da das Potential  $V_c$  rotationssymmetrisch ist, also nur vom Abstand und nicht von der Raumrichtung abhängt, bietet es sich an, das Problem in Polarkoordinaten zu behandeln. Der Laplace-Operator ist dann gegeben durch:

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2$$

Für die Schrödinger-Gleichung haben wir also:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot \Psi(r, \theta, \varphi)) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(r, \theta, \varphi) \\ &= E\Psi(r, \theta, \varphi)\end{aligned}$$

Hierbei ist der erste Summand der  $r$ -abhängige Teil und der zweite der  $(\theta, \varphi)$ -abhängige Teil der kinetischen Energie. Der dritte Summand stellt die potentielle Energie des Systems dar.

Zur Lösung machen wir einen Separationsansatz, indem wir für den  $(\theta, \varphi)$ -abhängigen Teil die Eigenfunktionen  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  von  $\hat{L}^2$  wählen und für den anderen Teil eine von  $r$  abhängige Funktion  $R(r)$ :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.59)$$

Wir nutzen weiter aus, dass gilt

$$\hat{L}^2\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\hat{L}^2Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Das liefert dann:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = E \cdot R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.60)$$

Nun multiplizieren wir mit  $Y_{l,m}^*(\theta, \varphi)$  und integrieren über die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$ , wobei die Normierung der  $Y_{l,m}$ ,  $\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1$ , genutzt wird. Auf diese Art erhalten wir eine eindimensionale sogenannte **Radialgleichung**:

$$\boxed{\frac{d^2}{dr^2}g(r) - \frac{2m}{\hbar^2}V_l(r)g(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2}g(r)} \quad (3.61)$$

Dabei haben wir die Radialfunktion  $R(r)$  mit  $r$  multipliziert,

$$g(r) = r \cdot R(r)$$

und außerdem das  $l$ -abhängige, effektive Potential

$$V_l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.62)$$

definiert, das sich aus dem anziehenden Coulombpotential und dem abstoßenden Zentrifugalpotential zusammensetzt (vgl. Abb. 3.19; insbesondere ergibt sich für  $l = 0$  keine Abstoßung, da  $V_{l=0} = V_c$ ).

Zur Lösung der Radialgleichung (3.61) betrachten wir zunächst das asymptotische Verhalten (Verhalten für  $r \rightarrow \infty$ ). Hier gilt wegen  $V_l(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , vgl. Gl.(3.62):

$$\frac{d^2}{dr^2}g_{as}(r) \simeq -\frac{2mE}{\hbar^2}g_{as}(r) \quad (3.63)$$

Wir wählen hier die Bezeichnung  $g_{as}(r)$ , weil Gleichung (3.63) nur für große Abstände gilt. Die Lösungen dieser Gleichung sind formal identisch zu denjenigen der Schrödinger-Gleichung im eindimensionalen Fall. Man findet ungebundene Zustände für  $E > 0$ , das heißt  $g_{as}(r) = A_1 e^{ikr} + A_2 e^{-ikr}$  mit  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Nur für  $E < 0$  liegen die für uns interessierenden gebundenen Zustände vor,  $g_{as}(r) \sim e^{\pm\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}r}$ . Also ist die physikalisch akzeptable Lösung:

$$g_{as}(r) = Ae^{-cr} \quad \text{mit} \quad c = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.64)$$

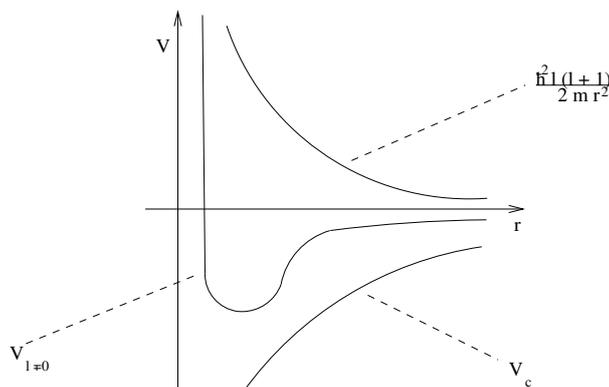


Abbildung 3.19: H-Atom: Skizze zum effektiven Potential

Um nun die Radialgleichung (3.61) zu lösen, geht man nun folgendermaßen vor: Man berücksichtigt das asymptotische Verhalten, indem man den Produktansatz

$$g(r) = e^{-cr} P(r)$$

macht. Damit geht man in die Radialgleichung und erhält auf diese Art für  $P(r)$  die Differentialgleichung für die sogenannten Laguerre Polynome, ein in der Mathematik bekanntes Problem.

Ohne Beweis geben wir hier die Ergebnisse der Lösung der Schrödinger-Gleichung für wasserstoffähnliche Atome an:

Die Energieeigenwerte sind

$$E_n = - \left( \frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (3.65)$$

Die Tatsache, dass nur diskrete Energiewerte auftreten (Quantisierung), ergibt sich (ähnlich wie beim Harmonischen Oszillator) aus der Tatsache, dass die Laguerre-Polynome keine beliebig hohen Potenzen in  $r$  aufweisen dürfen, also nicht schneller ansteigen dürfen, als  $e^{-cr}$  abfällt. (Das oben gefundene asymptotische Verhalten muss erhalten bleiben.)

Mit der Definition

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Zme^2}$$

woraus sich für  $Z = 1$  und  $m = m_e$  der **Bohrsche Radius**

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529\text{\AA} \quad (3.66)$$

ergibt, können die Energien ausgedrückt werden als:

$$E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.67)$$

wobei  $E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}$  die Grundzustandsenergie ist. Die Energien hängen also nur von der **Hauptquantenzahl** ab, die ganzzahlige Werte annehmen kann

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.68)$$

Die **Drehimpulsquantenzahl** oder **Nebenquantenzahl**  $l$  kann alle ganzzahligen Werte bis  $n - 1$  annehmen:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1 \quad (3.69)$$

Für die **magnetische Quantenzahl**  $m$  gilt (vgl. Kap. 3.3.2):

$$\boxed{m = -l, \dots, +l} \quad (3.70)$$

Für die Wellenfunktionen haben wir nach dem Separationsansatz:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.71)$$

Die Funktionen  $R_{n,l}(r)$  lassen sich durch:

$$R_{l,n}(r) = N_{l,n} \left( \frac{2}{na} r \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2}{na} r \right) e^{-\left(\frac{r}{na}\right)} \quad (3.72)$$

mit den **assozierten Laguerre-Polynomen**

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

darstellen. Die  $N_{l,n}$  sind dabei Normierungskonstanten.

Wir können die Ergebnisse also folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Funktionen (3.71) sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für wasserstoffähnliche Systeme

- Die Energien: 
$$E_n = - \left( \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2}$$

sind unabhängig von  $l$  und  $m$

- die Energiequantisierung ist durch die Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  gegeben.
- zu jedem  $n$  gibt es  $l$ -Werte mit  $l = 0, \dots, n - 1$
- zu jedem  $l$  gibt es  $(2l + 1)$   $m$ -Werte ( $m = -l, -l + 1, \dots, +l - 1, +l$ )
- Die Summe der  $l$ - und  $m$ -Werte ergibt  $(2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 1 + 1) + (2 \cdot 2 + 1) + \dots = n^2$   
das heißt:  $E_n$  ist  $n^2$ -fach entartet.

Wir können nun wieder ein Energieniveauschema aufstellen, welches in Abbildung 3.20 dargestellt ist. Dabei haben wir der Einfachheit halber nur die Drehimpulsquantenzahlen bis  $l = 1$  berücksichtigt. Alle höheren Drehimpulsquantenzahlen zur selben Hauptquantenzahl  $n$  haben dieselbe Energie.

Das diskrete Energieniveauschema aus Abb. 3.20 erklärt das spektroskopisch beobachtete Linienspektrum des H-Atoms.

Für die Nomenklatur gilt hier:

$l$	Bezeichnung	Name
0	s	sharp
1	p	principal
2	d	diffuse
3	f	fundamental
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

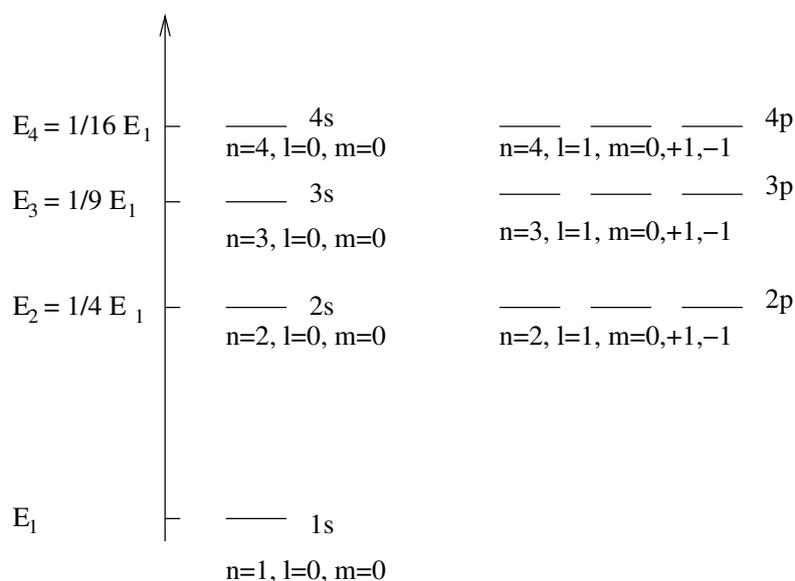


Abbildung 3.20: Energieniveauschema für das H-Atom

Unter Berücksichtigung der sogenannten Auswahlregeln, die in der Vorlesung über Spektroskopie detailliert besprochen werden,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta n$  beliebig, findet man für die erlaubten Energiedifferenzen  $\Delta E = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  für einen  $n \rightarrow m$ -Übergang, vgl. Kap.1.3. Das liefert scharfe Linien bei Frequenzen  $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$ .

Man bezeichnet Übergänge von  $n = 1$  nach  $n = 2, 3, 4, \dots$  als Lyman Serie, solche von  $n = 2$  nach  $n = 3, 4, \dots$  als Balmer Serie, usw..

Das Energieniveauschema sowie die Bezeichnung der Quantenzahlen erscheint uns bereits aus dem Orbitalmodell vertraut (bis auf die in im Fall des H-Atoms entarteten Energieniveaus (z.B.: Entartung der  $s$ - und  $p$ -Niveaus)).

Tatsächlich bezeichnet man ausschließlich sogenannte Einlektronenwellenfunktionen als Orbitale. Das bedeutet, dass die Wellenfunktionen beispielsweise eines Heliumatoms im Allgemeinen keine Orbitale sind, da es sich hierbei um Zweielektronenwellenfunktionen handelt. Diese Wellenfunktionen werden nur näherungsweise aus Orbitalen aufgebaut.

Um eine Verbindung zum bekannten Orbitalmodell mit den in der chemischen Literatur verwendeten Funktionen und Darstellungen herzustellen, betrachten wir uns noch einmal die Wellenfunktionen.

Einige Radialfunktionen für das H-Atom sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Bezeichnung	Quantenzahl( $n, l$ )	$R_{n,l}(r) \cdot a^{3/2} \quad (Z = 1)$
1 s	1,0	$2 e^{-\frac{r}{a}}$
2 s	2,0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left( 2 - \frac{r}{a} \right) e^{-\frac{r}{2a}}$
2 p	2,1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{r}{a} \right) e^{-\frac{r}{2a}}$
3 s	3,0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{r}{a} \right) + \frac{2}{27} \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a}}$
3 p	3,1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left[ 6 - \left( \frac{r}{a} \right) \right] \left( \frac{r}{a} \right) e^{-\frac{r}{3a}}$
3 d	3,2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{r}{a} \right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}$

In Abbildung 3.21 sind einige Laguerre-Polynome graphisch dargestellt.

Eine wichtige Eigenschaft der  $R_{n,l}$  besteht in der Tatsache, dass gilt:

$$R_{n,l=0}(r = 0) \neq 0$$

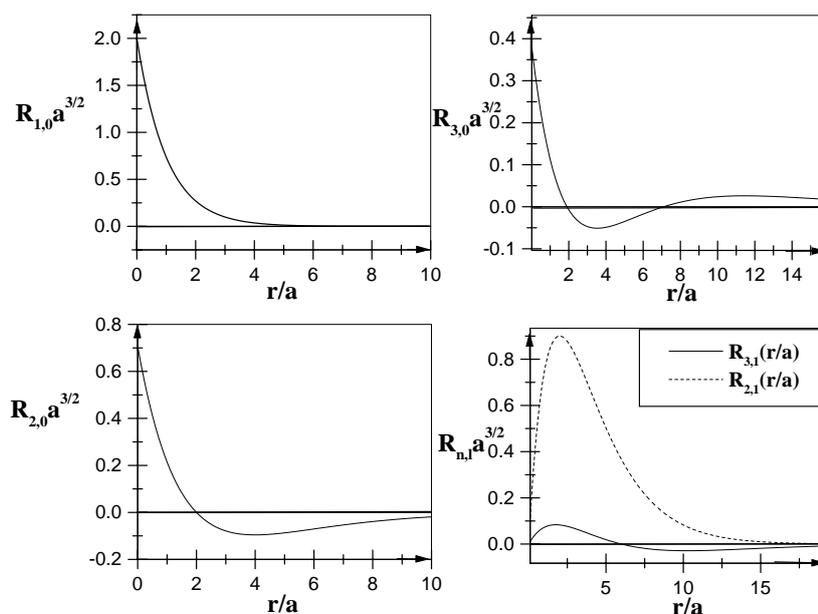


Abbildung 3.21: H-Atom: Auftragung der Radialfunktionen für verschiedene Quantenzahlen

Das heißt: diese Funktionen sind bei  $r = 0$  endlich, während für höhere  $l = 1, 2, 3, \dots$  gilt:

$$R_{n,l}(r = 0) = 0.$$

Weiter gilt:

$$R_{n,l}(r) \text{ hat } (n - l - 1) \text{ Nullstellen oder 'radiale Knoten'}.$$

Das bedeutet, dass die  $R_{n,l}$  mit dem größten erlaubten Wert der Drehimpulsquantenzahl,  $l = n - 1$ , keine Nullstellen haben.

In der folgenden Tabelle sind einige Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  angegeben:

Bezeichnung	Quantenzahl $(n, l, m)$	$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\varphi, \theta)$
1 s	1,0,0	$\frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r}{a}}$
2 s	2,0,0	$\frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left[ 2 - \left(\frac{r}{a}\right) \right] e^{-\frac{r}{2a}}$
2 p <sub>0</sub>	2,1,0	$\frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \cos \theta$
2 p <sub>1</sub> , 2 p <sub>-1</sub>	2,1,±1	$\mp \frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$

Um den Zusammenhang mit der in der Chemie üblichen Bezeichnung herzustellen, muss man beachten, dass die Funktionen  $\Psi_{l,m}$ ,  $m \neq 0$ , komplex sind. Diese kann man aber mit Hilfe von  $\cos \varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$  und  $\sin \varphi = \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$  beispielsweise in

$$\Psi(2p_x) = \frac{1}{2\sqrt{2}} [-\Psi_{2,1,1} + \Psi_{2,1,-1}] = \frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a} e^{-\frac{r}{2a}} r \sin \theta \cos \varphi$$

und

$$\Psi(2p_y) = \frac{1}{2\sqrt{2}i} [-\Psi_{2,1,1} - \Psi_{2,1,-1}] = \frac{1}{a^{3/2}} \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a} e^{-\frac{r}{2a}} r \sin \theta \sin \varphi$$

überführen. Die Funktionen  $\Psi(2p_x)$  und  $\Psi(2p_y)$  sind natürlich Lösungen der Schrödinger-Gleichung, da sie Linearkombinationen von Lösungen zum gleichen Energie-Eigenwert sind. Allerdings sind sie keine Eigenfunktionen zu  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Auch andere Funktionen kann man aus Linearkombinationen der schon bekannten Lösungen erhalten, so z.B.  $\Psi(3d_{xy})$ ,  $\Psi(3d_{xz})$ , ...

### 3 Einfache Systeme

Als nächstes wollen wir die Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\Psi_{n,l,m}|^2$  betrachten:

Wir hatten bereits festgestellt, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Volumenelement  $dV$  zu finden, durch

$$|\Psi_{n,l,m}|^2 dV = |\Psi_{n,l,m}|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad \text{mit} \quad |R_{n,l} Y_{l,m}|^2 = |R_{n,l}|^2 \cdot |Y_{l,m}|^2$$

gegeben ist. Häufig interessiert allerdings nur die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Abstands-Intervall  $[r, r + dr]$  zu finden. Wir integrieren hierzu über die Winkel:

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2 dr$$

wobei wir genutzt haben, dass die Kugelflächenfunktionen normiert sind, s. Gl.(3.57). Die Betragsstriche können weggelassen werden, weil die  $R_{n,l}(r)$  reelle Funktionen sind.

Man bezeichnet

$$R_{n,l}^2(r) \cdot r^2 \tag{3.73}$$

als **radiale Verteilungsfunktion**. Diese Verteilung ist für  $n = 1, l = 0$  in Abbildung 3.22 skizziert.

Man sieht, dass  $R_{1,0}^2(r)$  für  $r = 0$  endlich ist, während  $R_{1,0}^2(r) \cdot r^2$  hier verschwindet. Das Maximum von

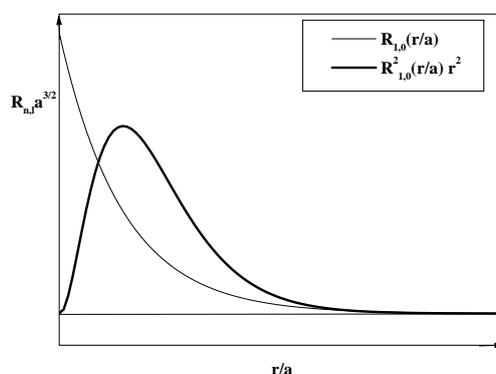


Abbildung 3.22: Skizze zum Vergleich der radialen Verteilungsfunktion  $R_{n,l}^2(r) \cdot r^2$  mit der Radialfunktion  $R_{n,l}(r)$

$R_{1,0}^2(r) \cdot r^2$  liegt bei  $r = a$ , dem Bohrschen Atomradius. Berechnet man allerdings den Erwartungswert  $\langle r \rangle_{1s} = \int_0^\infty dr \cdot r \cdot (R_{1,0}^2 r^2)$ , so findet man  $\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} a$ .

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Orbitale darzustellen. Häufig wird bei der graphischen Darstellung eine der folgenden Vorgehensweisen gewählt:

- Man zeichnet eine Oberfläche, die so gestaltet ist, dass  $\int dV |\Psi_{n,l,m}|^2 = \text{konst.}$  ist. Häufig wird hier ein Wert von ca. 90% gewählt.
- Alternativ dazu gibt es eine Darstellung über den Konturplot für  $|\Psi_{n,l,m}|^2 = \text{konst.}$ , wobei üblicherweise  $\sim 10^{-4}$  gewählt wird.

In beiden Fällen werden die Vorzeichen von  $\Psi_{n,l,m}$  durch Farbe oder Hineinschreiben der Vorzeichen unterschieden.

Es entstehen die bekannten Lehrbuchbilder. Wichtig ist, dass die Orbitale wie auch deren Abbildungen keinerlei fundamentale Bedeutung haben. Die physikalisch relevante Information erhält man aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten.

# 4 Axiomatische Quantenmechanik

Wir hatten im Kapitel 2.4 die Schrödinger-Gleichung als eine Wellengleichung für Materiewellen 'hergeleitet'. In diesem Zusammenhang war schon darauf hingewiesen worden, dass es sich dabei keinesfalls um eine Herleitung in einem mathematischen Sinn handelt, sondern um eine rein heuristische Vorgehensweise.

Das gilt grundsätzlich:

*Die Quantenmechanik kann nicht aus grundlegenden Prinzipien hergeleitet werden.*

Die Quantenmechanik ist daher axiomatisch aufgebaut. In diesem Kapitel geht es um die mehr formalen Aspekte der Theorie, die aber für alle Anwendungen sehr wichtig sind. So ist die Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  eine Eigenwertgleichung, wobei  $\Psi$  eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  ist und  $E$  der entsprechende Eigenwert. Wir haben im letzten Kapitel gesehen, dass erlaubte Werte für die Energieeigenwerte  $E_n$  (wobei  $n$  eine Quantenzahl ist) immer reelle Zahlen sind. Das ist natürlich auch sinnvoll. Es stellt sich also beispielsweise die Frage, welche Eigenschaften ein Operator haben muss, damit seine Eigenwerte reell sind. Analog haben wir schon einige Eigenschaften von physikalisch akzeptablen Wellenfunktionen kennengelernt. Im Folgenden werden die formalen Eigenschaften von Operatoren und die Axiome der Quantenmechanik behandelt.

## 4.1 Eigenschaften linearer Operatoren

In diesem Kapitel beschränken wir uns auf Operatoren, die auf quadratintegrale Funktionen  $\Psi$  angewendet werden. Diese Einschränkung ist zwar nicht nötig, erleichtert aber manche mathematischen Aspekte.

### Definition eines linearen Operators

$\hat{A}$  heißt linear, wenn gilt:

$$\hat{A}(\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2) = \lambda_1(\hat{A}\Psi_1) + \lambda_2(\hat{A}\Psi_2) \quad \text{mit } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (4.1)$$

Insbesondere ist der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  linear und Gl.(4.1) ist die mathematische Grundlage für das Superpositionsprinzip.

### Rechenregeln für lineare Operatoren

Für lineare Operatoren gelten folgende Rechenregeln:

1. Multiplikation mit einer Konstanten  $c \in \mathbb{C}$ :

$$(c\hat{A})\Psi = c(\hat{A}\Psi) \quad (4.2)$$

2. Summe zweier Operatoren  $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$  ( $\hat{A}, \hat{B}$  lineare Operatoren):

$$\hat{S}\Psi = (\hat{A} + \hat{B})\Psi = \hat{A}\Psi + \hat{B}\Psi \quad (4.3)$$

3. Produkt aus zwei Operatoren  $\hat{P} = \hat{A}\hat{B}$

$$\hat{P}\Psi = \hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) \quad (4.4)$$

Anmerkung: Wir schreiben kein explizites Verknüpfungssymbol für das Produkt. Man findet manchmal auch  $\hat{A} \cdot \hat{B}$  anstelle von  $\hat{A}\hat{B}$ . Das Produkt von Operatoren ist nicht kommutativ!

Mit Hilfe dieser Regeln können neue Operatoren konstruiert werden. Regel (3) erlaubt es, Polynome von Operatoren zu definieren:

$$\hat{A}^n = \hat{A}(\hat{A}^{n-1}) \quad (4.5)$$

Operatorwertige Funktionen  $f(\hat{A})$  lassen sich anhand der Definition von Summe und Produkt über die entsprechenden Taylorreihen definieren. Beispielsweise ist die Taylorreihe der Exponentialfunktion

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n \text{ für } x \in \mathbb{C}$$

Analog definiert man die Exponentialfunktion eines linearen Operators  $\hat{A}$ :

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n$$

Ein ganz entscheidender Punkt beim Rechnen mit linearen Operatoren ist die Nichtkommutativität des Produktes.

Das bedeutet explizit:

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi) \neq \hat{B}(\hat{A}\Psi)$$

Also ist die Reihenfolge der Anwendung der Operatoren wichtig.

Man definiert den **Kommutator**:

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}} \quad (4.6)$$

Der Kommutator (auch Vertauschungsrelation genannt) ist von zentraler Wichtigkeit in der Quantenmechanik.

Beispielsweise ergibt sich für  $[\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi(x)$ :

$$\begin{aligned} (\hat{x}\hat{p}_x)\Psi(x) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) = x \frac{\hbar}{i} \Psi'(x) \\ \hat{p}_x \hat{x} \Psi(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (x\Psi(x)) = \frac{\hbar}{i} (\Psi(x) + x\Psi'(x)) \\ \curvearrowright [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi(x) &= [\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}] \Psi(x) = -\frac{\hbar}{i} \Psi(x) = i\hbar \Psi(x) \\ \curvearrowright [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar \end{aligned} \quad (4.7)$$

Allgemein beschreibt man ein System aus  $N$  Teilchen mit  $3N$  Koordinaten durch die Angabe der  $3N$  'verallgemeinerten' Koordinaten  $q_i$ ,  $i = 1, \dots, 3N$  und der dazu korrespondierenden Impulse  $p_i$ , die man als *kanonisch konjugierte* Impulse bezeichnet. Bei den Koordinaten kann es sich beispielsweise um kartesische Koordinaten ( $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2, \dots$ ) handeln. Die kanonisch konjugierten Impulse sind dann beispielsweise  $q_1 \rightarrow p_{x_1}, q_2 \rightarrow p_{y_1}, \dots$ .

Für diese konjugierten Variablen gilt:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_k] = 0 \quad i \neq k$$

(z.B.:  $[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$ ) und

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_i] = i\hbar$$

oder allgemein ausgedrückt:

$$\boxed{[\hat{q}_i, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{i,k}} \quad (4.8)$$

Es gelten folgende **Rechenregeln für Kommutatoren** :

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0 \quad (4.9)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (4.10)$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \quad (4.11)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (4.12)$$

wobei  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$  lineare Operatoren sind.

### Eigenwerte und Eigenfunktionen linearer Operatoren

Die Eigenwertgleichung ist folgendermaßen definiert:

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i \quad (4.13)$$

mit den Eigenwerten  $a_i$  und den Eigenfunktionen  $\Psi_i$  von  $\hat{A}$ .

### Entartung

Wendet man einen Operator auf  $n$  linear unabhängige Funktionen an und erhält jedesmal denselben Eigenwert  $a_i$ , so sagt man,  $a_i$  ist  $n$ -fach entartet, z.B.:

$$\hat{A}\Psi_i^{(1)} = a_i\Psi_i^{(1)} \quad \text{und} \quad \hat{A}\Psi_i^{(2)} = a_i\Psi_i^{(2)}$$

Hier ist  $a_i$  zweifach entartet und  $\Psi_i^{(1)}$  und  $\Psi_i^{(2)}$  sind linear unabhängig (d.h.:  $\Psi_i^{(2)} \neq \lambda\Psi_i^{(1)}, \lambda \in \mathbb{C}$ ). Allgemein ist im Fall von

$$\hat{A}\Psi_i^{(r)} = a_i\Psi_i^{(r)} \quad r = 1, \dots, n$$

$a_i$   $n$ -fach entartet und die  $\{\Psi_i^{(1)}, \Psi_i^{(2)}, \dots, \Psi_i^{(n)}\}$  sind linear unabhängig.

### Erwartungswert

Der Erwartungswert einer physikalischen Größe  $G(q)$  ist definiert durch:

$$\langle G \rangle = \int dq \Psi(q)^* \hat{G}(q) \Psi(q)$$

Allgemein ist hier  $\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_M)$ .

Für das Volumenelement wird im Folgenden abkürzend  $d\tau$  geschrieben, also:

$$\boxed{d\tau := dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \cdot \dots \cdot dq_M} \quad (4.14)$$

Für drei Dimensionen gilt beispielsweise:  $d\tau = dx dy dz$  oder in Polarkoordinaten  $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ . Dann hat man für den Erwartungswert von  $\hat{G}(q_1, \dots, q_M)$  formal

$$\langle G \rangle = \int d\tau \Psi^*(\tau) \hat{G} \Psi(\tau)$$

Die explizite Abhängigkeit des Operators  $\hat{G}$  von den Koordinaten schreibt man häufig nicht auf.

### Adjungierter Operator

Der zu  $\hat{A}$  adjungierte Operator  $\hat{A}^\dagger$  ist definiert durch:

$$\boxed{\int d\tau \Psi_1^*(\hat{A}\Psi_2) = \left[ \int d\tau \Psi_2^*(\hat{A}^\dagger\Psi_1) \right]^*} \quad (4.15)$$

Es gilt beispielsweise:

$$\hat{A} = \frac{d}{dx} \quad ; \quad \hat{A}^\dagger = -\frac{d}{dx}$$

wie man sich anhand der Produktformel  $\int dx \Psi_2(x)\Psi_1'(x) = (\Psi_1(x)\Psi_2(x))|_{-\infty}^{\infty} - \int dx \Psi_1(x)\Psi_2'(x)$  und der Tatsache, dass die  $\Psi_i(x)$  quadratintegrabel sind, klar machen kann.

Von ganz besonderer Wichtigkeit in der Quantenmechanik sind Operatoren, die selbstadjungiert oder hermitesch sind. Deshalb definieren wir noch

### Hermitesche Operatoren

$\hat{A}$  heißt *hermitesch* oder *selbstadjungiert*, wenn gilt

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (4.16)$$

Ein Beispiel für einen hermiteschen Operator ist  $\hat{A} = i\frac{d}{dx}$ .

Die Relevanz hermitescher Operatoren beruht auf deren speziellen Eigenschaften, die in den folgenden Sätzen behandelt werden.

**Satz** Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell.

**Beweis:** Es gelte  $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$  (und ferner  $\int d\tau \Psi_i^*\Psi_i = 1$ ). Betrachtet man

$$\int d\tau \Psi_i^*(\hat{A}\Psi_i) = \int d\tau \Psi_i^*(a_i\Psi_i) = a_i \int d\tau \Psi_i^*\Psi_i = a_i$$

so gilt wegen der Hermitizität von  $\hat{A}$

$$= \int d\tau \Psi_i^*(\hat{A}\Psi_i) = \left[ \int d\tau \Psi_i^*(\hat{A}\Psi_i) \right]^* = \left[ \int d\tau \Psi_i^*(a_i\Psi_i) \right]^* = \left[ a_i \int d\tau \Psi_i^*\Psi_i \right]^* = a_i^*$$

Daraus folgt:  $a_i = a_i^*$ , somit ist  $a_i \in \mathbb{R}$ . q.e.d.

**Satz** Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

**Beweis:** Es gelte  $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$  und  $\hat{A}\Psi_k = a_k\Psi_k$  mit  $k \neq i$ . Wir betrachten:

$$\int d\tau \Psi_i^*\hat{A}\Psi_k = a_k \int d\tau \Psi_i^*\Psi_k$$

und

$$\left[ \int d\tau \Psi_k^*\hat{A}\Psi_i \right]^* = \left[ \int d\tau \Psi_k^*a_i\Psi_i \right]^* = a_i \int d\tau \Psi_i^*\Psi_k$$

und bilden die Differenz:

$$(a_k - a_i) \int d\tau \Psi_i^*\Psi_k = 0$$

Mit  $(a_k - a_i) \in \mathbb{R}$  und  $a_k \neq a_i$  folgt hieraus:

$$\int d\tau \Psi_i^* \Psi_k = 0 \quad \text{für } k \neq i \quad \text{q.e.d.}$$

Anmerkung hierzu:

Ist  $a_i$   $n$ -fach entartet:

$$\hat{A} \Psi_i^{(r)} = a_i \Psi_i^{(r)} ; r = 1, \dots, n$$

kann man  $\Psi_i^{(1)} \dots \Psi_i^{(n)}$  so wählen, dass gilt:

$$\int d\tau \Psi_i^{(r)*} \Psi_i^{(p)} = 0, r \neq p$$

die Funktionen also orthogonal sind.

**Satz** Die Eigenfunktionen eines Hermiteschen Operators spannen eine *vollständige Basis* auf (auch vollständiges Orthonormalsystem (VONS) genannt).

**Beweis:** nicht ganz trivial.

Auf den Beweis des letzten Satzes wird hier verzichtet. Es soll aber noch etwas auf die Bedeutung der Begriffe eingegangen werden.

Der Begriff der **Basis** ist hierbei genau wie in der linearen Algebra zu verstehen. Wenn man beispielsweise einen zweidimensionalen Vektorraum betrachtet, so bilden die Einheitsvektoren  $\vec{e}_x$  und  $\vec{e}_y$  eine orthogonale Basis, vgl. Abb. 4.1, d.h. es gilt:

$$\begin{aligned} \vec{e}_x \cdot \vec{e}_x = 1 & \quad ; \quad \vec{e}_y \cdot \vec{e}_y = 1 & \quad ; \quad \vec{e}_x \cdot \vec{e}_y = 0 \\ \text{oder} & & & \vec{e}_x \cdot \vec{e}_y = \delta_{ik} \end{aligned}$$

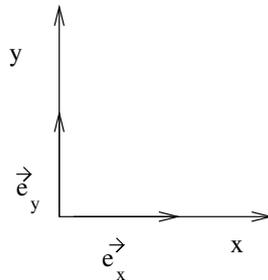


Abbildung 4.1: Basis im zweidimensionalen Vektorraum

Völlig analog definiert man eine Basis in einem Funktionenraum. Die Eigenfunktionen  $\Psi_i$  eines hermiteschen Operators bilden eine Basis in einem sogenannten Funktionenraum (Raum der quadratintegralen Funktionen, Hilbertraum). Die entsprechende Orthogonalitätsbeziehung ist schon bekannt:  $\int d\tau \Psi_i^*(\tau) \Psi_k(\tau) = \delta_{i,k}$  und hat dieselbe Funktion wie das Skalarprodukt der Basis-Vektoren im Vektorraum.

Unter **Vollständigkeit** versteht man die Tatsache, dass sich *jede* (quadratintegrale) Funktion nach den Basisfunktionen entwickeln läßt. Das ist völlig analog zu der Entwicklung eines beliebigen Vektors  $\vec{a}$  nach den Einheitsvektoren  $\vec{e}_i$ :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= a_x \vec{e}_x + a_y \vec{e}_y \\ \text{mit} & \quad a_x = \vec{e}_x \cdot \vec{a} = |\vec{a}| \cos(\langle \vec{a}, \vec{e}_x \rangle) \\ \text{und} & \quad a_y = \vec{e}_y \cdot \vec{a} = |\vec{a}| \cos(\langle \vec{a}, \vec{e}_y \rangle) = |\vec{a}| \sin(\langle \vec{a}, \vec{e}_x \rangle) \end{aligned}$$

Völlig analog geht man bei der Entwicklung einer beliebigen Funktion vor:

Die Eigenfunktionen  $\Psi_i, i = 0, 1, 2, \dots$  eines Hermiteschen Operators bilden eine vollständige Basis im Raum der quadratintegralen Funktionen (Hilbertraum).  $\Phi$  sei eine beliebige Funktion. Dann lautet die Entwicklung:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (4.17)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  sind dabei gegeben durch:

$$c_i = \int d\tau \Psi_i^* \cdot \Phi \quad (4.18)$$

Diese Koeffizienten haben also dieselbe Form wie im obigen Beispiel die Entwicklungskoeffizienten  $a_x$  und  $a_y$ . Man sieht hieran, dass es eine enge Analogie zwischen den quadratintegralen Eigenfunktionen hermitescher Operatoren und der Basis eines Vektorraumes gibt, wenn man für zwei solche Funktionen, beispielsweise  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , das Integral  $\int d\tau \psi_1^* \psi_2$  als Skalarprodukt auffasst.

Wir betrachten noch ein konkretes Beispiel. Die Eigenfunktionen des Operators  $\hat{L}_z$ ,

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

bilden eine vollständige Basis. Es gilt  $\int_0^{2\pi} d\varphi \Psi_m^* \Psi_n = \delta_{m,n}$ . Wir entwickeln jetzt die Funktion  $\Phi(\varphi) = \cos(\varphi)$  nach dieser Basis:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} c_m \Psi_m(\varphi) \\ c_m &= \int_0^{2\pi} d\varphi \Psi_m^*(\varphi) \cdot \Phi(\varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \Psi_m^*(\varphi) \cdot \cos \varphi \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} e^{i\varphi} + \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} e^{-i\varphi} \right] \\ &= \frac{2\pi}{2\sqrt{2\pi}} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \end{aligned}$$

Also gilt:

$$c_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \quad \text{und} \quad c_{-1} = \frac{\sqrt{2\pi}}{2}$$

Das heißt: die Entwicklung  $\sum_m c_m \Psi_m(\varphi)$  reduziert sich in diesem Beispiel auf genau zwei Terme, da alle  $c_m$  mit  $m \neq \pm 1$  verschwinden.

Diese Betrachtungen zu den mathematischen Grundlagen sind ausreichend, um nun auf die Axiomatik der Quantenmechanik einzugehen.

## 4.2 Postulate der Quantenmechanik

Wir betrachten zunächst die Wellenfunktionen eines physikalischen Systems, das durch die verallgemeinerten Koordinaten  $q_1, \dots, q_M$  (s. oben) beschrieben wird,  $\Psi(q_1, \dots, q_M, t)$ . Für ein System aus  $N$  Teilchen mit kartesischen Ortskoordinaten können die  $q_i$  beispielsweise als  $\vec{r}_1 = (q_1, q_2, q_3)$ ,  $\vec{r}_2 = (q_4, q_5, q_6)$ , etc. gewählt werden.

**1. Postulat** Jeder Zustand eines physikalischen Systems wird vollständig durch die Wellenfunktion  $\Psi(q_1, \dots, q_M, t)$  der Koordinaten des Systems,  $q_1, \dots, q_M$ , zum Zeitpunkt  $t$  bestimmt.

Die Größe

$$\Psi^*(q_1, \dots, q_M, t)\Psi(q_1, \dots, q_M, t)d\tau \quad (4.19)$$

ist proportional zur Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt  $t$

für  $q_1$  Werte zwischen  $q_1$  und  $q_1 + dq_1$ ,  
 und für  $q_2$  Werte zwischen  $q_2$  und  $q_2 + dq_2$ ,  
 $\vdots$   $\vdots$   $\vdots$   
 und für  $q_M$  Werte zwischen  $q_M$  und  $q_M + dq_M$   
 zu finden.

Die wichtigsten Eigenschaften von  $\Psi$  sind:

1.  $\Psi$  ist eine komplexwertige Funktion der Koordinaten  $q_1, \dots, q_M$ .  
 $\Psi(q_1, \dots, q_M, t)$  hängt also nicht von den Impulsen ab.
2.  $\Psi$  ist - außer an singulären Punkten des Potentials - stetig und stetig differenzierbar.
3.  $\Psi$  ist eindeutig
4.  $\Psi$  ist normierbar/quadratintegrabel

Weiter oben hatten wir den Erwartungswert von physikalischen Größen,  $\langle A \rangle = \int d\tau \Psi^* \hat{A} \Psi$ , betrachtet. Physikalisch sind natürlich lediglich solche Erwartungswerte relevant, die auch zu messbaren Größen korrespondieren.

### Messbare physikalische Größen heißen Observablen

Diese Definition brauchen wir noch für das nächste Postulat:

**2. Postulat** Jeder Observablen eines physikalischen Systems wird ein linearer hermitescher Operator zugeordnet.

Die physikalischen Eigenschaften der Observablen werden durch die mathematischen Eigenschaften des zugehörigen Operators bestimmt.

Dieses Postulat hat zwei ganz wichtige Konsequenzen. Die Tatsache, dass jeder Observablen ein hermitescher Operator zugeordnet wird, bedeutet, dass die Eigenwerte und damit auch die möglichen Messwerte (vgl. unten) reell sind.

Der Hamiltonoperator ist also linear und hermitesch. Deshalb ist das Superpositionsprinzip für alle Lösungen der Schrödinger-Gleichung erfüllt und es kann Interferenzphänomene geben.

Beispiele für die Zuordnung von Operatoren sind:

Observable	klassische Mechanik	Quantenmechanik
Ort	$x_i, q_i, \vec{r}$	$\hat{x}, \hat{q}_i, \hat{\vec{r}}$
Potential	$V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$
Impuls	$p_x, \vec{p}, p_i$ (konj. zu $q_i$ )	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}; \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$
kin.Energie	$T = \frac{1}{2m} \vec{p}^2$	$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{\vec{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
Drehimpuls	$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$	$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \hat{\vec{r}} \times \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)$
Energie, Hamiltonfkt.	$H = T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Um allgemein klassische Observable in quantenmechanische Operatoren zu transformieren, benutzt man folgende

**Übersetzungsregeln:**

Schreibe die klassische Größe  $A$  als Funktion der Koordinaten  $q_i$  und der konjugierten Impulse  $p_i, i = 1, \dots, M$ , auf:

$$A(q_i, \dots, q_M; p_i, \dots, p_M)$$

Ersetze  $q_i$  durch  $\hat{q}_i$  und die  $p_i$  durch  $\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ . Auf diese Art erhält man den korrespondierenden Operator:

$$\hat{A}(\hat{q}_i, \dots, \hat{q}_M; \hat{p}_i, \dots, \hat{p}_M) \tag{4.20}$$

**3. Postulat** Gegeben sei ein Satz identischer physikalischer Systeme im normierten Zustand  $\Psi(\tau, t) = \Psi(q_1, \dots, q_M, t)$ .

Der Erwartungswert einer Serie von Messungen (im Prinzip unendlich viele) einer Observablen  $A$  mit zugeordnetem Operator  $\hat{A}$  ist durch:

$$\langle A \rangle = \int d\tau \Psi^*(\tau) \hat{A} \Psi(\tau) \tag{4.21}$$

gegeben. Die zugehörige Schwankung (Standardabweichung, Unschärfe) ist:

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \tag{4.22}$$

Als Messwerte können nur Eigenwerte  $a_i$  von  $\hat{A}$  erhalten werden und nach einer Messung befindet sich das System im Zustand  $\Psi_i$  mit  $\hat{A} \Psi_i = a_i \cdot \Psi_i$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einer Messung der Wert  $a_i$  gefunden wird, ist durch

$$W(a_i) = \left| \int d\tau \Psi_i^*(\tau) \cdot \Psi(\tau) \right|^2 \tag{4.23}$$

gegeben.

Die wichtigen Aussagen dieses Postulats sind also:

- eine Einzelmessung liefert als Resultat notwendig einen Eigenwert  $a_i$  von  $\hat{A}$ . Das bedeutet also eine grundsätzliche Einschränkung der möglichen Messwerte.
- Für den Erwartungswert von  $\hat{A}$  gilt:

$$\langle A \rangle = \sum_i W(a_i) a_i$$

(s. unten). Das ist ein Resultat, wie man es in der gewöhnlichen Statistik erwartet.

- Wenn man viele Messungen durchführt, findet man demnach nicht immer denselben Wert  $a_i$ , sondern Werte  $a_i$  mit Wahrscheinlichkeit  $W(a_i)$ . Das bedeutet, man findet ein Ergebnis, wie es in Abb. 4.2 skizziert ist.

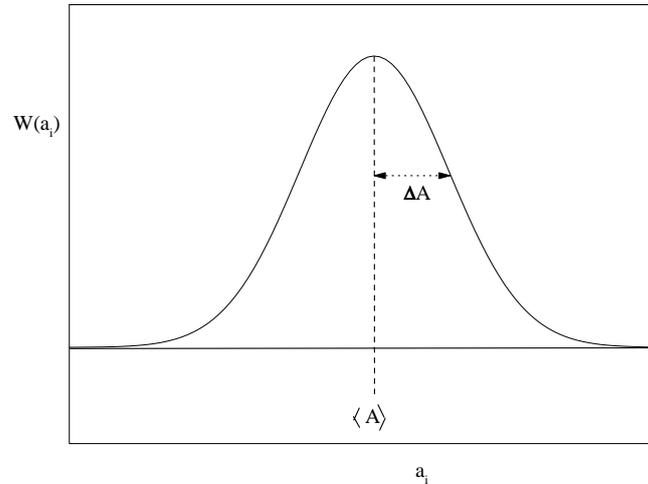


Abbildung 4.2: Verteilung der Messwerte gemäß dem 3. Postulat

Man erwartet für viele Messungen, dass  $W(a_i)$  'normal verteilt' ist, die Verteilungsfunktion also durch eine Gaußkurve gegeben ist. Die Varianz  $\Delta A^2$  ist ein Maß für die Breite der Verteilung  $W(a_i)$ .

Um diese Aussagen besser zu verstehen, betrachten wir den Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \int d\tau \Psi^* \hat{A} \Psi$$

etwas genauer. Dabei ist  $\Psi$  der Zustand des Systems vor der Messung. Wir wissen, dass die Eigenfunktionen  $\Psi_i$  von  $\hat{A}$  eine vollständige Basis bilden. Daher können wir  $\Psi$  in dieser Basis entwickeln, vgl. Gl.(4.17):

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad \text{mit} \quad c_i = \int d\tau \Psi_i^* \cdot \Psi$$

Diese Beziehung nutzen wir in der Berechnung von  $\langle A \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int d\tau \Psi^* \hat{A} \left( \sum_i c_i \Psi_i \right) = \sum_i c_i \int d\tau \Psi^* \hat{A} \Psi_i = \sum_i c_i \int d\tau \Psi^* a_i \Psi_i \\ &= \sum_i c_i a_i \int d\tau \Psi^* \Psi_i = \sum_i c_i a_i c_i^*, \quad \text{da} \quad c_i^* = \int d\tau \Psi^* \Psi_i \\ \leadsto \langle A \rangle &= \sum_i |c_i|^2 \cdot a_i \end{aligned}$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass wir die Integration und die Summation vertauschen dürfen (ohne Beweis). Mit Gleichung (4.23) folgt:

$$W(a_i) = \left| \int d\tau \Psi_i^* \cdot \Psi \right|^2 = |c_i|^2$$

und wir finden für den Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \sum_i W(a_i) a_i \quad (4.24)$$

Ein ganz wichtiger Aspekt ist folgender: man kann nicht davon ausgehen, dass man auf der Basis einer Messung auf den vor der Messung vorhandenen Zustand zurückschließen kann. Vielmehr ist der Einfluss der Messung auf das System derart, dass sich das System nach einer Messung im Eigenzustand  $\Psi_i$  von  $\hat{A}$  befindet, falls man den zugehörigen Eigenwert  $a_i$  gemessen hat.

Der Zustand  $\Psi$  wird also durch die Messung von  $a_i$  in den Zustand  $\Psi_i$  überführt. Das bedeutet, dass der Zustand des Systems durch die Messung verändert wird: Wenn man den Wert  $a_i$  bei einer Messung erhält, so weiß man, dass das System nach dieser Messung im Eigenzustand  $\Psi_i$  von  $\hat{A}$  vorliegt.

Man hat das System also durch die Messung in einem Eigenzustand  $\Psi_i$  'präpariert'.

Soweit sind alle Aussagen allgemein und gelten für einen beliebigen Ausgangszustand  $\Psi$ . Nun betrachten wir den Fall, dass sich das System vor der Messung im Eigenzustand  $\Psi_i$  von  $\hat{A}$  befindet, z.B. durch vorhergehende Präparation. In diesem Fall hat man für den Erwartungswert einfach:

$$\langle A \rangle = \int d\tau \Psi_i^* \hat{A} \Psi_i = a_i \int d\tau \Psi_i^* \Psi_i = a_i$$

Für die Varianz findet man mit  $\langle A^2 \rangle = \int d\tau \Psi_i^* \hat{A}^2 \Psi_i = a_i^2$ :

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{a_i^2 - a_i^2} = 0$$

Das ist leicht verständlich: Wir messen in jeder Messung genau den Wert  $a_i$  und dementsprechend verschwindet die Unschärfe.

Eine solche Messung bezeichnet man als **scharfe Messung**. In der Umkehrung heißt das: findet man  $\Delta A = 0$ , so befindet sich das System notwendig in einem Eigenzustand zu  $\hat{A}$ .

Nun betrachten wir zwei Observable  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ . Es stellt sich die Frage, ob es Zustände gibt, derart, dass man beide Observablen gleichzeitig scharf bestimmen kann.

Zur Erinnerung: in der klassischen Physik geht das immer!

Wir nehmen an, dass wir zunächst  $\langle A \rangle$  messen und das System dadurch im entsprechenden Eigenzustand präparieren. Wir gehen also davon aus, dass wir

$$\langle A \rangle = a_i$$

messen. Dann befindet sich das System nach der Messung im Zustand  $\Psi_i$  mit  $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$ .

Anschließend wird eine Messung der Observablen  $\hat{B}$  durchgeführt:

$$\langle B \rangle = \int d\tau \Psi_i^* \hat{B} \Psi_i$$

Dabei wird der Erwartungswert mit dem Zustand  $\Psi_i$  gebildet, da sich das System ja vor der B-Messung in diesem Zustand befand. Es folgt, dass die Messung von  $B$  scharf ist, falls  $\Psi_i$  auch ein Eigenzustand von  $\hat{B}$  ist ( $\hat{B}\Psi_i = b_i\Psi_i$ ), denn dann gilt:

$$\langle B \rangle = \int d\tau \Psi_i^* \hat{B} \Psi_i = b_i$$

Das heißt: man kann zwei Observable genau dann gemeinsam scharf bestimmen, falls sie gemeinsame Eigenfunktionen haben.

Wann das der Fall ist, folgt aus der Betrachtung des Kommutators:

$$\left[ \hat{A}, \hat{B} \right] \Psi_i = \hat{A}\hat{B}\Psi_i - \hat{B}\hat{A}\Psi_i = \hat{A}b_i\Psi_i - \hat{B}a_i\Psi_i = b_i\hat{A}\Psi_i - a_i\hat{B}\Psi_i = b_ia_i\Psi_i - a_ib_i\Psi_i = 0$$

also

**Satz** Wenn zwei hermitesche Operatoren  $\hat{A}, \hat{B}$  kommutieren,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , dann besitzen sie ein vollständiges Orthonormalsystem von gemeinsamen Eigenfunktionen und umgekehrt.

Die Konsequenz hieraus lautet: zwei Observable  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  sind gleichzeitig scharf messbar, wenn

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

Solche Observablen heißen **kompatibel**.

Beispiel: Wir kennen den Kommutator für die Koordinaten und die konjugierten Impulse:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{i,k} \quad (4.25)$$

Das bedeutet: für  $i \neq k$  ist  $[\hat{q}_i, \hat{p}_k] = 0$  und  $q_i$  und  $p_k$  sind kompatibel.

Für  $i = k$  hat man dagegen  $[\hat{q}_i, \hat{p}_i] = i\hbar$  und  $q_i$  und  $p_i$  (z.B.  $x$  und  $p_x$ ) können nicht gleichzeitig scharf bestimmt werden. Für solche Paare hatten wir schon die Heisenbergsche Unschärferelation in Kap. 3.1.2 kennengelernt:  $\Delta q_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$ . Das gilt allgemein:

**Heisenbergsche Unschärferelation:** Für zwei Observable  $\hat{A}, \hat{B}$  gilt (ohne Beweis):

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \quad (4.26)$$

Observablen, für die  $\Delta A \cdot \Delta B > 0$  gilt, heißen **komplementär** oder inkompatibel.

Das bedeutet insbesondere, dass sie nicht gleichzeitig scharf bestimmbar sind.

Für die Koordinaten und die konjugierten Impulse ergibt sich also:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{q}_i, \hat{p}_i] \rangle| = \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{1}{2} \hbar \quad (4.27)$$

Unser letztes Postulat beschäftigt sich mit der zeitlichen Entwicklung eines physikalischen Systems:

**4. Postulat** Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(q_1, \dots, q_M, t)$  wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4.28)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  bestimmt.

Diese Gleichung läßt sich nicht aus anderen physikalischen Gesetzen herleiten.

Betrachten man konservative Systeme, für die das Potential  $V(q_1, \dots, q_M)$  zeitunabhängig ist, so gibt es stationäre Zustände. Das bedeutet insbesondere, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte zeitunabhängig ist:

$$|\Psi(q_1, \dots, q_M, t)|^2 = |\Psi(q_1, \dots, q_M)|^2 \quad ; \quad \text{konservative Systeme}$$

In diesem Fall ist die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion durch einen komplexen Phasenfaktor gegeben:

$$\Psi(q_1, \dots, q_M, t) = \Psi(q_1, \dots, q_M) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (4.29)$$

#### 4 Axiomatische Quantenmechanik

Einsetzen dieser Form in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (4.28) liefert die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(q_1, \dots, q_M) = E\Psi(q_1, \dots, q_M)$$

und diese Gleichung bestimmt den koordinatenabhängigen Teil der Wellenfunktion.

Die zeitabhängige Wellenfunktion ist dann immer durch Gl.(4.29) gegeben und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind zeitunabhängig.

Abschließend betrachten wir nochmals den Erwartungswert einer Observablen:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\tau \Psi^*(q_1, \dots, q_M, t) \hat{A} \Psi(q_1, \dots, q_M, t)$$

Das bedeutet, allgemein hängt  $\langle A(t) \rangle$  über  $\Psi(q_1, \dots, q_M, t)$  von der Zeit ab, auch wenn  $A$  selbst zeitunabhängig ist. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erlaubt es, ein Zeitgesetz für die Erwartungswerte zu formulieren:

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \int d\tau \frac{d}{dt} [\Psi^* \hat{A} \Psi] = \int d\tau \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi + \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)$$

Dabei beschränken wir uns auf solche Observable, die nicht explizit von der Zeit abhängen,  $\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} = 0$ . Aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung folgt  $\frac{\partial}{\partial t} \Psi = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi$  und somit:

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^* = -\frac{1}{i\hbar} \left( \hat{H} \Psi \right)^\dagger = -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H}^\dagger = -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H}$$

Also haben wir für nicht explizit zeitabhängige  $\hat{A}$ :

$$\frac{d}{dt} (\Psi^* \hat{A} \Psi) = -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H} \hat{A} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{A} \hat{H} \Psi = \frac{1}{i\hbar} \Psi^* [\hat{A}, \hat{H}] \Psi = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \Psi$$

und somit:

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int d\tau \Psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \Psi = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Das bedeutet:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle} \quad \text{für} \quad \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} = 0 \quad (4.30)$$

Für das spezielle Beispiel, dass  $\hat{A}$  mit dem Impulsoperator  $\hat{p}$  übereinstimmt, folgt (der Einfachheit halber in einer Dimension):

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{p}] &= \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{q}), \hat{p} \right] \\ &= \frac{1}{2m} \underbrace{[\hat{p}^2, \hat{p}]}_0 + \underbrace{[\hat{V}(\hat{q}), \hat{p}]}_{-\frac{\hbar}{i} \frac{dV(q)}{dq}} \end{aligned}$$

und hieraus:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle p(t) \rangle = -\left\langle \frac{dV(q)}{dq} \right\rangle = \langle F(q) \rangle} \quad (4.31)$$

Dabei haben wir im letzten Schritt ausgenutzt, dass die Kraft die negative Ableitung des Potentials nach der Koordinate ist. Gl.(4.31) ist natürlich nichts anderes als das 2te Newton'sche Gesetz ( $\dot{p} = m \cdot a = F$ ). Ein solches Ergebnis findet man auch für andere Erwartungswerte als den Impuls und man hat allgemein folgende Aussage:

Die quantenmechanischen Erwartungswerte erfüllen die klassischen Bewegungsgleichungen (**Ehrenfest Theorem**).

Betrachten wir speziell solche Observable, die mit dem Hamiltonoperator kommutieren, d.h.  $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ , so folgt aus Gleichung (4.30):

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = 0$$

was gleichbedeutend mit

$$\langle A(t) \rangle = \text{konst.}$$

ist. Das bedeutet,  $\langle A(t) \rangle$  ändert sich im Laufe der Zeit nicht.

Deshalb bezeichnet man Observable  $\hat{A}$ , für die  $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$  gilt, als **Konstanten der Bewegung** oder als **Erhaltungsgrößen**.

Als Beispiel sei das  $H$ -Atom betrachtet. Für dieses gilt, vgl. Gl.(3.60),  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ . Also ist der Drehimpuls in diesem Beispiel eine Erhaltungsgröße.

Wir wissen außerdem, dass zwei kommutierende Observable ein gemeinsames System von Eigenzuständen haben, d.h.:

$$\hat{H}\Psi_\alpha = E_\alpha\Psi_\alpha \text{ und } \hat{A}\Psi_\alpha = a_\alpha\Psi_\alpha \text{ falls } [\hat{H}, \hat{A}] = 0$$

Dabei sind die ' $\alpha$ ' die relevanten Quantenzahlen. Diese Quantenzahlen ändern sich also nicht im Laufe der Zeit und sind deshalb gut geeignet, die Zustände des betrachteten quantenmechanischen Systems zu charakterisieren.

Man bezeichnet die Quantenzahlen einer Erhaltungsgröße als **gute Quantenzahlen**.

Aus diesen Überlegungen läßt sich eine Vorgehensweise konstruieren, die es erlaubt, die maximal mögliche Information über ein physikalisches System zu bekommen, ohne die Schrödinger-Gleichung zu lösen:

Man sucht alle Observablen (genauer: die dazu korrespondierenden hermiteschen Operatoren), die mit dem Hamiltonoperator und untereinander kommutieren. Diese Observable haben also alle gemeinsame Eigenfunktionen und außerdem liefern sie gute Quantenzahlen. Man nennt einen solchen Satz von Operatoren einen vollständigen Satz kommutierender Observabler. Die erhaltenen guten Quantenzahlen erlauben die bestmögliche Beschreibung des Systems. Selbstverständlich werden durch die explizite Lösung der Schrödinger-Gleichung noch zusätzliche Quantenzahlen relevant, aber man erhält die maximal zugängliche Information, ohne die Schrödinger-Gleichung lösen zu müssen.

### 4.3 Die Dirac-Schreibweise

Die formale Quantenmechanik ist in einem abstrakten Funktionenraum, dem sogenannten Hilbertraum der quadratintegrierbaren Funktionen definiert. Ohne auf mathematische Details einzugehen, kann man die Operatoren und Funktionen wie in der linearen Algebra betrachten, wobei man sich eine spezielle Schreibweise zunutze macht.

Statt von Wellenfunktionen  $\Psi(q_1, \dots, q_M)$  spricht man im Kontext der Dirac-Schreibweise von Zuständen oder Zustandsvektoren  $\Psi$ . Man schreibt kurz:

$$\Psi \hat{=} |\Psi\rangle \quad ; \quad |\Psi\rangle \text{ heißt Ket} \quad (4.32)$$

und

$$\Psi^* \hat{=} \langle\Psi| \quad ; \quad \langle\Psi| \text{ heißt Bra} \quad (4.33)$$

#### 4 Axiomatische Quantenmechanik

Für das Skalarprodukt schreibt man:

$$\int d\tau \Psi^* \Psi \hat{=} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad \text{Braket}$$

Bei dieser Schreibweise läßt man sich die Freiheit, lediglich diejenigen Abhängigkeiten aufzuschreiben, die in einem gegebenen Kontext interessieren.

Will man eine Koordinatenabhängigkeit anzeigen, so drückt man  $\Psi(x)$  durch  $|\Psi(x)\rangle$  aus. Will man explizit eine  $t$ -Abhängigkeit zeigen, schreibt man  $|\Psi(t)\rangle$  und meint damit im Allgemeinen  $|\Psi(q_1, \dots, q_M, t)\rangle$  und so weiter.

Für die Schrödinger-Gleichung schreibt man

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

und für die  $t$ -abhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \quad \text{oder} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle$$

Eine häufig benutzte abkürzende Schreibweise ist folgende: man schreibt in das Ket (oder das Bra) nur die relevanten Quantenzahlen. Für eine Wellenfunktion  $\Psi_n$  schreibt man also  $|n\rangle$  (statt  $|\Psi_n\rangle$ ). So schreibt man beispielsweise in Kurzform für die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) \hat{=} |l, m\rangle$$

oder für die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das  $H$ -Atom

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) \hat{=} |n, l, m\rangle$$

Ähnlich geht man bei der Anwendung eines Operators auf eine Eigenfunktion oder einen Eigenzustand vor:

Für  $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$  schreibt man:

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$$

und insbesondere

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

das heißt: die Gesamtheit der  $\{|n\rangle\}$  sind die Eigenzustände von  $\hat{H}$ .

Analog schreibt man kurz für die Wirkung der Drehimpulsoperatoren:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2|l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|l, m\rangle \\ \hat{L}_z|l, m\rangle &= \hbar m|l, m\rangle \end{aligned}$$

Das Integral  $\int d\tau \Psi_m^* \hat{A} \Psi_n = \langle m | \hat{A} | n \rangle$  nennt man **Matrixelement** und schreibt dafür auch:

$$A_{m,n} = \langle m | \hat{A} | n \rangle$$

Beispielsweise ergibt sich mit dem Einsoperator:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{1} \\ \langle m | \hat{1} | n \rangle &= \langle m | n \rangle = \langle n | m \rangle^* \end{aligned}$$

Besonders wichtig sind die hermiteschen Operatoren, für die gilt:

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle \quad a_n \in \mathbb{R}$$

Die Orthogonalität der Eigenzustände schreibt man als:

$$\langle n|m \rangle = \delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases}$$

Für das Matrixelement gilt:

$$\int d\tau \Psi_m^* \hat{A} \Psi_n = \left[ \int d\tau \Psi_n^* \hat{A} \Psi_m \right]^*$$

was man als

$$\langle m|\hat{A}|n \rangle = \langle n|\hat{A}|m \rangle^*$$

schreibt.

Die Vollständigkeit der Eigenzustände schreibt man formal als

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \quad (4.34)$$

Das nennt man 'Zerlegung der Einheit'.

Diese Schreibweise eignet sich gut um algebraische Ausdrücke zu manipulieren.

Als Beispiel soll die Entwicklung einer beliebigen Funktion  $\Psi$  in der Basis der Eigenfunktionen von  $\hat{A}$ ,  $\{\Psi_n\}$ , betrachtet werden:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad \text{mit} \quad c_i = \int d\tau \Psi_i^* \cdot \Psi$$

Das schreiben wir formal als:

$$|\Psi\rangle = 1|\Psi\rangle = \left( \sum_n |n\rangle\langle n| \right) |\Psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle n|\Psi\rangle = \int d\tau \Psi_n^* \Psi$$

Ein weiteres Beispiel ist die Berechnung des Erwartungswertes:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int d\tau \Psi^* \hat{A} \Psi \\ &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} \sum_n |n\rangle\langle n| \Psi \rangle = \sum_n \langle \Psi | \hat{A} | n \rangle \langle n | \Psi \rangle = \sum_n a_n \langle \Psi | n \rangle \langle n | \Psi \rangle \\ &= \sum_n a_n |\langle n | \Psi \rangle|^2 = \sum_n a_n |c_n|^2 = \sum_n a_n W(a_n) \end{aligned}$$

Es gibt viele weitere Beispiele für diese Schreibweise. Aufgrund ihrer formalen 'Einfachheit' hat sich die Dirac-Schreibweise weitgehend in den formalen Darstellungen durchgesetzt.



## 5 Mehrelektronensysteme: Atome

In diesem Kapitel werden wir uns mit 'komplexen' Atomen beschäftigen und die grundlegenden Aspekte der Beschreibung solcher Mehrelektronensysteme diskutieren.

Für ein He-Atom (skizziert in Abb. 5.1) hat man für den Hamiltonoperator :

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (5.1)$$

wobei wir die Kernposition als fixiert angenommen haben und  $m$  die Elektronenmasse ist. Diese Näherung werden wir in diesem Kapitel durchgehend anwenden.  $\hat{H}$  besteht also aus der Summe der Hamil-

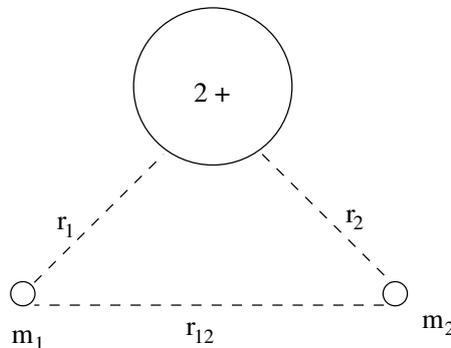


Abbildung 5.1: Skizze eines He-Atom;  $r_i$  bezeichnet den Abstand,  $\sqrt{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i}$ .

tonoperatoren für die Wechselwirkung der beiden Elektronen mit dem Atomkern und einem zusätzlichen Term, der Elektron-Elektron-Abstoßung.

Da es sich bei diesem System um ein Dreiteilchensystem handelt, kann die entsprechende Schrödinger-Gleichung nicht analytisch gelöst werden.

Vernachlässigt man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{V}_{ee}$ , so bleibt nur noch die Summe der beiden Einteilchenoperatoren:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Beide Terme haben die Form des Hamiltonoperators für das  $H$ -Atom (mit  $Z = 2$ ).  $\hat{H}$  setzt sich also aus der Summe von unabhängigen Termen zusammen und ist deshalb separabel. Daher ist die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung einfach das Produkt aus wasserstoffähnlichen Funktionen:

$$\Psi_{n_1, l_1, m_1; n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_2)$$

wobei  $n_1, l_1, m_1$  die vom  $H$ -Atom her bekannten Quantenzahlen sind. (Wenn man  $\hat{V}_{ee}$  berücksichtigt, ist die Lösung natürlich nicht mehr ein einfaches Produkt.) Der Grundzustand des Atoms ist also durch die Sätze  $(n_1, l_1, m_1) = (1, 0, 0)_1 \equiv (1s)_1$  und  $(n_2, l_2, m_2) = (1, 0, 0)_2 \equiv 1s^2$  charakterisiert. Als Konfiguration / Besetzung schreibt man dafür  $1s^2$  (vgl. Kap.5.4 weiter unten).

Um sich zu verdeutlichen, welche Aspekte wir bisher bei der Beschreibung von Atomen noch nicht berücksichtigt haben, betrachten wir im nächsten Schritt ein Lithium-Atom und gehen genauso vor. Der

Hamiltonoperator kann in diesem Fall geschrieben werden als:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{V}_{ee}$$

wobei hier  $\hat{V}_{ee}$  die Abstoßung der drei Elektronen untereinander berücksichtigt und die Kernladungszahl natürlich als  $Z = 3$  zu wählen ist. Wenn wir wieder die Elektron-Elektron Wechselwirkung vernachlässigen, erhalten wir als Lösung der Schrödinger-Gleichung ein Produkt aus drei wasserstoffähnlichen Funktionen und der Grundzustand ist dann durch das Produkt  $\Psi_{1s}(\vec{r}_1)\Psi_{1s}(\vec{r}_2)\Psi_{1s}(\vec{r}_3)$  gegeben, was zu einer Konfiguration  $1s^3$  führt. Das ist natürlich Unsinn und es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass uns zwei grundlegende Aspekte bei der Beschreibung fehlen. Es ist bekannt, dass Elektronen ein Spin haben, also einen Eigendrehimpuls, den es klassisch nicht gibt. Außerdem handelt es sich bei Elektronen um sogenannte identische Teilchen, die nicht unterscheidbar sind. Aus dieser Tatsache ergibt sich das Pauli-Prinzip, das eine Konfiguration der Art  $1s^3$  ausschließt.

Wir werden als Nächstes den Elektronenspin einführen und einige allgemeine Tatsachen über Drehimpulsoperatoren kennenlernen. Im Anschluß daran diskutieren wir die Eigenschaften von Wellenfunktionen für identische Teilchen.

## 5.1 Der Spin

Um ein experimentelles Beispiel zu geben, bei dem sich der Elektronenspin eine wichtige Rolle spielt, betrachten wir zunächst den in Abb. 5.2 skizzierten Versuch, der als Stern-Gerlach-Experiment (1922) bekannt ist. Hierbei tritt ein Atomstrahl durch ein inhomogenes Magnetfeld, wird abgelenkt und trifft auf einen Detektorschirm. Was passiert hier (qualitativ)?

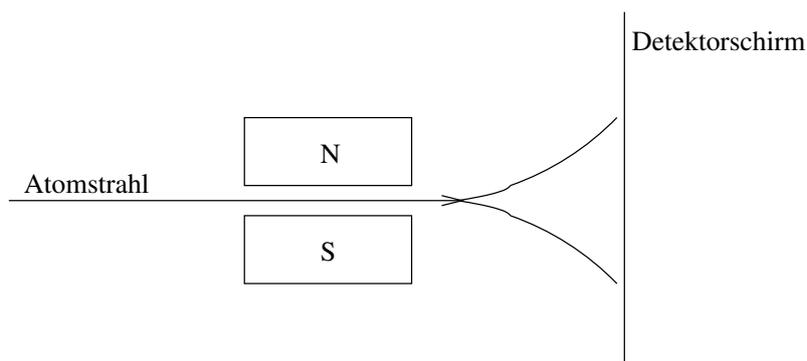


Abbildung 5.2: Der Stern-Gerlach-Versuch

Ein Elektron in einem Atom ist eine bewegte Ladung, die klassisch betrachtet ein magnetisches Moment besitzt, das durch

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (5.2)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis

$$\gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad (\text{Bohrsches Magneton}) \quad (5.3)$$

gegeben ist. In der klassischen Physik ist die Energie eines magnetischen Moments in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  gegeben durch:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \vec{L} \cdot \vec{B} \quad (5.4)$$

Nun wählen wir das äußere Feld parallel zur  $z$ -Achse:  $\vec{B} = B_z \vec{e}_z$ . Dann folgt aus (5.4)

$$H_z = -\gamma B_z L_z$$

Der Übergang zur Quantenmechanik erfolgt, indem wir  $L_z$  durch  $\hat{L}_z$  ( $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators) ersetzen. (Wir behandeln elektromagnetische Felder klassisch. Das ist für unsere Betrachtungen völlig ausreichend und  $B_z$  ist für uns eine skalare Größe.) Wir haben also den Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_z = -\gamma B_z \hat{L}_z \quad (5.5)$$

Um das Prinzip des Stern-Gerlach Experiments zu verstehen, betrachten wir der Einfachheit halber ein Wasserstoffatom, für welches wir die Zustände kennen:

$$\begin{aligned} \Psi_{n,l,m} &= R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = |n, l, m\rangle \\ \hat{L}_z \Psi_{n,l,m} &= \hbar m \Psi_{n,l,m} \quad ; \quad \hat{L}_z |n, l, m\rangle = \hbar m |n, l, m\rangle \end{aligned}$$

Da der Hamiltonoperator für das H-Atom,  $H_{\text{Atom}}$ , mit  $\hat{H}_z$  kommutiert, haben die beiden Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen und wir können die Energieverschiebung der Zustände im Magnetfeld einfach berechnen. Es gilt  $\hat{H}_z |n, l, m\rangle = -\gamma B_z \hat{L}_z |n, l, m\rangle = -\gamma B_z \hbar m |n, l, m\rangle$  und somit findet man:

$$E_{n,m} = E_n + E_m = \langle n, l, m | \hat{H}_{\text{Atom}} + \hat{H}_z |n, l, m\rangle = E_n - \gamma B_z \hbar m \quad \text{also} \quad E_m = -\gamma B_z \hbar m$$

Die Energie hängt also von  $m$  ab. Die  $(2l + 1)$ -fache Entartung der Zustände wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes aufgehoben (Zeemann-Effekt), vgl. Abb. 5.3.

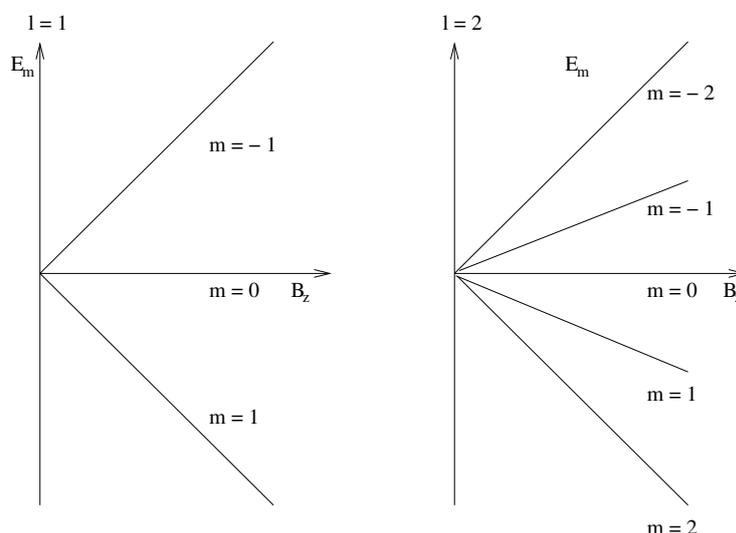


Abbildung 5.3: Energie der Atomzustände im Magnetfeld für  $l = 1, 2$

In der Realität legt man ein inhomogenes Magnetfeld an. Das bewirkt, dass auf die Zustände  $|n, l, m\rangle$  eine Kraft wirkt, die proportional zu  $(\hbar\gamma m)$  ist ( $F = -dE_m/dz = \hbar\gamma m(dB_z/dz)$ , wobei  $(dB_z/dz)$  der Magnetfeldgradient ist). Atome in Zuständen mit verschiedener Magnetquantenzahl  $m$  werden somit unterschiedlich stark abgelenkt.

Als Ergebnis des Stern-Gerlach-Versuchs würden wir also für ein H-Atom im Grundzustand ( $n = 1, l = 0, m = 0 \rightsquigarrow 1s$ ) keine Aufspaltung, für ein Atom im  $2p$ -Zustand ( $l = 1, m = \pm 1, 0$ ) dagegen 3 Signalpunkte auf dem Detektorschirm erwarten. Tatsächlich ergeben sich bei der Verwendung von Ag als 'Pseudo'-H-Atom 2 Signalpunkte, statt dem zu erwartenden einen Signalpunkt.

Was ist also 'faul' an der bisherigen Betrachtung?

Wir hatten herausgefunden, dass  $B_z$  die  $(2l + 1)$ -fache Entartung aufhebt. Es sollten sich dabei  $2l + 1$  Signalpunkte auf dem Detektorschirm ergeben. Es müsste in unserem Fall also gelten:

$$2l + 1 = 2$$

Damit wäre  $l = \frac{1}{2}$ , was aber für einen Bahndrehimpuls nicht möglich ist. Das bedeutet, dass die Aufspaltung *nicht* durch den Bahndrehimpuls des Elektrons bewirkt werden kann.

Andererseits ändert sich an den gerade aufgestellten Überlegungen nichts, wenn man statt Gl. (5.2) für das magnetische Moment des Elektrons nicht den Bahndrehimpuls verwendet, sondern allgemeiner

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{J}} \quad (5.6)$$

schreibt.

Dann hat man  $2j + 1 = 2$ , d.h.  $j = \frac{1}{2}$ .

Man ordnet also einem Elektron einen 'Eigendrehimpuls', den sogenannten Spin  $\hat{\vec{s}}$  zu. Damit ist ein magnetisches Moment  $\hat{\vec{\mu}} = \gamma_s \hat{\vec{s}}$  verknüpft. Die Spinquantenzahl wird mit  $s$  bezeichnet (statt  $l$ ) und als Resultat des Stern-Gerlach-Versuchs folgt  $s = \frac{1}{2}$ . Für das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_s$  gilt

$$\gamma_s = g \cdot \gamma$$

mit  $g = 2$  nach der Dirac-Theorie und  $g = 2,00231\dots$  nach der Quantenelektrodynamik.

Der Elektronenspin selbst wurde 1925 von Goudsmit und Uhlenbeck zur Erklärung von Atomspektren postuliert. Eine natürliche Erklärung für die Existenz des Elektronenspins erfolgte 1928 im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik (Dirac).

Als Fazit halten wir fest:

Jedes Elektron hat einen Spin  $s = \frac{1}{2}$ , der kein klassisches Analogon besitzt ( $s = \frac{1}{2}$  ist wie Masse und Ladung eine Eigenschaft des Elektrons)

Allgemein gilt:  $\hat{\vec{s}}$  ist ein Drehimpulsoperator und die Eigenzustände sind die sogenannten Spinzustände  $|s, m_s\rangle$ , für die in Analogie zum Bahndrehimpuls gilt:

$$\hat{s}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (5.7)$$

$s$  kann hierbei die Werte:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$$

annehmen. Für  $m_s$  gilt:

$$m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

Die Spinzustände  $|s, m_s\rangle$  lassen sich nicht durch 'gewöhnliche' Funktionen darstellen.

Teilchen mit halbzahligen Spin heißen **Fermionen** ( $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ), z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen (alle  $s = \frac{1}{2}$ ).  
Teilchen mit ganzzahligen Spin heißen **Bosonen**, z.B. Deuteronen ( $s = 1$ ).

Wir beschäftigen uns in erster Linie mit Elektronen. Da für Elektronen  $s = \frac{1}{2}$  gilt, schreibt man abkürzend für die Zustände:

$$|s, m_s\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle = |m_s\rangle$$

wobei  $m_s$  die Werte  $-\frac{1}{2}$  und  $+\frac{1}{2}$  annehmen kann. Man gibt also  $s$  nicht explizit an.

Weitere übliche Schreibweisen sind:

$$|m_s = \frac{1}{2}\rangle = |\alpha\rangle$$

$$|m_s = -\frac{1}{2}\rangle = |\beta\rangle$$

Oft verwendet man auch nicht die Dirac-Schreibweise und schreibt einfach  $\alpha$  statt  $|\alpha\rangle$  und  $\beta$  statt  $|\beta\rangle$ . In dieser Schreibweise hat man dann:

$$\hat{s}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad ; \quad \hat{s}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta$$

und

$$\hat{s}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad ; \quad \hat{s}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

Die Wellenfunktion für ein Elektron (sogenannte Eielektronenwellenfunktion) schreibt man als:

$$\Psi(\vec{r}, \sigma) = \Psi(\vec{r})\chi(\sigma) \quad (5.8)$$

Dabei ist  $\vec{r}$  die Orts- und  $\sigma$  die Spinvariable. Man bezeichnet  $\Psi(\vec{r}, \sigma)$  auch als **Spinorbital**, um diese Funktionen von den **Ortsorbitalen**  $\Psi(\vec{r})$  zu unterscheiden.

Die 'Spinfunktionen'  $\chi(\sigma)$  sind symbolisch gegeben durch:

$$\chi\left(m_s = \frac{1}{2}\right) = \alpha \quad \text{und} \quad \chi\left(m_s = -\frac{1}{2}\right) = \beta$$

Für das Elektron eines  $H$ -Atoms hat man also für jeden Satz der Quantenzahlen  $n, l, m$  die Spinorbitale

$$\Psi_{n,l,m}(\vec{r}) \cdot \alpha \quad \text{und} \quad \Psi_{n,l,m}(\vec{r}) \cdot \beta$$

Wir hatten gesehen, dass die Energie nur von  $n$  abhängt und jeder Energiewert  $n^2$ -fach entartet ist. Berücksichtigt man den Elektronenspin, so verdoppelt sich (im feldfreien Fall) die Zahl der Zustände zu gegebener Energie, das heißt man hat eine  $2n^2$ -fache Entartung.

## 5.2 Definition von Drehimpulsoperatoren

Da der Spin kein klassisches Analogon hat, können die Operatoren  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}_z$  nicht als Differentialoperatoren geschrieben werden. Die Spinzustände  $|s, m_s\rangle$  lassen sich nicht durch 'gewöhnliche' Funktionen darstellen. Diese Eigenschaften unterscheiden den Spin vom 'normalen' Bahndrehimpuls. Wir brauchen also eine Charakterisierung von Drehimpulsen, die nicht von der speziellen Darstellung als Differentialoperatoren abhängt, sondern allgemeinere Gültigkeit hat. Im Folgenden werden wir einen Drehimpuls über die Kommutatoren der Komponenten untereinander definieren. Dazu betrachten wir zunächst einen Bahndrehimpuls. Dieser ist klassisch definiert als

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (5.9)$$

Die quantenmechanische Definition lautet gemäß unserer Übersetzungsvorschrift:

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}} &= \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \\ \text{mit } \hat{\vec{p}} &= -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y, \partial_z)^T \end{aligned} \quad (5.10)$$

Es handelt sich bei  $\hat{\vec{L}}$  um einen Vektoroperator mit den Komponenten  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ . Die Eigenwertgleichungen für das Quadrat und die  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators lauten (vgl. Gleichungen (3.53) und (3.56)):

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m} \\ \hat{L}_z Y_{l,m} &= \hbar m Y_{l,m} \end{aligned}$$

Die Kugelflächenfunktionen sind also gemeinsame Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Nach dem im Zusammenhang mit dem 3. Postulat formulierten Satz (s. S. 65) heißt das:  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  kommutieren, es gilt also:

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

Diese Überlegungen gelten für einen Bahndrehimpuls. Wir werden diese Aussagen jetzt verallgemeinern. Die Drehimpulsoperatoren ergeben sich aus Gleichung (5.10) zu:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$$

Mit Hilfe der Kommutatoren:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \quad [\hat{x}, \hat{y}] = \dots = 0, \quad [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = \dots = 0$$

lassen sich die Kommutatoren der Komponenten von  $\hat{\vec{L}}$  berechnen.

Man findet dann leicht:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad ; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad ; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

Außerdem wissen wir, dass gilt:

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

Es ist also möglich,  $L^2$  und eine Komponente gleichzeitig scharf zu bestimmen (hierbei wird konventionell die  $z$ -Komponente gewählt; s. Kapitel 3).

Für Bahndrehimpulse gilt: die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  sind ganzzahlig. Quantenzahlen eines nichtklassischen Drehimpulses wie die des Spins können aber auch halbzahlig sein. Aus diesem Grund definieren wir:

**Definition:** Ein Vektoroperator  $\hat{\vec{J}}$  ist ein Drehimpulsoperator, wenn für seine Komponenten gilt:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad (5.11)$$

Als Konsequenzen ergeben sich hieraus:

- $\hat{J}^2$  und die Komponenten des Drehimpulsoperators kommutieren:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (5.12)$$

- $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  haben gemeinsame Eigenzustände

$$\begin{aligned} \hat{J}^2|j, m\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle \\ \hat{J}_z|j, m\rangle &= \hbar m|j, m\rangle \\ m &= -j, \dots, j \end{aligned} \quad (5.13)$$

hierbei ist  $j$  nicht festgelegt (es kann also auch halbzahlig sein).

Für Bahndrehimpulse gilt  $l = 0, 1, 2, \dots$

Spins können dagegen auch halbzahlige Quantenzahlen annehmen,  $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

**Anmerkung:** Man kann allgemein zeigen, dass Gl.(5.13) für beliebige Drehimpulse allein aus den Kommutatoren (5.11) folgt, wobei  $m$  halbzahlige oder ganzzahlige Werte annehmen kann (also insbesondere nicht Werte wie  $3/4$  o.ä.).

### 5.3 Identische Teilchen und Pauli-Prinzip

Betrachtet man ein System aus zwei (oder mehreren) Elektronen, so muss man die Tatsache berücksichtigen, dass es sich dabei um Teilchen handelt, die man nicht voneinander unterscheiden kann. Sie stimmen in allen physikalischen Eigenschaften überein, haben also die gleiche Masse, die gleiche Ladung, den gleichen Spin, etc.. Man bezeichnet solche Teilchen als identische Teilchen. Deshalb dürfen physikalische Größen nicht davon abhängen, welches Elektron man mit '1', welches mit '2' etc. bezeichnet, da diese Bezeichnungen lediglich der Nummerierung dienen.

Betrachtet man den Hamiltonoperator für das He-Atom, Gl.(5.1), so stellt man fest, dass gilt:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1)$$

Das liegt daran, dass  $\hat{H}$  einerseits die Summe der Eielektron-Operatoren  $\hat{H}_1$  und  $\hat{H}_2$  enthält und weiter in  $\hat{V}_{ee}$  lediglich der Abstand der Elektronen,  $r_{12} = r_{21}$  auftritt. Dasselbe gilt für alle Observablen, z.B.  $\hat{\vec{s}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2 = \hat{\vec{s}}_2 + \hat{\vec{s}}_1$ . Wir halten fest:

- Alle Observablen sind 'symmetrisch' bzgl. der Vertauschung identischer Teilchen.
- Teilchen mit identischen Eigenschaften sind ununterscheidbar.
- Die Vertauschung von identischen Teilchen darf an der Physik nichts ändern.

Im folgenden betrachten wir nochmal die Produktzustände  $\Psi_{n_1, l_1, m_1}(1)\Psi_{n_2, l_2, m_2}(2)$ , die sich als mathematisch korrekte Lösung der Schrödinger-Gleichung für das He-Atom ergeben, wenn wir  $\hat{V}_{ee}$  vernachlässigen. Schreiben wir für die Quantenzahlen der Zustände kurz  $a = (n_1, l_1, m_1)$ ,  $b = (n_2, l_2, m_2)$ , also

$$\Psi_{ab}(1, 2) = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$$

so erhalten wir beispielsweise mit  $\Psi_a(1) = \Psi_{1s}(1)$  und  $\Psi_b(2) = \Psi_{2p}(2)$ :  $\Psi_{a,b}(1, 2) = \Psi_{1s}(1)\Psi_{2p}(2)$  und  $\Psi_{b,a}(1, 2) = \Psi_{2p}(1)\Psi_{1s}(2)$ , d.h. also in diesem konkreten Beispiels:  $\Psi_{a,b}(1, 2) \neq \Psi_{a,b}(2, 1)$ .

Das bedeutet lediglich, dass ein einfaches Produkt der Einteilchenzustände die Bedingung  $\Psi_{ab}(1, 2) = \Psi_{ab}(2, 1)$  verletzt. Nach dem Superpositionsprinzip können wir aber auch Linearkombinationen der Form:

$$\Psi_{a,b}^{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (5.14)$$

betrachten. Dabei ist der Normierungsfaktor so gewählt, dass  $\langle \Psi_{ab}^{\pm}(1, 2) | \Psi_{ab}^{\pm}(1, 2) \rangle = 1$  gilt. Vertauschung von 'Elektron 1' und 'Elektron 2' ergibt für  $\Psi_{a,b}^+(1, 2)$ :

$$\Psi_{a,b}^+(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(2)\Psi_b(1) + \Psi_a(1)\Psi_b(2)] = \Psi_{a,b}^+(1, 2)$$

$\Psi_{a,b}^+(1, 2)$  ist also akzeptabel, da die Vertauschung die Wellenfunktion nicht ändert. Für  $\Psi_{a,b}^-(1, 2)$  findet man:

$$\Psi_{a,b}^-(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(2)\Psi_b(1) - \Psi_a(1)\Psi_b(2)] = -\Psi_{a,b}^-(1, 2)$$

$\Psi_{a,b}^-(1, 2)$  ist akzeptabel, weil es 'nur' einen Vorzeichenwechsel gibt. Dies führt nämlich nicht zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften, denn:

- die Wahrscheinlichkeit  $|\Psi_{a,b}^-(1, 2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$  ändert sich nicht
- Erwartungswerte  $\langle A \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \Psi_{a,b}^-(1, 2)^* \hat{A} \Psi_{a,b}^-(1, 2)$  ändern sich nicht.

**Fazit:**  $\Psi_{a,b}^{\pm}(1, 2)$  sind beides physikalisch sinnvolle Lösungen.

Verallgemeinert man diese Ergebnisse auf die Wellenfunktion für  $N$  Teilchen, so gilt dasselbe für jede beliebige der  $N!$  Paarvertauschungen.

**Symmetrisierungspostulat** Besteht ein System aus  $N$  identischen Teilchen, so sind die Zustände bzgl. der  $N!$  möglichen Paarvertauschungen der  $N$  Teilchen notwendig symmetrisch oder antisymmetrisch.

Sind die Zustände symmetrisch, heißen die Teilchen **Bosonen**, sind die Zustände antisymmetrisch, heißen sie **Fermionen**.

Wir halten außerdem fest, dass das Symmetrieverhalten der Wellenfunktion als 'Teilcheneigenschaft' angesehen werden kann. Es gibt nämlich keinen Operator, der eine antisymmetrische Wellenfunktion in eine symmetrische überführt oder umgekehrt.

Die Tatsache, dass Bosonen ganzzahligen Spin und symmetrische Zustände haben und Fermionen halbzahligen Spin und antisymmetrische Zustände, ist im Rahmen unserer Überlegungen als Erfahrungstat-  
sache aufzufassen.

Für uns ist es noch wichtig zu untersuchen, was geschieht, wenn wir zwei Teilchen in denselben Zuständen betrachten, d.h. wenn in  $\Psi_{a,b}^{\pm}(1, 2)$  die Quantenzahlen  $a$  und  $b$  übereinstimmen,  $a = b$ .

Für Bosonen findet man:

$$\Psi_{a,a}^{+}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 2\Psi_a(1)\Psi_a(2) = \sqrt{2}\Psi_a(1)\Psi_a(2)$$

d.h.: die Wahrscheinlichkeit, dass Bosonen den gleichen Zustand haben, wächst, wenn zu  $N$  Bosonen ein weiteres hinzugefügt wird.

Für Fermionen gilt:

$$\Psi_{a,a}^{-}(1, 2) = 0$$

d.h.: die Wahrscheinlichkeit, zwei Fermionen im selben Zustand zu finden, ist gleich Null.

**Pauli-Prinzip** 2 Fermionen können nicht in Zuständen angetroffen werden, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.  
oder:  
2 Fermionen können nicht denselben Einteilchenzustand besetzen.

Beispiele:

$$1. \quad \Psi_a(1) = \Psi_{1s}(1)\alpha_1 \quad \text{und} \quad \Psi_b(2) = \Psi_{1s}(2)\alpha_2 \quad \Rightarrow \Psi_{a,b}^{-}(1, 2) = 0$$

$$2. \quad \Psi_a(1) = \Psi_{1s}(1)\alpha_1 \quad \text{und} \quad \Psi_b(2) = \Psi_{1s}(2)\beta_2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Psi_{a,b}^{-}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1s}(1)\alpha_1\Psi_{1s}(2)\beta_2 - \Psi_{1s}(2)\alpha_2\Psi_{1s}(1)\beta_1) \\ &= \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \neq 0 \end{aligned}$$

Dabei entspricht  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_1 - \alpha_2\beta_2)$  dem Singulettzustand  $|S = 0, M = 0\rangle$ . Das bedeutet, dass 2 Elektronen mit verschiedener Quantenzahl  $m_s$  dieselben Ortsorbitale besetzen können.

Wenn man nun allgemeiner den Fall von  $N$  Fermionen betrachtet, muss bei der Vertauschung von zwei Fermionen 'i' und 'k' für die Wellenfunktion  $\Psi$  gelten:

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N)$$

Es stellt sich also die Frage, wie man im allgemeinen Fall eine antisymmetrische Wellenfunktion konstruieren kann. Dazu betrachten wir zunächst nochmals den Fall zweier Elektronen:

$$\Psi_{a,b}^-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1))$$

was man als Determinante schreiben kann:

$$\Psi_{a,b}^-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_b(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_b(2) \end{vmatrix}$$

Hierbei gilt: Vertauschen von Zeilen oder Spalten führt zu einem Vorzeichenwechsel der Determinante.

Wir verallgemeinern jetzt diese Schreibweise.

Wir betrachten  $N$  Fermionen (beispielsweise Elektronen) und nehmen  $N$  Einteilchenfunktionen  $\Psi_a, \Psi_b, \dots, \Psi_n$  als gegeben an. Diese Funktionen sollen normiert und orthogonal sein:

$$\langle \Psi_a | \Psi_c \rangle = \delta_{a,c}$$

Vorsicht: Hier stehen  $a, b, \dots$  für Quantenzahlen, also im Falle von Atomen z.B.  $a = (n_1, l_1, m_1, m_{s1})$ ,  $b = (n_2, l_2, m_2, m_{s2})$ , etc..

Man kann dann aus diesen Funktionen eine antisymmetrische Wellenfunktion bilden:

$$\Psi_{as}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_b(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_b(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_a(N) & \Psi_b(N) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \quad (5.15)$$

die als **Slater-Determinante** bezeichnet wird. Der Normierungsfaktor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  sorgt dafür, dass die Slater-Determinante normiert ist:

$$\int d\tau \Psi_{as}^*(1, \dots, N) \Psi_{as}(1, \dots, N) = 1 \quad (5.16)$$

Ein Vertauschen von zwei Teilchen führt zum Vorzeichenwechsel der Slater-Determinante:

$$\Psi(1, \dots, i, k, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, k, i, \dots, N)$$

denn:

$$\begin{vmatrix} \vdots & & & \\ \Psi_a(i) & \Psi_b(i) & \dots & \Psi_n(i) \\ \Psi_a(k) & \Psi_b(k) & \dots & \Psi_n(k) \\ \vdots & & & \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \vdots & & & \\ \Psi_a(k) & \Psi_b(k) & \dots & \Psi_n(k) \\ \Psi_a(i) & \Psi_b(i) & \dots & \Psi_n(i) \\ \vdots & & & \end{vmatrix}$$

Befinden sich zwei Teilchen im selben Einteilchenzustand ist  $\Psi_{as} = 0$  (Pauli-Prinzip), da die Determinante dann identisch verschwindet:

$$0 = \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_a(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_a(N) & \Psi_a(N) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix}$$

## Schreibweise

Statt der gesamten Determinante gibt man auch oft nur die '**Diagonale**' an. Für

$$\Psi_{as}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_b(1) & \Psi_c(1) & \cdots & \Psi_n(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_b(2) & \Psi_c(2) & \cdots & \Psi_n(2) \\ \Psi_a(3) & \Psi_b(3) & \Psi_c(3) & \cdots & \Psi_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_a(N) & \Psi_b(N) & \Psi_c(N) & \cdots & \Psi_n(N) \end{vmatrix}$$

findet man folgende Schreibweisen:

$$\begin{aligned} \Psi_{as}(1, 2, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_c(3)\dots\Psi_n(N)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_c(3)\dots\Psi_n(N)| \\ &= ||\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_c(3)\dots\Psi_n(N)|| \end{aligned}$$

Die Beschreibung eines  $N$ -Elektronensystems mit einer einzigen Slater-Determinante ist nur korrekt, wenn der Hamiltonoperator die Form  $\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{H}_k$  mit unabhängigen  $\hat{H}_k$  hat, also separabel ist. Wenn man allerdings die Coulombabstoßung der Elektronen berücksichtigt, gilt das nicht. In diesem Fall läßt sich die Lösung als Linearkombination von Slater-Determinanten schreiben. Wenn die Einteilchenfunktionen einen vollständigen Satz bilden, gilt das auch für jede daraus gebildete Slater-Determinante. Daher kann jede Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems in Slater-Determinanten entwickelt werden.

## 5.4 Konfigurationen komplexer Atome

Der Hamiltonoperator für das He-Atom lautet nach Gleichung (5.1)

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{ee}$$

Die Schrödinger-Gleichung:

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

ist nicht analytisch lösbar - man ist also auf (möglichst gute und sinnvolle) Näherungen angewiesen. Es handelt sich hierbei um ein sogenanntes 3 Körperproblem, das auch klassisch nicht analytisch gelöst werden kann.

Im folgenden werden wir einige Näherungen, die in der Beschreibung von Mehrelektronenatomen verwendet werden, diskutieren.

### 5.4.1 Zentralfeldnäherung

Wir betrachten nun ein neutrales Atom mit  $Z$  Elektronen, wobei  $Z$  auch der Kernladung entspricht.

Die beschriebene Situation ist in Abbildung 5.4 skizziert.

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  kann geschrieben werden als:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^Z \hat{H}_k + V_{ee} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_k = \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \quad \text{und} \quad V_{ee} = \sum_{k,l>k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \quad (5.17)$$

Die Zentralfeldnäherung geht jetzt von folgender Überlegung aus:

Anstatt alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen explizit zu berücksichtigen, betrachtet man die effektive Wechselwirkung eines herausgegriffenen Elektrons mit dem aus den restlichen Elektronen und dem Kern gebildeten 'Ion'. Auf das betrachtete Elektron wirkt dann ein effektives mittleres Feld. Je nach dem Abstand des betrachteten Elektrons vom Kern ergeben sich zwei Grenzfälle:

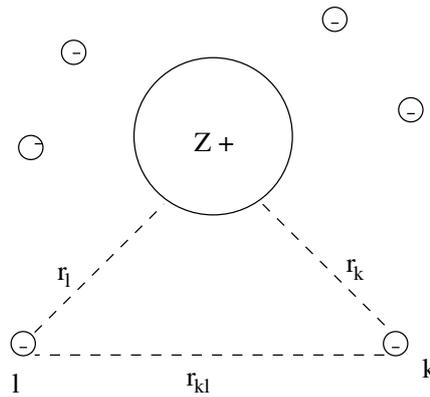


Abbildung 5.4: Veranschaulichung der Zentralfeldnäherung

1. Das Elektron befindet sich 'weit vom Kern' entfernt.

In diesem Fall 'sieht' das Elektron ein Feld, das demjenigen eines einfach ionisierten Atoms entspricht. Das bedeutet, das Elektron erfährt eine Coulombwechselwirkung mit einem einfach positiv geladenen 'Ion' und man hat:

$$V_{\text{eff}}(r_k) \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \quad ; \quad r_k \rightarrow \infty$$

2. Das Elektron befindet sich 'nah am Kern'.

In diesem Fall vernachlässigt man die Wechselwirkung mit den anderen  $(Z - 1)$  Elektronen vollständig und der Hauptbeitrag zum Potential ist:

$$V_{\text{eff}}(r_k) \approx -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \quad ; \quad r_k \rightarrow 0$$

Diese beiden Grenzfälle stellen natürlich starke Vereinfachungen der tatsächlichen Situation dar. Im Allgemeinen wird das effektive Feld, das ein Elektron erfährt, immer vom Zustand aller anderen  $(Z - 1)$  Elektronen abhängen. Wenn man diese Abhängigkeit vollständig vernachlässigt, kann man eine effektive Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}}$  einführen und die effektiven Einteilchen-Hamiltonoperatoren

$$\hat{H}_k^{(\text{eff})} = \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \frac{Z_{\text{eff}}e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

definieren. Dabei wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ee}$  vernachlässigt und man hat

$$\hat{H} \approx \sum_{k=1}^Z \hat{H}_k^{(\text{eff})}$$

Da  $\hat{H}$  eine Summe unabhängiger Einteilchenoperatoren  $\hat{H}_k^{(\text{eff})}$  ist, ist die Wellenfunktion das Produkt der Einteilchenfunktionen  $\Psi(k)$ ,  $k = 1, \dots, Z$ :

$$\Psi(1, \dots, Z) = \Psi(1)\Psi(2)\dots\Psi(Z)$$

Die  $\Psi(k)$  sind wasserstoffähnliche Funktionen  $\Psi(k) = \Psi_{n_k, l_k, m_k}(\vec{r}_k, m_{s_k})$ . In einer (naiven) Vorgehensweise bildet man nun die Slater-Determinante:

$$\Psi_{as}(1, \dots, Z) = \|\Psi_{n_1, l_1, m_1}(1) \dots \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(Z)\|$$

Für die Energien ergibt sich:

$$E = \sum_{k=1}^Z E_k$$

$$E_k = -Z_{\text{eff}}^2 \cdot E_H \cdot \frac{1}{n_k^2} \quad ; \quad E_H = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

mit dem Bohr-Radius  $a$ . Dieses Ergebnis ist allerdings falsch und widerspricht auch der Erfahrung (die beim  $H$ -Atom vorliegende Entartung der  $ns$ - und  $np$ -Niveaus ist bei allen anderen Atomen aufgehoben). Die effektive Kernladungszahl kann nicht als unabhängig vom Zustand eines betrachteten Elektrons angenommen werden. Deshalb hängt die Energie nicht nur von der entsprechenden Hauptquantenzahl  $n_k$ , sondern auch von der Drehimpulsquantenzahl  $l_k$ .

Dieser Sachverhalt soll qualitativ an folgendem Beispiel verdeutlicht werden:

Lithium hat 3 Elektronen, von denen sich zwei im  $1s$ -Zustand befinden. Besetzt das Elektron '3' einen  $2s$ -Zustand ( $l = 0$ ), so gibt es eine höhere Wahrscheinlichkeit, das Elektron in Kernnähe zu finden, als wenn es einen  $2p$ -Zustand besetzt. Das bedeutet aber, dass ein  $s$ -Elektron einen größeren Teil der Kernladung sieht als ein  $p$ -Elektron und man hat  $Z_{\text{eff}}(2p) < Z_{\text{eff}}(2s)$ .

Diese Überlegungen erlauben es auch, qualitativ zu verstehen, warum  $E_{2s} < E_{2p}$  gelten sollte. Nimmt man nämlich wie oben an, dass  $E_k \simeq -Z_{\text{eff}}^2(l_k)E_H/n_k^2$  gilt, so ergibt sich  $E_{2s} < E_{2p}$  unmittelbar aus  $Z_{\text{eff}}(2s) > Z_{\text{eff}}(2p)$ .

Um die Energien für ein gegebenes Atom zu berechnen, muss man natürlich die Schrödinger-Gleichung lösen. Man findet für die Orbitalenergien dann folgende Reihenfolge, wobei statt  $E_{nl}$  nur  $(nl)$  angegeben ist:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s < 3d) < 4p < (5s < 4d) < 5p < (6s < 4f < 5d) < 6p < (7s < 5f < 6d) \dots$$

Die Werte in Klammern liegen normalerweise sehr nahe beieinander und können von Atom zu Atom (also verschiedene  $Z$  und unterschiedliche Elektronenzahl) eine unterschiedliche energetische Reihenfolge haben. In Abbildung 5.5 ist dieser Zusammenhang noch einmal skizziert. Man sieht aber auch, dass die

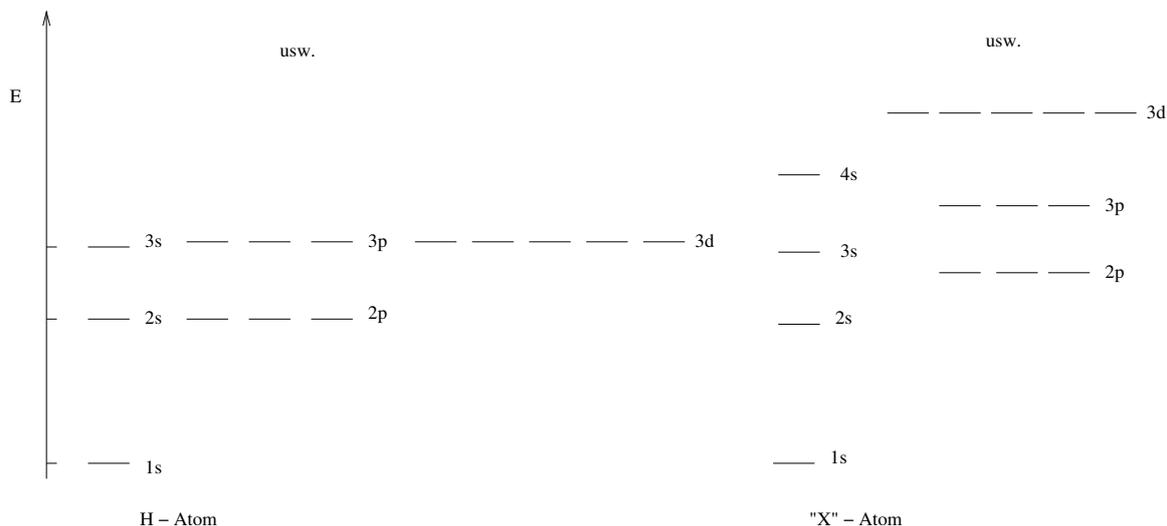


Abbildung 5.5: Zentralfeldnäherung: Skizze zur Aufhebung der  $n^2$ -fachen Entartung

$(2l + 1)$ -fache Entartung der Niveaus zu gegebenen  $l$  nicht aufgehoben wird.

Zur 'Besetzung' der Orbitale bestimmen wir nun die Konfigurationen.

## 5.4.2 Konfigurationen

Bei der Bestimmung der Konfigurationen geht man von dem Hamiltonoperator in Zentralfeldnäherung

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k^{(\text{eff})} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_k^{(\text{eff})} = \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_k)$$

aus, wobei  $\hat{H}_k^{(\text{eff})}$  der effektive Einteilchenoperator für Elektron 'k' ist.

Da die Operatoren

$$\hat{L}_k^2, \hat{L}_{zk}, \hat{S}_k^2, \hat{S}_{zk}$$

alle paarweise untereinander und mit  $\hat{H}_k$  kommutieren, sind die zugehörigen Quantenzahlen  $l_k$ ,  $m_k$  und  $m_{s_k}$  gute Quantenzahlen und somit zur Charakterisierung der Orbitale (der Einteilchenzustände), geeignet. (Man gibt  $s_k = 1/2$  hier normalerweise nicht an, da die Spinquantenzahl eine Teilcheneigenschaft ist.) Die Eigenzustände von  $\hat{H}_k$  sind also die Orbitale  $\Psi_{n_k, l_k, m_k}(\vec{r}_k, m_{s_k})$ . Aus diesen Orbitalen erhält man dann die korrekten antisymmetrischen Eigenzustände von  $\hat{H}$ , indem man aus  $\Psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_1, m_{s_1}), \dots, \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(\vec{r}_Z, m_{s_Z})$  Slater-Determinanten bildet.

Die zugehörigen Energien sind einfach die Summen  $E_{n_1 l_1} + E_{n_2 l_2} + \dots + E_{n_Z l_Z}$ , wobei jetzt die explizite  $l_k$ -Abhängigkeit der  $E_{nl}$  berücksichtigt ist.

Unter einer **Konfiguration** versteht man die Besetzungszahl der Einteilchen-Niveaus.

Man schreibt dafür symbolisch  $1s^a 2s^b 2p^c 3s^d \dots$ , wobei  $a, b, c, d, \dots$  die Besetzungszahlen sind.

Allgemein bestimmt man die Konfiguration durch 'Auffüllen' der Niveaus unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips, also:

<i>H</i>	1s	
<i>He</i>	1s <sup>2</sup>	
<i>Li</i>	1s <sup>2</sup> , 2s	
<i>Be</i>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> = [ <i>He</i> ]2s <sup>2</sup> = <i>K</i> 2s <sup>2</sup>	
<i>B</i>	[ <i>He</i> ]2s <sup>2</sup> 2p	
<i>C</i>	[ <i>He</i> ]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	
<i>N, O, F, Ne</i> →	[ <i>He</i> ]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	
<i>Na</i>	[ <i>Ne</i> ]3s	
<i>Mg</i>	[ <i>Ne</i> ]3s <sup>2</sup>	
<i>Al</i>	[ <i>Ne</i> ]3s <sup>2</sup> 3p	
⋮		
<i>Ar</i>	[ <i>Ne</i> ]3s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	
<i>K</i>	[ <i>Ar</i> ]4s	
<i>Ca</i>	[ <i>Ar</i> ]4s <sup>2</sup>	
<i>Sc</i>	[ <i>Ar</i> ]3d4s <sup>2</sup>	
<i>Ti</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	
<i>V</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	
<i>Cr</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>5</sup> 4s	!
<i>Mn</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	!
<i>Fe</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	
<i>Co</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	
<i>Ni</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	
<i>Cu</i>	[ <i>Ar</i> ]3d <sup>10</sup> 4s	
⋮		

Bei den mit '!' gekennzeichneten Elementen gibt es offensichtlich Unterschiede zur naiv erwarteten energetischen Reihenfolge.

Auf diese Art erhält man den Aufbau des Periodensystems.

Wichtig ist hierbei wieder, dass es sich nur um ein qualitatives Bild handelt, das sich im Rahmen der Zentralfeldnäherung ergibt. Um wirklich die Energie eines Atoms in einem bestimmten Zustand zu bestimmen, muss man die Schrödinger-Gleichung lösen. Dass man mit 'einfachem Auffüllen' nicht alle Effekte verstehen kann, sieht man schon am Beispiel der Konfiguration von  $V$ , für die man naiv  $[Ar]3d^5$  erwarten würde. Ähnliches gilt für  $Sc$  und  $Fe$ . Um diese Effekte, die offensichtlich mit der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zusammenhängen, zu verstehen, muss man über die einfache Zentralfeldnäherung hinausgehen.

## 5.5 Atomzustände - Drehimpulskopplung

Ein einfaches Beispiel, an dem die Schwierigkeit der eindeutigen Bestimmung der Zustände verdeutlicht werden kann, ist Kohlenstoff mit der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Das bedeutet, man hat 2 Elektronen in drei  $p$ -Orbitalen und es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, die beiden Elektronen auf die drei Orbitale unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips zu 'verteilen'. Insbesondere können wir nicht angeben, welche der drei Möglichkeiten in der Realität vorliegt und welche zum Grundzustand des Atoms gehört. Um den Grundzustand zu bestimmen, müssen wir nun die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{V}_{ee}$  in die Überlegungen einbeziehen, weil diese dafür sorgt, dass die verschiedenen Möglichkeiten der  $p^2$ -Konfiguration unterschiedliche Energien haben. Über die energetische Reihenfolge der verschiedenen Möglichkeiten lassen sich anhand der Konfigurationen keine Aussagen machen. Offensichtlich reicht also die Angabe der Konfiguration nicht aus, um die Zustände eines Atoms eindeutig zu charakterisieren. Deshalb werden wir als erstes untersuchen, wie man diese Zustände vernünftiger als durch die Angabe der Quantenzahlen  $(n_k, l_k, m_k)$ ,  $k = 1, \dots, Z$ , charakterisieren kann. Anschließend werden wir Regeln angeben, die es erlauben, qualitativ die energetische Reihenfolge der Zustände zu bestimmen, ohne in jedem Fall die Schrödinger-Gleichung lösen zu müssen.

Bisher hatten wir in der Zentralfeldnäherung  $\hat{V}_{ee}$  vernachlässigt und festgestellt, dass die  $n_k, l_k, m_k$ ,  $k = 1, \dots, Z$  in diesem Fall gute Quantenzahlen sind.

Nun untersuchen wir, welche Operatoren gute Quantenzahlen liefern, wenn wir  $\hat{V}_{ee}$  in die Überlegungen einbeziehen.

Wir betrachten also jetzt den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k + \hat{V}_{ee} \quad \text{mit} \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{k;l>k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}$$

In diesem Fall gilt aber:

$$\left[ \hat{H}, \hat{L}_k^2 \right] \neq 0 \quad \text{und} \quad \left[ \hat{H}, \hat{L}_{z_k} \right] \neq 0$$

weil in  $\hat{V}_{ee}$  die inversen Abstände  $\frac{1}{r_{kl}} = \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$  auftreten. Es gilt nämlich  $\left[ \hat{r}_{kl}^2, \hat{L}_{z_k} \right] \neq 0$  und somit auch  $\left[ \hat{V}_{ee}, \hat{L}_{z_k} \right] \neq 0$ . Das bedeutet, dass  $l_k$  und  $m_k$  keine guten Quantenzahlen sind, wenn man  $\hat{V}_{ee}$  im Hamiltonoperator berücksichtigt.

Wenn wir die Zustände eines Atoms also vernünftig beschreiben wollen, müssen wir Operatoren finden, die mit  $\hat{H}$  kommutieren, um gute Quantenzahlen zu haben, die zur Charakterisierung geeignet sind.

Wir gehen also so vor, wie wir es in Kapitel 4.2 angesprochen haben: Wir suchen alle Observablen, die paarweise untereinander und mit dem Hamiltonoperator kommutieren. Dann kennen wir die guten Quantenzahlen und haben die maximal zugängliche Information, die wir ohne explizite Lösung der

Schrödinger-Gleichung erlangen können.

Für zwei Elektronen kann man sich leicht überlegen, dass  $(\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}) \hat{r}_{12}^2 = 0$  gilt. Das sieht man, indem man  $r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2(\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \cos\theta_1 \cos\theta_2)$  und  $\hat{L}_{z_k} = (\hbar/i)(\partial/\partial\varphi_k)$  nutzt. Das bedeutet also, dass gilt

$$[\hat{H}, \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}] = 0$$

und die Quantenzahl  $M = m_1 + m_2$  ist eine gute Quantenzahl. Für die beiden p-Elektronen des C-Atoms findet man  $M = -2, -1, 0, 1, 2$ . Allerdings kommt  $M = \pm 2$  nur einmal vor ( $m_1 = m_2 = 1$ ,  $M = \pm 1$  kommt zweimal vor ( $(m_1, m_2) = (\pm 1, 0)$  und  $(m_1, m_2) = (0, \pm 1)$  und  $M = 0$  kommt dreimal vor. Darauf gehen wir weiter unten detaillierter ein.

### 5.5.1 Drehimpulskopplung

Klassisch ist die Summe  $L_{z_1} + L_{z_2}$  natürlich nichts anderes als die z-Komponente des Summenvektors  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ . Völlig analog kann man in der Quantenmechanik den Gesamtdrehimpuls definieren. Das funktioniert sowohl für den Bahndrehimpuls als auch für den Spin:

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{k=1}^Z \hat{\vec{L}}_k \quad \text{und} \quad \hat{\vec{S}} = \sum_{k=1}^Z \hat{\vec{S}}_k$$

Wichtig ist zunächst festzustellen, ob es sich bei der Vektorsumme der Operatoren auch um einen Drehimpuls nach unserer Definition Gl.(5.11) handelt.

Dazu betrachten gehen wir jetzt von allgemeinen Drehimpulsen  $\hat{\vec{J}}_1, \hat{\vec{J}}_2$  aus, um beide Fälle, Bahndrehimpulse und Spins, betrachten zu können. Wir bezeichnen die Zustände mit  $|j_1, m_1\rangle$  und  $|j_2, m_2\rangle$ , wobei gilt:

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 |j_1, m_1\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1, m_1\rangle \\ \hat{J}_{z_1} |j_1, m_1\rangle &= \hbar m_1 |j_1, m_1\rangle \end{aligned}$$

und analog für  $|j_2, m_2\rangle$ .

Um zu untersuchen, ob  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$  auch ein Drehimpuls ist, betrachten wir die Kommutatoren:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{x_1} + \hat{J}_{x_2}, \hat{J}_{y_1} + \hat{J}_{y_2}] \\ &= \underbrace{[\hat{J}_{x_1}, \hat{J}_{y_1}]}_{i\hbar\hat{J}_{z_1}} + \underbrace{[\hat{J}_{x_1}, \hat{J}_{y_2}]}_0 + \underbrace{[\hat{J}_{x_2}, \hat{J}_{y_1}]}_0 + \underbrace{[\hat{J}_{x_2}, \hat{J}_{y_2}]}_{i\hbar\hat{J}_{z_2}} \\ &= i\hbar(\hat{J}_{z_1} + \hat{J}_{z_2}) = i\hbar\hat{J}_z \end{aligned}$$

Analog findet man:

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

Das bedeutet:  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$  ist nach Definition ein Drehimpulsoperator; deshalb gibt es auch gemeinsame Eigenzustände:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J, M\rangle &= \hbar^2 J(J + 1) |J, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, M\rangle &= \hbar M |J, M\rangle \end{aligned}$$

mit:

$$M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

Diese Beziehung legt allerdings noch nicht fest, wie die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  mit den Quantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$  zusammenhängt. Um diesen Zusammenhang zu sehen, betrachten wir noch einmal zwei  $p$ -Elektronen ( $l_1 = l_2 = 1$ ) und fragen uns, welche Werte  $L$  sich daraus ergeben. Wir haben gesehen, dass es einen Zustand zu  $M = \pm 2$  gibt. Dieser gehört also notwendig zu  $L = 2$ , weil für  $L = 2$  jedes  $M = -2, -1, 0, 1, 2$  genau einmal vorkommt. Weiter gibt es aber zwei Zustände zu  $M = \pm 1$ , wovon nur einer zu  $L = 2$  gehört. Der andere gehört also notwendig zu einem Drehimpulswert  $L = 1$ . Dazu gehört auch noch einer der drei  $M = 0$ -Zustände. Davon sind also jetzt zwei für  $L = 2$  und  $L = 1$  vergeben. Der letzte  $M = 0$ -Zustand gehört also zu  $L = 0$ .

Wir finden also nicht nur  $L = l_1 + l_2 = 2$ , wie wir es naiv erwarten würden, sondern auch noch  $L = 1$  und  $L = 0$ . Die Tatsache, dass nicht nur  $L = 2$  auftritt, kann man auch schon anhand der Zahl der auftretenden Zustände sehen: Im Produkt  $|l_1, m_1\rangle|l_2, m_2\rangle$  gibt es  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) = 9$  Zustände, für  $L = 2$  aber nur 5. Die fehlenden 4 Zustände sind gerade diejenigen zu  $L = 1$  und  $L = 0$ .

Allgemein ist der Zusammenhang zwischen den individuellen Drehimpulsquantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  durch die sogenannte **Clebsch-Gordan-Reihe**

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (5.18)$$

gegeben. Auf einige Details der allgemeinen Art der Kopplung von Drehimpulsen wird im Anhang zu diesem Kapitel für interessierte Leser eingegangen.

Wir betrachten hierzu noch ein etwas komplexeres Beispiel der Kopplung von  $j_1 = 2$  und  $j_2 = 3/2$ . Nach der Clebsch-Gordan-Reihe haben wir dann  $J = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ . Man kann sich diesen Sachverhalt gut anhand der folgenden Tabelle veranschaulichen, wobei man sich  $m_1$  und  $m_2$  aufschreibt und daraus  $M$  und die Zahl der Möglichkeiten, diesen  $M$ -Wert zu erhalten, bestimmt. Für jedes  $M$  kann man für  $J = j_1 + j_2$  eine Möglichkeit streichen, so dass der höchste  $M$ -Wert entfällt. Dann streicht man eine Möglichkeit für  $J = j_1 + j_2 - 1$ , bis man die letzten verbleibenden Möglichkeiten dem Wert  $J = |j_1 - j_2|$  zuordnet.

$m_1$	$m_2$	$M$	#	$J: 7/2$	Rest	$J: 5/2$	Rest	$J: 3/2$	Rest	$J: 1/2$
2	3/2	7/2	1	1	—	—	—	—	—	—
1; 2	3/2; 1/2	5/2	2	1	1	1	—	—	—	—
0; 1; 2	3/2; 1/2; -1/2	3/2	3	1	2	1	1	1	—	—
-1; 0; 1; 2	3/2; 1/2; -1/2; -3/2	1/2	4	1	3	1	2	1	1	1

### 5.5.2 Atomzustände - Termsymbole

Nach diesen allgemeinen Überlegungen kommen wir wieder zu unserem Problem der Beschreibung von Atomzuständen zurück. Wir können also anstelle der individuellen Drehimpulse, welche ja bei Berücksichtigung von  $\hat{V}_{ee}$  keine guten Quantenzahlen liefern, zu den Gesamtdrehimpulsen übergehen. Für diese gelten folgende Kommutatoren:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{und außerdem} \quad [\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{S}_z] = 0$$

Folglich kommutieren die Operatoren

$$\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$$

alle mit  $\hat{H}$ . Zusätzlich kommutieren sie auch paarweise untereinander, z.B.  $[\hat{L}_z, \hat{S}^2] = 0$  etc..

Daher sind  $L, M_L = -L, \dots, L, S, M_S = -S, \dots, S$  gute Quantenzahlen und die Eigenzustände von  $\hat{H}$  können geschrieben werden als

$$|L, M_L, S, M_S\rangle$$

An dieser Stelle soll noch eine Anmerkung eingefügt werden. Da der Spin nicht in  $\hat{H}$  auftritt, liefern  $\hat{S}_k^2$  und  $\hat{S}_{z_k}$  natürlich immer gute Quantenzahlen. Da wir aber den Gesamt-Bahndrehimpuls der Elektronen betrachten müssen, ist es sinnvoll und konsistent, auch den Gesamtspin zu betrachten, auch wenn das formal nicht unbedingt nötig wäre.

Um die zulässigen Werte für  $L$  und  $S$  zu ermitteln, benötigt man die Resultate der Drehimpulskopplung. Das Prinzip soll am Beispiel des  $C$ -Atoms verdeutlicht werden. Hier genügt es, die beiden  $p$ -Elektronen zu betrachten, da abgeschlossene Schalen immer  $L = S = 0$  liefern. Für die  $p$ -Elektronen, die wir mit '1' und '2' bezeichnen, haben wir also  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$  und  $l_1 = l_2 = 1$ .

Daraus ergibt sich nach der Clebsch-Gordan-Reihe:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$\hookrightarrow S = 1, 0$$

$$\text{und } L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$\hookrightarrow L = 2, 1, 0$$

Zur Charakterisierung der Atomzustände wird das sogenannte **Termsymbol** eingeführt:

$$\boxed{2S+1L} \quad (5.19)$$

wobei  $2S+1$  die sogenannte Multiplizität bezeichnet, da es  $2S+1$  Spinzustände gibt, die alle energetisch entartet sind.

Hierbei gelten folgende Bezeichnungen:

$2S + 1$	
1	Singulett
2	Dublett
3	Triplett
$\vdots$	$\vdots$

Für die Gesamtdrehimpulse  $L$  wählt man dieselben Bezeichnungen wie für den Elektronendrehimpuls des H-Atoms, allerdings werden Großbuchstaben verwendet:

L	
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G
$\vdots$	$\vdots$

Für Kohlenstoff erhalten wir hiermit:

$$S = 1, 0 \quad \text{also} \quad 2S + 1 = 3, 1$$

$$\text{und } L = 2, 1, 0 \quad \text{das bedeutet: } D, P, S$$

Daraus resultieren also die Terme:

$${}^1D, {}^3D, {}^1P, {}^3P, {}^1S, {}^3S \quad (5.20)$$

Allerdings haben wir bei der Bestimmung der Terme das Pauli-Prinzip nicht berücksichtigt. Daher treten nicht alle möglichen Kombinationen von  $L$  und  $S$  auf. Als Beispiel betrachten wir den  ${}^3D$ -Zustand: Hier

## 5 Mehrelektronensysteme: Atome

ist  $S = 1$ , d.h. es gibt einen Zustand mit  $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$ . Außerdem ist  $L = 2$ , was bedeutet, dass es einen Zustand mit  $m_1 = m_2 = 1$  gibt. Es gibt also wenigstens einen Zustand, für den alle Quantenzahlen der beiden Elektronen identische Werte haben und der daher das Pauli-Prinzip verletzt.

Um die erlaubten Terme zu bestimmen, geht man systematisch vor.

Man definiert sogenannte **Mikrozustände** folgendermaßen: Man gibt die Quantenzahl zu  $m_k$  und  $m_{s_k}$  für alle Elektronen 'k' an.

Für 2 Elektronen schreibt man:

$$(m_1^\pm, m_2^\pm)$$

und analog geht man im allgemeinen Fall vor (Beispiel: 3 Elektronen  $(m_1^\pm, m_2^\pm, m_3^\pm)$ ), wobei das hochgestellte '±' für  $m_s = +\frac{1}{2}$  bzw.  $m_s = -\frac{1}{2}$  steht.

Man bestimmt dann für gegebenes  $M_L$  und  $M_S$  alle möglichen nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Mikrozustände und geht völlig analog wie bei der Drehimpulskopplung vor, um  $L$  und  $S$  zu bestimmen.

Das Verfahren soll hier am Beispiel des C-Atoms erläutert werden:

Für  $2p$ -Elektronen sind alle Mikrozustände der Art  $(m^+, m^+)$  und  $(m^-, m^-)$  mit  $m = 0, \pm 1$  nach dem Pauli-Prinzip verboten. Alle übrigen schreiben wir in eine Tabelle, die  $M_L = m_1 + m_2$  und  $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$  angibt:

$M_L/M_S$	1	0	-1
2		$(1^+, 1^-)$	
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-), (1^-, 0^+)$	$(0^-, 1^-)$
0	$(1^+, -1^+)$	$(1^+, -1^-), (0^+, 0^-), (1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^-, 0^+), (-1^+, 0^-)$	$(0^-, -1^-)$
-2		$(-1^+, -1^-)$	

Hierbei ist es natürlich egal, ob man beispielsweise  $(1^+, 0^+)$  oder  $(0^+, 1^+)$  schreibt, da die Elektronen ununterscheidbar sind. Zu jedem Mikrozustand korrespondiert also eine Slater-Determinante.

Wir gehen nun wie bei der Drehimpulskopplung vor (s. Clebsch-Gordan-Reihe) und untersuchen, wie viele Zustände es für ein gegebenes  $M_L/M_S$ -Paar gibt. Das sind in unserem Fall:

$M_L/M_S$	1	0	-1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

Wir untersuchen zunächst den maximalen  $M_L$ -Wert. Es gilt:

$$M_L = 2 \quad \text{und} \quad M_S = 0$$

Da das der größtmögliche  $M_L$ -Wert ist, folgt:

$$L = 2 \quad \text{und} \quad S = 0$$

Für die Multiplizität folgt aus  $S = 0$  also  $2S + 1 = 1$ . Für  $L = 2$  ist  $D$  das Termsymbol. Es handelt sich also um einen

$${}^1D$$

Zustand.

Zu  $L = 2$  gehört außer dem Zustand mit  $M_L = 2$  noch jeweils ein Zustand mit  $M_L = 1, 0, -1, -2$ . Diese Werte streichen wir nun aus unserer Tabelle und untersuchen den Rest:

$M_L/M_S$	1	0	-1
2			
1	1	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	1
-2			

Der maximale  $M_L$ -Wert ist  $M_L = 1$ . Außerdem ist hierbei  $M_S = 1$ . Das bedeutet, es gibt einen Zustand mit  $L = 1$  und  $S = 1$  mit der Multiplizität  $2S + 1 = 3$ . Das resultierende Termsymbol ist

$${}^3P$$

Wir streichen wieder alle zugehörigen Zustände aus der Tabelle.

In diesem Fall sind das also für  $M_L = 1, 0, -1$  jeweils ein Zustand mit  $M_S = 1, 0, -1$ . Es bleibt also überhaupt nur noch ein Zustand übrig:

$M_L/M_S$	0
0	1

Hier folgt  $M_L = 0$  und  $M_S = 0$ , also  $L = 0$  und  $S = 0$ . Die Multiplizität ist  $2S + 1 = 1$ . Aus diesen Überlegungen folgen für die  $p^2$ - Konfiguration die Zustände:

$${}^1D, {}^3P, {}^1S$$

Auf diese Art lassen sich die Terme, also die Zustände, für jedes Atom angeben. Diese Charakterisierung sagt aber nichts über die energetische Reihenfolge der Zustände aus. Um die Energien zu berechnen, muss man die Schrödinger-Gleichung lösen.

Auch ohne eine explizite Lösung kann man aber oftmals die energetische Reihenfolge der Zustände anhand der folgenden Regeln bestimmen.

## Hund'sche Regeln

**Regel 1** Der Term mit der größten Multiplizität (d.h. mit dem größten Wert für den Gesamtspin  $S$ ) hat die niedrigste Energie

(für unser Beispiel folgt:  ${}^3P < {}^1D, {}^1S$ )

**Regel 2** Für gegebene Multiplizität hat der Term mit dem größten  $L$  die niedrigste Energie.

(hier:  ${}^1D < {}^1S$ )

Für mehr als halbvolle Schalen gilt dasselbe für 'fehlende Elektronen', d.h.

$$p^2 \hat{=} p^4, d^2 \hat{=} d^8, p^1 \hat{=} p^5, d^3 \hat{=} d^7, d^1 \hat{=} d^9, d^4 \hat{=} d^6.$$

Für das C-Atom folgt die in Abbildung 5.6 dargestellte Aufspaltung. Hierbei gilt: ohne Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen haben alle Zustände die gleiche Energie (linker Teil der Abbildung), mit Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen gibt es eine Aufspaltung (wie rechts abgebildet).

Fassen wir die Vorgehensweise noch einmal zusammen:

Wir haben zunächst gefragt, welche Operatoren mit  $\hat{H}$  (unter Einbeziehung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) kommutieren und gefunden, dass

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

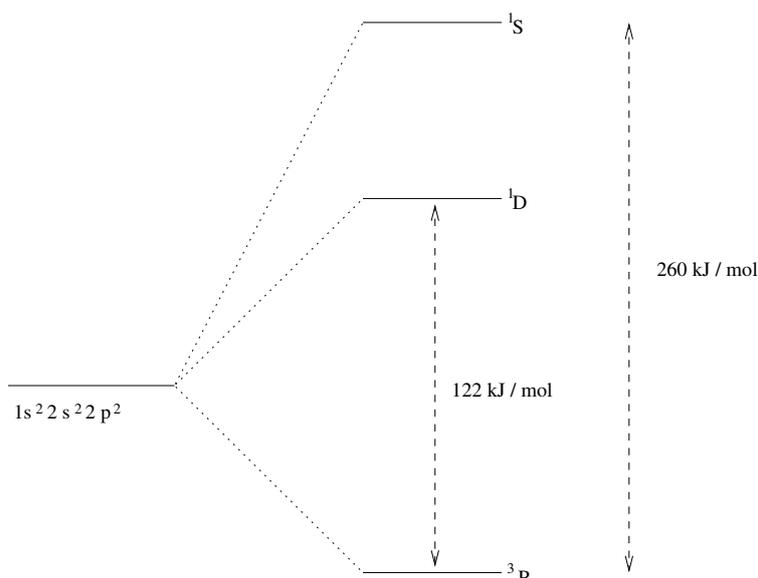


Abbildung 5.6: Aufspaltung der Zustände für das C-Atom unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen

gemeinsame Eigenfunktionen haben. Daher sind  $L, S, M_L, M_S$  gute Quantenzahlen (Zur Erinnerung: die Konfigurationen werden durch die Quantenzahlen  $l_k, m_k, m_{s_k}$ ;  $k = 1, \dots, Z$  bestimmt!).

Wir müssen also die Einzeldrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls und die Spins zum Gesamtspin koppeln. Diese Art der Drehimpulskopplung bezeichnet man als **LS-Kopplung** oder Russell-Saunders-Kopplung.

### 5.5.3 Spin-Bahn-Kopplung

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass es neben der Elektron-Elektron-Wechselwirkung noch eine weitere Wechselwirkung gibt, die für eine genaue Bestimmung der Energien der Atomzustände berücksichtigt werden muss. Diese sogenannte Spin-Bahn-Kopplung lässt sich allerdings streng genommen nur im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik verstehen. Man kann sich aber das physikalische Prinzip, das die Ursache für diese Kopplung ist, qualitativ verdeutlichen.

Wir wissen, dass sowohl mit dem Drehimpuls, als auch mit dem Spin eines Elektrons ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}_l$  beziehungsweise  $\vec{\mu}_s$  verbunden ist. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass das magnetische Moment einer bewegten Ladung ein magnetisches Feld erzeugt. Das bedeutet für uns, dass  $\vec{\mu}_l$  ein Magnetfeld  $\vec{B}_l$  erzeugt, das proportional zu  $\vec{\mu}_l$  ist. An dieses Magnetfeld koppelt das magnetische Moment  $\vec{\mu}_s$ . Das bedeutet, es gibt eine Wechselwirkung der Form  $\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l \sim \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_l$ , oder wegen  $\vec{\mu}_l = \gamma \vec{L}$  und  $\vec{\mu}_s = \gamma_S \vec{S}$  auch proportional zu  $\vec{S} \cdot \vec{L}$ .

Der entsprechende Hamiltonoperator lautet für ein Elektron 'k':

$$\hat{H}_{SB,k} = -g(r) \hat{S}_k \cdot \hat{L}_k \quad (5.21)$$

mit

$$g(r) = \left( \frac{e}{2m_e^2 c^2} \right) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (5.22)$$

Für ein Atom mit  $Z$  Elektronen ist dann

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{k=1}^Z \hat{H}_{SB,k}$$

Wenn man also die Spin-Bahnkopplung berücksichtigt, so hat man für den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^Z \hat{H}_k + \hat{V}_{ee} + \hat{H}_{SB} \quad (5.23)$$

Allerdings gilt für diesen Hamiltonoperator:

$$\left[ \hat{H}_{SB}, \hat{L}^2 \right] \neq 0 \quad \text{und} \quad \left[ \hat{H}_{SB}, \hat{S}^2 \right] \neq 0$$

Das bedeutet also, dass  $L$  und  $S$  **keine** guten Quantenzahlen sind, wenn man die Spin-Bahnkopplung berücksichtigt.

Der einzige Drehimpulsoperator, der in diesem Fall mit  $\hat{H}$  vertauscht, ist der Gesamtdrehimpuls

$$\boxed{\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}}$$

Hierfür gilt:

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

Streng genommen gibt es also nur noch zwei gute Quantenzahlen, nämlich  $J$  und  $M_J$ .

Die Quantenzahlen  $J$  und  $M_J$  werden wie in der Drehimpulskopplung üblich bestimmt. Am einfachsten ist es, zunächst für jedes Elektron 'k' den Gesamtdrehimpuls einzuführen:

$$\hat{\vec{J}}_k = \hat{\vec{L}}_k + \hat{\vec{S}}_k$$

Die entsprechenden Quantenzahlen sind dann nach der Clebsch-Gordan-Reihe durch  $j_k = l_k + s_k, l_k + s_k - 1, \dots, |l_k - s_k|$  gegeben, was sich auf

$$j_k = l_k + \frac{1}{2}, l_k - \frac{1}{2}$$

reduziert, weil  $s_k = \frac{1}{2}$  ist.

Man hat also beispielsweise  $j_k = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$  für  $p$ -Elektronen und  $j_k = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$  für  $d$ -Elektronen.

Der Gesamtdrehimpuls des Atoms ergibt sich dann zu

$$\hat{\vec{J}} = \sum_{k=1}^Z \hat{\vec{J}}_k \left( = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \right)$$

weil auch der Gesamtdrehimpuls und der Gesamtspin durch die entsprechenden Summen definiert sind.

Man koppelt also zunächst die einzelnen  $\hat{\vec{L}}_k$  und  $\hat{\vec{S}}_k$  zu  $\hat{\vec{J}}_k$ . Das liefert die Quantenzahlen  $j_k$  und  $m_{j_k}$ .

Anschließend werden die  $\hat{\vec{J}}_k$  zum Gesamtdrehimpuls  $\hat{\vec{J}}$  gekoppelt. Diese Art der Kopplung bezeichnet man als **jj-Kopplung**.

Wie oben schon gesagt, sind  $L$  und  $S$  keine guten Quantenzahlen, wenn man die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Allerdings verhält sich  $g(r)$  in Gleichung (5.22) wie  $g(r) \sim Z$ . Das bedeutet, die Stärke der Spin-Bahnkopplung nimmt mit der Kernladungszahl zu (effektiv hat man eine Abhängigkeit  $\sim Z^{3 \dots 4}$ ). Für leichte Atome ist der Einfluss von  $\hat{H}_{SB}$  klein und die  $LS$ -Kopplung ist eine gute Näherung. Für schwere Atome kann man hingegen  $\hat{V}_{ee}$  vernachlässigen und der Hamiltonoperator stellt sich als Summe von Einteilchenoperatoren dar. In diesem Fall sind die  $j_k$  und  $m_{j_k}$  gute Quantenzahlen. Es gibt also folgende relevante Grenzfälle:

1.  $|V_{ee}| \gg |H_{SB}|$

Hier gilt: der Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen ist sehr viel größer als der Spin-Bahn-Kopplungseffekt (gilt für leichte Atome)  $\rightarrow LS$ -Kopplung

2.  $|\hat{H}_{SB}| \gg |\hat{V}_{ee}|$

Für schwere Atome (etwa ab *Pb*) hat die Spin-Bahn-Kopplung größeren Einfluss als die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. → *jj*-Kopplung.

Es soll aber noch bemerkt werden, dass keiner der beiden Grenzfälle wirklich erfüllt wird.

Man kann allerdings die Quantenzahl *J* immer zur Charakterisierung der Zustände benutzen, da  $\vec{J}^2$  und  $\vec{J}_Z$  natürlich auch für  $\hat{H}_{SB} = 0$  mit  $\hat{H}$  kommutieren.

In den oben eingeführten Termsymbolen gibt man *J* zusätzlich als Index an und schreibt:

$$\boxed{2S+1 L_J} \quad \text{mit} \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Für das Beispiel des C-Atoms liefert das die Zustände

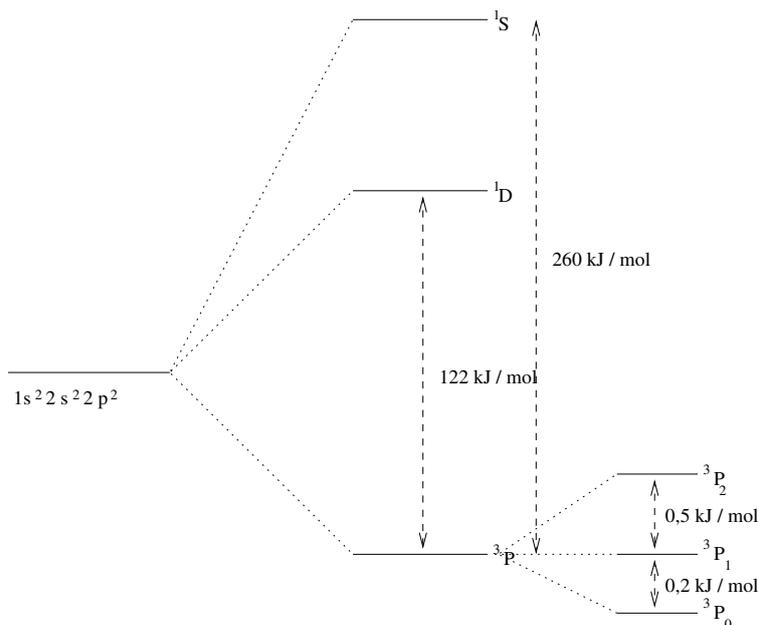


Abbildung 5.7: Atomzustände unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung beim C-Atom

- $^3P: S = 1, L = 1 \rightarrow J = 2, 1, 0 \rightarrow ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
- $^1D: S = 0, L = 2 \rightarrow J = 2 \rightarrow ^1D_2$
- $^1S: S = 0, L = 0 \rightarrow J = 0 \rightarrow ^1S_0$

Die  $^3P$ -Zustände haben unter Berücksichtigung der Spin-Bahnkopplung nicht mehr alle dieselbe Energie, sondern man findet eine Aufspaltung, wie sie in Abbildung 5.7 dargestellt ist.

Die energetische Reihenfolge der Zustände mit verschiedenen *J* läßt sich anhand folgender Regel abschätzen:

**3. Hund'sche Regel** Für weniger (mehr) als halbgefüllte Schalen ist der Zustand mit dem kleinsten (größten) *J* energetisch am günstigsten.

### Nachtrag zum H-Atom

Auch beim H-Atom gibt es natürlich einen (kleinen) Beitrag der Spin-Bahnkopplung zur Energie. Der Grundzustand des H-Atoms ist der 1*s*-Zustand. Wegen  $l = 0$  und  $s = 1/2$  ist das also ein  $^2S_{1/2}$ -Zustand.

Die niedrigsten angeregten Zustände sind  $2s$  und  $2p$ , die im Falle des H-Atoms entartet sind.

Die  $2s$ -Konfiguration ist ein  $^2S_{1/2}$ -Zustand und für die  $2p$ -Konfiguration erhält man die Zustände  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$ .

Berücksichtigt man die Spin-Bahnkopplung, so erhält man eine Aufspaltung der  $p$ -Zustände. Allerdings wird hierbei die  $2s$ ,  $2p$ -Entartung nicht aufgehoben. Dies ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

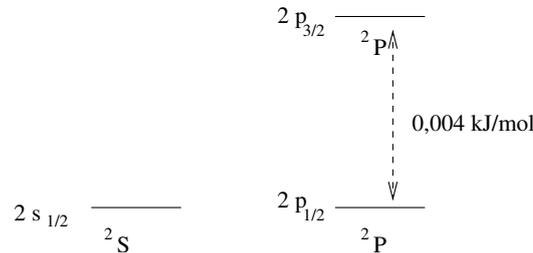


Abbildung 5.8: Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung beim H-Atom

**Lamb-Shift** Auf der Basis der Quantenelektrodynamik läßt sich ein Effekt untersuchen, der für die Aufhebung der  $s$ ,  $p$ -Entartung sorgt, der sogenannte Lamb-Shift. Die Aufspaltung zwischen  $^2S_{1/2}$  und  $^2P_{1/2}$  ist für das H-Atom mit  $0,0004 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  allerdings sehr gering (zum Vergleich:  $E_{2s} - E_{1s} = 984,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ).

## Anhang: Details zur Kopplung von Drehimpulsen

Wir betrachten noch einige eher formale Details der Drehimpulskopplung.

Zunächst betrachten wir die Kommutatoren von  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z = \hat{J}_{z_1} + \hat{J}_{z_2}$  mit den entsprechenden Operatoren  $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{z_1}$  und  $\hat{J}_2^2, \hat{J}_{z_2}$ . Man findet:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = 0 \quad \text{aber} \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_{z_1}] \neq 0 \quad ; \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_{z_2}] \neq 0$$

Das heißt:  $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2$  kommutieren paarweise, aber nicht mit individuellen  $z$ -Komponenten  $\hat{J}_{z_1}$  und  $\hat{J}_{z_2}$ . Die Größen  $J, M, j_1$  und  $j_2$  können also gleichzeitig scharf bestimmt werden.

Die Tatsache, dass  $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2$  alle kommutieren, bedeutet weiter, dass diese vier Operatoren gemeinsame Eigenzustände haben, die wir mit

$$|j_1, j_2; J, M\rangle$$

bezeichnen. (Zur Erinnerung:  $[\hat{J}^2, \hat{J}_{z_1}] \neq 0$  bedeutet, dass diese Operatoren keine gemeinsamen Eigenzustände haben, die Magnetquantenzahlen  $m_1, m_2$  der Einzelkomponenten können also nicht zusammen mit  $J, M, j_1, j_2$  scharf bestimmt werden.)

**Fazit** Wir haben zwei Sätze kommutierender Observablen:

1. die ungekoppelte Darstellung:

$$\hat{J}_1^2, \hat{J}_{z_1}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{z_2}; (\text{Zustände: } |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle)$$

2. die gekoppelte Darstellung:

$$\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2; (\text{Zustände: } |j_1, j_2; J, M\rangle)$$

Dabei ist in der ungekoppelten Darstellung mit  $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$  das Produkt  $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$  gemeint. Da beide Darstellungen dasselbe physikalische System beschreiben, kann man die möglichen Werte von  $J$  für gegebenes  $j_1$  und  $j_2$  bestimmen. In der ungekoppelten Darstellung gibt es

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 2j_1 + 2j_2 + 1 + 4j_1j_2$$

Zustände. Genauso viele Zustände müssen wir also in der gekoppelten Darstellung finden. Nimmt man naiv an, dass gilt:

$$J = j_1 + j_2$$

so erhält man:

$$2J + 1 = 2j_1 + 2j_2 + 1$$

Zustände. Hier 'fehlen' also  $4j_1j_2$  Zustände. So einfach ist die Bestimmung von  $J$  also nicht.

Betrachten wir zunächst ein Beispiel: Wir untersuchen den aus Bahndrehimpuls und Spin resultierenden Gesamtdrehimpuls eines  $p$ -Elektrons. In diesem Fall ist also:

$$j_1 = l = 1 \quad ; \quad j_2 = s = \frac{1}{2}$$

Die vier miteinander kommutierenden Operatoren sind  $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$ . Die Zustände werden beschrieben durch  $Y_{l,m} \cdot \chi(m_s) = |l, m; s, m_s\rangle$  in der ungekoppelten Darstellung.

Man erhält also  $(2j_1 + 1) \cdot (2j_2 + 1) = 6$  Zustände. Mit  $J = l + s = \frac{3}{2}$  erhält man 4 Zustände, da  $2J + 1 = 4$  ist. Es fehlen also, vgl. oben,  $4j_1j_2 = 4 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} = 2$  Zustände. Diese beiden fehlenden Zustände müssen natürlich auch Eigenzustände zu  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  sein. Das bedeutet, es muss eine Quantenzahl  $J'$  geben mit  $2J' + 1 = 2$ . Das ist für  $J' = \frac{1}{2}$  erfüllt. Das bedeutet zusammengefasst: sind zwei Drehimpulse mit  $j_1 = 1$  und  $j_2 = \frac{1}{2}$  gegeben, so findet man  $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ . Das ist völlig analog zu unserer Betrachtung von 2  $p$ -Elektronen weiter oben, wo wir  $L = 2, 1, 0$  gefunden haben.

Eine systematische Methode zur Herleitung der Clebsch-Gordan-Reihe geht folgendermaßen vor:

Zunächst stellt man fest, dass  $J > j_1 + j_2$  nicht möglich ist, weil:

$$M_{max} = m_{1,max} + m_{2,max} = j_1 + j_2$$

Der maximale Wert für  $J$  ist also:

$$J = j_1 + j_2$$

mit  $M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$  und dem maximalen  $M$ :  $M_{max} = j_1 + j_2$  ( $m_1 = j_1; m_2 = j_2$ ).

(Für ein  $p$ -Elektron wäre z.B.  $M_{max} = \frac{3}{2}$  und  $m = 1; m_s = \frac{1}{2}$ .)

Zum  $M$ -Wert  $M = j_1 + j_2 - 1$  gibt es allerdings zwei mögliche Zustände, nämlich ( $M = m_1 + m_2$ ):

$$\begin{aligned} m_1 = j_1 \quad , \quad m_2 = j_2 - 1 \\ m_1 = j_1 - 1 \quad , \quad m_2 = j_2 \end{aligned}$$

(Für unser  $p$ -Elektron sind das die Zustände mit  $m = 1, m_s = -\frac{1}{2}$  und  $m = 0, m_s = \frac{1}{2}$ , die beide  $M = \frac{1}{2}$  liefern.)

Einer dieser Zustände gehört zu den  $2J + 1$  Zuständen mit  $J = j_1 + j_2$ , die wir schon betrachtet haben. Der andere gehört notwendig zu  $J = j_1 + j_2 - 1$  und ist für dieses  $J$  derjenige mit dem größtmöglichen Wert für  $M$ . Allerdings können wir nicht angeben, welcher Zustand zu  $J = j_1 + j_2$  und welcher zu  $J = j_1 + j_2 - 1$  gehört. Das liegt daran, dass man in der gekoppelten Darstellung die Werte für  $m_1$  und  $m_2$  nicht bestimmen kann.

(Für das  $p$ -Elektron gehört also ein Zustand mit  $M = \frac{1}{2}$  zu  $J = \frac{3}{2}(= j_1 + j_2)$  und einer zu  $J = \frac{1}{2}(= j_1 + j_2 - 1)$ ).

Genauso geht unser 'Abzählreim' weiter:

Zu  $M = j_1 + j_2 - 2$  gibt es drei Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} m_1 = j_1 \quad , \quad m_2 = j_2 - 2 \\ m_2 = j_1 - 2 \quad , \quad m_2 = j_2 \\ m_1 = j_1 - 1 \quad , \quad m_2 = j_2 - 1 \end{aligned}$$

Davon gehört ein Zustand zu  $J = j_1 + j_2$  und einer zu  $J = j_1 + j_2 - 1$ . Also gibt es notwendig auch die Quantenzahl  $J = j_1 + j_2 - 2$  und der dritte Zustand mit  $M = j_1 + j_2 - 2$  ist derjenige mit dem größten Wert für  $M$  zu diesem  $J$ .

Diese Vorgehensweise kann man weiter durchführen. Als nächstes käme dann  $M = j_1 + j_2 - 3$ , etc.. Man stellt fest, dass das Verfahren bei

$$J = |j_1 - j_2|$$

abbricht.

Das Resultat dieser Überlegung ist die Clebsch-Gordan-Reihe

$$\boxed{J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|} \quad (5.24)$$

Diese Art der Drehimpulskopplung kann leicht auf mehrere Drehimpulse ausgedehnt werden.

Will man beispielsweise drei Drehimpulse  $\hat{J}_1, \hat{J}_2$  und  $\hat{J}_3$  koppeln, so koppelt man zunächst zwei davon, beispielsweise  $\hat{J}_1$  und  $\hat{J}_2$ , und dann das Resultat mit dem dritten Drehimpuls ( $\hat{J}_3$ ). Die Reihenfolge der Kopplung ist dabei beliebig.



# 6 Näherungsverfahren in der Quantenmechanik

Für die meisten realistischen Systeme kann die Schrödinger-Gleichung nicht exakt gelöst werden. Man ist deshalb auf Näherungsverfahren zur Behandlung solcher Probleme angewiesen. Die beiden wichtigsten Näherungsverfahren in der Quantenmechanik sind das Variationsverfahren und die Störungstheorie. Beide Verfahren werden häufig verwendet und wir werden uns in diesem Kapitel eingehender mit beiden Ansätzen beschäftigen. Dabei beschränken wir uns auf die für unsere Anwendungen wesentlichen Aspekte. Insbesondere betrachten wir hier ausschließlich Näherungslösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

## 6.1 Das Variationsverfahren

Die Idee, die dem Variationsverfahren zugrunde liegt, kann man folgendermaßen charakterisieren. Man versucht die Schrödinger-Gleichung zu lösen, indem man einen vernünftigen Ansatz für eine Näherungswellenfunktion macht und diese dann optimiert. Das Verfahren beruht auf dem

**Variationsprinzip** Sei  $\tilde{\Psi}$  eine Näherungsfunktion, die alle Bedingungen an eine Wellenfunktion erfüllt, dann ist:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (6.1)$$

eine obere Grenze für den exakten Energiewert des Grundzustandes  $E_0$ , d.h.  $E_0 \leq \tilde{E}$ .

Der Beweis nutzt die Entwicklung von  $\tilde{\Psi}$  nach den Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  und wir gehen hier nicht weiter darauf ein.

In Gleichung (6.1) ist nicht notwendig, dass  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$  gilt. Aber selbstverständlich muss  $\tilde{\Psi}$  normierbar sein,  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle < \infty$ .

Wichtige Konsequenzen des Variationsprinzips sind:

- $\tilde{E}$  ist ein Maß für die Güte der gewählten  $\tilde{\Psi}$ - Funktion
- Die beste Funktion  $\tilde{\Psi}$  liefert das niedrigste  $\tilde{E}$
- Die exakte Wellenfunktion  $\Psi_0$  liefert die Grundzustandsenergie  $E_0$

Das Variationsprinzip erlaubt es, ein systematisches Verfahren zu entwickeln, das zur Bestimmung einer 'optimalen' Näherungsfunktion genutzt werden kann.

**Variationsverfahren** Die systematische Bestimmung von Näherungsfunktionen  $\tilde{\Psi}$  basierend auf dem Variationsprinzip wird wie folgt durchgeführt:

## 6 Näherungsverfahren in der Quantenmechanik

1. Man gibt einen Satz von Näherungsfunktionen  $\tilde{\Psi}$  vor, üblicherweise durch Parameter  $\alpha, \beta, \dots$  parametrisiert:

$$\tilde{\Psi}(\alpha, \beta, \dots)$$

Diese Parameter werden dann variiert.

2. Man bestimmt die beste Näherungsfunktion durch Minimierung von  $\tilde{E}$ , d.h. man berechnet:

$$\tilde{E}(\alpha, \beta, \dots) = \frac{\langle \tilde{\Psi}(\alpha, \beta, \dots) | \hat{H} | \tilde{\Psi}(\alpha, \beta, \dots) \rangle}{\langle \tilde{\Psi}(\alpha, \beta, \dots) | \tilde{\Psi}(\alpha, \beta, \dots) \rangle}$$

und bestimmt das Minimum:

$$\frac{\partial \tilde{E}(\alpha, \beta, \dots)}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{E}(\alpha, \beta, \dots)}{\partial \beta} = 0, \quad \dots$$

Auf diese Weise erhält man die optimalen Parameter  $\alpha, \beta, \dots$  und somit die beste Näherungsfunktion mit der vorgegebenen Parametrisierung.

Das Verfahren soll am Modell des harmonischen Oszillators erläutert werden:

Der Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Als Näherungsfunktion wählen wir

$$\tilde{\Psi}(\alpha) = e^{-\alpha^2 x^2}$$

Diese Funktion ist noch nicht normiert, aber wegen  $\langle \tilde{\Psi}(\alpha) | \tilde{\Psi}(\alpha) \rangle = \frac{\sqrt{2\pi}}{2\alpha}$  für  $\alpha \neq 0$  normierbar. Für den Erwartungswert von  $\hat{H}$  haben wir:

$$\langle \tilde{\Psi}(\alpha) | \hat{H} | \tilde{\Psi}(\alpha) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{\sqrt{2\pi}}{16m\alpha^3} (4\hbar^2 \alpha^4 + m^2 \omega^2)$$

Daraus folgt:

$$\tilde{E}(\alpha) = \frac{4\hbar^2 \alpha^4 + m^2 \omega^2}{8m\alpha^2}$$

Um das Minimum zu bestimmen, brauchen wir:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \alpha} = \frac{4\hbar^2 \alpha^4 - m^2 \omega^2}{4m\alpha^3}$$

Die Forderung  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \alpha} = 0$  liefert  $4\hbar^2 \alpha_0^4 - m^2 \omega^2 = 0$ .

Also gilt:

$$4\hbar^2 \alpha_0^4 = m^2 \omega^2 \curvearrowright \alpha_0^2 = \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \quad \text{und damit} \quad \tilde{E}(\alpha_0) = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Das ist gerade die exakte Grundzustandsenergie. Für die Näherungsfunktion findet man

$$\tilde{\Psi} = N e^{-q^2/2} \quad \text{mit} \quad q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

Setzt man den Wert  $\alpha_0^2 = \frac{m\omega}{2\hbar}$  in die Näherungsfunktion ein und normiert sie, so findet man gerade  $\Psi_0(x)$ , die exakte Wellenfunktion des Grundzustandes.

In diesem Beispiel ist verständlich, daß man gerade die exakte Wellenfunktion findet, weil wir eine Näherungsfunktion mit der richtigen Form (Gauß-Kurve) vorgegeben haben und 'nur noch' die richtige Breite

finden mussten. Jede Funktion mit einer anderen Form wird eine höhere Energie liefern.

Eine spezielle Wahl von Näherungsfunktionen besteht in einer Linearkombination aus fest vorgegebenen Funktionen  $\Psi_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , bei der dann die Gewichte der einzelnen  $\Psi_i$  in der Linearkombination optimiert werden. Diese Vorgehensweise wird oftmals bei der Bestimmung von Molekülorbitalen angewendet, wo man eine Linearkombination von Atomorbitalen wählt. Man bezeichnet diese Vorgehensweise als

**Lineares Variationsverfahren (Rayleigh-Ritz-Verfahren)** Das Lineare Variationsverfahren geht vom Ansatz:

$$\tilde{\Psi} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n \quad (6.2)$$

aus, wobei

$$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$$

fest vorgegebene Funktionen und die

$$c_1, c_2, \dots, c_n$$

lineare Variationsparameter sind. Optimale Werte für die  $c_1, \dots, c_n$  erhält man durch Minimierung:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_2} = 0, \quad \dots$$

Der einfachste Ansatz für ein lineares Variationsverfahren besteht in der Wahl von lediglich 2 Funktionen,

$$|\tilde{\Psi}\rangle = c_A|\Psi_A\rangle + c_B|\Psi_B\rangle \quad (6.3)$$

In den folgenden Rechnungen werden wir außerdem ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass die Funktionen  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  reelle Funktionen sind.

Beispiele für Zweizustandsmodelle sind:

- Ein Elektron in einem externen Magnetfeld:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma_S(\hat{S}_x B_x + \hat{S}_y B_y + \hat{S}_z B_z)$$

wobei  $\gamma_S$  das gyromagnetische Verhältnis ist (s. Kapitel 5). Wir wissen, dass die Spinzustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  Eigenzustände von  $\hat{S}_z$  und  $\hat{S}^2$  sind, nicht aber von  $\hat{S}_x$  oder  $\hat{S}_y$ . In diesem Beispiel entspricht der Ansatz  $|\Psi\rangle = c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle$  gerade der Entwicklung der Wellenfunktion in der vollständigen Basis der Eigenzustände von  $\hat{S}_z$  (die ja gerade aus den beiden Zuständen  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  besteht).

- Das einfachste Modell zur Bestimmung der Molekülorbitale (MO's) eines  $\text{H}_2^+$ -Molekülions oder eines  $\text{H}_2$ -Moleküls. Hier wählt man sinnvollerweise für die beiden Atomorbitale (AO's) jeweils an den Kernen zentrierte  $1s$ -Funktionen, also  $\Psi_A = \Psi_{1s}(r_A)$  und  $\Psi_B = \Psi_{1s}(r_B)$  ( $A$  und  $B$  bezeichnen die Kerne). Dieser Ansatz wird als LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) bezeichnet. Darunter versteht man allgemein die Darstellung der MO's als Linearkombination von AO's. Das bedeutet, dass die AO's eine (unvollständige) Basis zur Darstellung der MO's bilden. Wir werden im nächsten Kapitel darauf noch genauer eingehen.

Wir betrachten nun den einfachen Ansatz in Gl.(6.3) etwas genauer und bestimmen die linearen Variationsparameter  $c_A$  und  $c_B$ . Für die Durchführung des Verfahrens benötigen wir den Erwartungswert

$$\tilde{E}(c_A, c_B) = \frac{\langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | \hat{H} | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle}{\langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle} \quad (6.4)$$

mit  $c_A, c_B \in \mathbb{R}$ .

Wir beginnen mit der Berechnung von  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 \langle \Psi_A | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \Psi_B \rangle + c_A c_B (\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | \Psi_A \rangle) \\ &= c_A^2 \cdot 1 + c_B^2 \cdot 1 + c_A c_B \cdot 2 \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle \end{aligned}$$

also:

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$$

(hier wurde ausgenutzt, dass  $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_B | \Psi_A \rangle$ , weil  $\Psi_A, \Psi_B$  reell sind.)

Es ist wichtig zu beachten, dass im Allgemeinen  $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle \neq 0$  gilt, da die Funktionen nicht orthogonal sein müssen. Im Fall der LCAO-Methode gibt dieses Integral gerade den Überlapp der Funktionen an. Hier wollen wir aber zunächst die allgemeine Vorgehensweise erläutern und nehmen deshalb der Einfachheit halber an, dass

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = 0$$

gilt. Wir werden diese Annahme im folgenden Kapitel fallen lassen.

Für  $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$  erhalten wir nacheinander:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | \hat{H} | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_B \rangle + c_A c_B (\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_A \rangle) \end{aligned}$$

Wir schreiben abkürzend

$$H_{AA} = \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_A \rangle \quad \text{und} \quad H_{BB} = \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_B \rangle$$

Diese Integrale geben die Energie des Systems im jeweiligen Zustand an. Man beachte jedoch, dass es nicht die wahren Energie-Eigenwerte von  $\hat{H}$  sind, weil die  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  ja keine Eigenzustände von  $\hat{H}$  sind. (Wären sie Eigenzustände, so hätte man die Schrödinger-Gleichung gelöst und müsste kein Variationsverfahren anwenden.)

Die Wechselwirkungen zwischen den Zuständen  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  werden durch

$$H_{AB} = \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle$$

beschrieben. Da der Hamiltonoperator hermitesch ist (und  $\Psi_A, \Psi_B$  reell sind) gilt  $H_{AB} = H_{BA}$ .

Wir erhalten somit für den Erwartungswert (6.4)

$$\tilde{E} = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2}$$

Nun bestimmen wir das Minimum durch partielles Differenzieren. Dazu schreibt man  $\tilde{E} = \frac{u}{v}$ , wobei  $u, v$  als Funktionen von  $c_A$  aufgefasst werden. Das liefert die Ableitung:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A} = \frac{u'v - v'u}{v^2} = \frac{u'}{v} - \tilde{E} \frac{v'}{v} \quad \text{mit} \quad u' = 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB} \quad \text{und} \quad v' = 2c_A$$

Als Ergebnis findet man:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A} = \frac{2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2} - \tilde{E} \frac{2c_A}{c_A^2 + c_B^2}$$

Die Berechnung von  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_B}$  geht völlig analog. Allerdings muss man sie gar nicht durchführen, weil  $\tilde{E}(c_A, c_B) = \tilde{E}(c_B, c_A)$ . Also erhält man  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_B}$  aus  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A}$ , indem man im Ausdruck für  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A}$  überall  $A$  durch  $B$  ersetzt und umgekehrt.

Die Forderungen  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A} = 0$  und  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_B} = 0$  ergeben das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - \tilde{E}) + c_B H_{AB} &= 0 \\ c_B(H_{BB} - \tilde{E}) + c_A H_{AB} &= 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Das sind also zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten  $c_A$  und  $c_B$ . Ein solches Gleichungssystem hat nichttriviale Lösungen (d.h.  $c_A, c_B \neq 0$ ), wenn die

**Säkulardeterminante**

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \tilde{E} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - \tilde{E} \end{vmatrix} \quad (6.6)$$

verschwindet, also gilt:

$$(H_{AA} - \tilde{E})(H_{BB} - \tilde{E}) - H_{AB}^2 = 0$$

Das ist eine quadratische Gleichung für  $\tilde{E}$  mit den beiden Lösungen

$$\tilde{E} = E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2}$$

Mit diesen  $E_{\pm}$ -Werten erhält man  $c_A$  und  $c_B$  durch Einsetzen in das Gleichungssystem (6.5).

Diese Vorgehensweise liefert also 2 Funktionen  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$ . Da wir von zwei Funktionen gestartet sind, ist das auch nicht weiter verwunderlich. Der Grundzustand ist dann der Zustand mit der niedrigeren Energie und der andere Zustand repräsentiert einen angeregten Zustand des Systems.

Führt man das lineare Variationsverfahren mit einer größeren Anzahl an Funktionen durch so erhält man eine entsprechend höher-dimensionales lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten und man kann die Lösung nur in seltenen Fällen analytisch angeben. Die grundlegende Vorgehensweise ist allerdings identisch zu der hier durchgeführten Rechnung.

## 6.2 Zeitunabhängige Störungstheorie

Während man in der Variationsrechnung versucht, die Wellenfunktion zu optimieren und so die bestmöglichen Resultate für ein Problem, dessen Schrödinger-Gleichung nicht analytisch gelöst werden kann, zu erhalten, geht man bei Störungsrechnung anders vor. Hier wird der Hamiltonoperators aufgespalten in einen Term  $\hat{H}_0$  und einen 'Rest'  $\hat{H}_1$ , der klein ist. Die Schrödinger-Gleichung für  $\hat{H}_0$  wird dabei als exakt lösbar vorausgesetzt. Die Aufspaltung des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (6.7)$$

macht nur dann Sinn, wenn  $\hat{H}_1$  nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Energieeigenwerte und Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  hat.

Als ein Beispiel für Probleme, bei dem eine solche Aufspaltung des Hamiltonoperators vorgenommen werden kann und das störungstheoretisch behandelt werden kann, betrachten wir nochmal das oben schon besprochene Modell eines Elektrons in einem Magnetfeld. Wenn wir annehmen, dass wir ein starkes Magnetfeld in z-Richtung und ein kleines in x-Richtung anlegen,  $B_z \gg B_x, B_y = 0$ , gilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 = -\gamma_S \hat{S}_z B_z \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 = -\gamma_S \hat{S}_x B_x$$

## 6 Näherungsverfahren in der Quantenmechanik

Die Spinzustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  sind Eigenzustände von  $\hat{H}_0$ , aber nicht von  $\hat{H}_1$ . In der Störungsrechnung wird der Einfluß von  $\hat{H}_1$  auf die Eigenzustände und Eigenwerte von  $\hat{H}$  näherungsweise berechnet.

Allgemeiner gehen wir davon aus, dass wir den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  aufteilen können in einen ungestörten Operator  $\hat{H}_0$  und einen Term, der die Störung beschreibt ( $\lambda\hat{H}_1$ ):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1. \quad (6.8)$$

Dabei ist  $\lambda$  ein reeller Parameter, der 'klein' ist und nur dazu benutzt wird, um daran zu 'erinnern'. Im ESR Beispiel würde man beispielsweise das Verhältnis ( $B_x/B_z$ ) dafür wählen.

Wir betrachten nun zunächst wieder ein Modell aus zwei Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  mit

$$\hat{H}_0|a\rangle = E_a^{(0)}|a\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_0|b\rangle = E_b^{(0)}|b\rangle$$

wobei wir annehmen, dass  $E_a^{(0)} > E_b^{(0)}$  gilt, die Niveaus also insbesondere nicht entartet sind. Wir wollen die Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  lösen. Dazu machen wir folgenden Ansatz: Wir entwickeln  $|\Psi\rangle$  in der Basis  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  und bestimmen die Koeffizienten:

$$|\Psi\rangle = c_a|a\rangle + c_b|b\rangle$$

Das Verfahren erinnert (zu Recht) stark an unser Vorgehen beim linearen Variationsverfahren. Um die Koeffizienten  $c_a$  und  $c_b$  zu bestimmen, betrachten wir folgende Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle a|\hat{H}|\Psi\rangle &= c_a\langle a|\hat{H}|a\rangle + c_b\langle a|\hat{H}|b\rangle \\ &= E|\Psi\rangle = E(c_a\langle a|a\rangle + c_b\langle a|b\rangle) \\ &= Ec_a \end{aligned}$$

wobei die letzte Zeile gilt, weil wir die Zustände als orthogonal und normiert annehmen. Völlig analog ergibt sich  $\langle b|\hat{H}|\Psi\rangle = c_a\langle b|\hat{H}|a\rangle + c_b\langle b|\hat{H}|b\rangle = Ec_b$ .

Mit den Abkürzungen  $H_{xy} = \langle x|\hat{H}|y\rangle = \langle y|\hat{H}|x\rangle^*$  für  $x, y = a, b$  erhält man folgendes (bekanntes) Gleichungssystem für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} c_a(H_{aa} - E) + c_bH_{ab} &= 0 \\ c_aH_{ba} + c_b(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (6.9)$$

Aus der Säkulardeterminante erhalten wir völlig analog zu der Diskussion im Zusammenhang mit Gl.(6.6) die Energien:

$$E = E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{aa} + H_{bb}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4|H_{ab}|^2} \quad (6.10)$$

Setzt man nun  $E_{\pm}$  in das Gleichungssystem (6.9) ein, so erhält man die Koeffizienten  $c_a^{\pm}$  und  $c_b^{\pm}$  und somit die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}|\Psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\Psi_{\pm}\rangle$ .

Nun betrachten wir die Matrixelemente etwas genauer:

$$\begin{aligned} \langle a|\hat{H}|a\rangle &= \langle a|\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1|a\rangle \\ &= E_a^{(0)} + \lambda\langle a|\hat{H}_1|a\rangle \\ \langle b|\hat{H}|b\rangle &= \langle b|\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1|b\rangle \\ &= E_b^{(0)} + \lambda\langle b|\hat{H}_1|b\rangle \\ \langle a|\hat{H}|b\rangle &= \langle a|\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1|b\rangle \\ &= \lambda\langle a|\hat{H}_1|b\rangle \end{aligned}$$

Wir interessieren uns nun für die Ergebnisse für die Energien und die Koeffizienten, wenn wir  $\lambda$  als klein annehmen. Dazu betrachten wir zunächst die Taylorentwicklung der Wurzel im Ausdruck für  $E_{\pm}$ , Gl.(6.10). Wegen  $(H_{aa} - H_{bb}) = E_a^{(0)} - E_b^{(0)} + \lambda(\langle a|\hat{H}_1|a\rangle - \langle b|\hat{H}_1|b\rangle)$  und  $|H_{ab}|^2 = \lambda^2|\langle a|\hat{H}_1|b\rangle|^2$  hat man dafür die Form  $\sqrt{(\Delta E + D\lambda)^2 + 4H^2\lambda^2}$  und findet

$$\sqrt{(\Delta E + D\lambda)^2 + 4H^2\lambda^2} = \Delta E + D \cdot \lambda + \frac{2H^2}{\Delta E} \cdot \lambda^2 + \dots$$

Somit kann man auch für die Energien schreiben:

$$E_{\pm}(\lambda) = E_{\pm}^{(0)} + E_{\pm}^{(1)} \cdot \lambda + E_{\pm}^{(2)} \cdot \lambda^2 + \dots$$

und es ergibt sich (für  $E_a^{(0)} > E_b^{(0)}$ ):

$$\begin{aligned} E_+^{(0)} &= E_a^{(0)} & ; & & E_-^{(0)} &= E_b^{(0)} \\ E_+^{(1)} &= \langle a|\hat{H}_1|a\rangle & ; & & E_-^{(1)} &= \langle b|\hat{H}_1|b\rangle \\ E_+^{(2)} &= \frac{|\langle a|\hat{H}_1|b\rangle|^2}{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}} & ; & & E_-^{(2)} &= \frac{|\langle a|\hat{H}_1|b\rangle|^2}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Wenn man diese Ausdrücke im Gleichungssystem (6.9) für  $E$  einsetzt, so erhält man in der Ordnung  $\lambda^0$ :  $c_a^+ = 1$ ,  $c_b^+ = 0$  und  $c_a^- = 0$ ,  $c_b^- = 1$ . Das bedeutet, für  $\lambda = 0$  findet man gerade die 'ungestörten' Zustände wieder:  $|\Psi_+\rangle = |a\rangle$ ,  $|\Psi_-\rangle = |b\rangle$ . In linearer Ordnung,  $\lambda^1$ , ergibt sich

$$\begin{aligned} c_a^+ &= 0 & ; & & c_b^+ &= \frac{\langle b|\hat{H}_1|a\rangle}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}} \\ c_a^- &= \frac{\langle a|\hat{H}_1|b\rangle}{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}} & ; & & c_b^- &= 0 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Diese Ergebnisse für ein Zweizustandsmodell kann man recht leicht auf den allgemeinen Fall erweitern. Wir gehen jetzt von einem ungestörten Problem der Form

$$\hat{H}_0|m\rangle = E_m^{(0)}|m\rangle$$

aus, wobei die Zustände  $\{|m\rangle\}$  ein VONS bilden ( $\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$ ) und wollen die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\Psi_m\rangle = E_m|\Psi_m\rangle$$

mit  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$  lösen.

Auch in diesem allgemeinen Fall entwickelt man die Energien und die Zustände als Funktion des Parameters  $\lambda$  und die formale Herleitung findet sich im Anhang zu diesem Kapitel. Wir haben folgende Ersetzungen vorzunehmen:

- $E_{\pm}^{(0)} \rightarrow E_m^{(0)}$
- $E_{\pm}^{(1)} \rightarrow E_m^{(1)} = \langle m|\hat{H}_1|m\rangle$
- $E_{\pm}^{(2)} \rightarrow E_m^{(2)} = \sum_{n(\neq m)} \frac{|\langle n|\hat{H}_1|m\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

Im letzten Fall für die Energie in zweiter Ordnung tritt hier eine Summe über alle anderen Zustände auf, die für zwei Zustände natürlich nur einen Term enthält.

Völlig analog erhält man für die Zustandsvektoren, vgl. Gl.(6.12):

$$|\Psi_m\rangle = |m\rangle + \lambda \sum_{n(\neq m)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|m\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |n\rangle + \dots$$

Diese allgemeinen Ausdrücke für die Energieeigenwerte und die Eigenzustände kann man jetzt auf konkrete Fälle, wie unser 'ESR'-Beispiel von oben, anwenden.

Zu beachten ist in jedem Fall, dass das Verfahren nichts über die Qualität der Störungsrechnung aussagt. Generell läßt sich lediglich sagen, dass eine Anwendung der Störungsrechnung nur sinnvoll ist, wenn man überprüfen kann, dass der Störoperator nur einen kleinen Einfluß auf die ungestörten Energien hat.

Abschließend betrachten wir noch ein Beispiel für die Störungsrechnung, das wichtig für die Schwingungsspektroskopie ist: Wir untersuchen einen harmonischen Oszillator im elektrischen Feld.

Für die elektrische Energie dieses Feldes gilt:

$$H_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (6.13)$$

mit dem elektrischen Dipolmoment  $\vec{\mu}$ , das durch

$$\vec{\mu} = \sum_i Q_i \vec{R}_i$$

gegeben ist, wobei  $Q_i$  die Ladung und  $\vec{R}_i$  der Ort der Teilchen sind. Konkret betrachten wir ein HCl-Molekül, dessen Cl-Atom als raumfest betrachtet wird und dessen H-Atom in  $x$ -Richtung schwingt. Für dieses Beispiel ist:

$$\mu = Qx$$

Damit ist  $\vec{\mu} \cdot \vec{E} = QxE_x$ . Die Störung ist also gegeben durch  $\hat{H}_1 = -\varepsilon x$  mit  $\varepsilon = QE_x$  und für die Berechnung der Energiekorrekturen und der Wellenfunktionen werden die Matrixelemente

$$\langle \Psi_{\nu'} | \hat{H}_1 | \Psi_{\nu} \rangle = -\varepsilon \langle \Psi_{\nu'} | x | \Psi_{\nu} \rangle$$

benötigt.

Für diese findet man unter Ausnutzung der Eigenschaften der Hermitepolynome:  $\langle \Psi_{v\pm 1} | \hat{H}_1 | \Psi_v \rangle \neq 0$  und  $\langle \Psi_v | \hat{H}_1 | \Psi_v \rangle = 0$ . Letzteres bedeutet, dass es keine Energieverschiebung in erster Ordnung Störungsrechnung gibt,  $E_{\nu}^{(1)} = 0$ , und man erst in zweiter Ordnung Korrekturen zu den Energien findet.

Man sieht an den Matrixelementen, dass  $\hat{H}_1$  nur einen Einfluß hat, wenn sich die Schwingungsquantenzahl um eins ändert,  $v - v' = \Delta v = \pm 1$ . In der Spektroskopie bezeichnet man die Angabe der notwendigen Änderungen von Quantenzahlen als Auswahlregeln. Allerdings wird hier dem System Energie in Form von Strahlung zugeführt, was durch die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes der Strahlung geschieht. Normalerweise ist die Störung dann von der Form  $H_1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ . Will man diesen Fall untersuchen, muss man sich allerdings mit der zeitabhängigen Störungstheorie beschäftigen, wie man es in der Theorie der Spektroskopie allgemein tut.

## Anhang: Formale Behandlung der zeitunabhängigen Störungstheorie

Das ungestörte Problem ist definiert durch:

$$\hat{H}_0 |\varphi_m\rangle = E_m^{(0)} |\varphi_m\rangle \quad (6.14)$$

mit den Quantenzahlen  $m = 0, 1, 2, \dots$ , die die Zustände nummerieren. Das heißt, dass  $m = 0$  der Grundzustand mit den entsprechenden Quantenzahlen ist und  $m = 1$  der erste angeregte Zustand usw.. Da es keine Entartung geben soll, sind alle  $E_m^{(0)}$  verschieden. Die  $|\varphi_m\rangle$  sind als Eigenzustände eines hermiteschen Operators orthogonal:

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (6.15)$$

und vollständig:

$$1 = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \quad (6.16)$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung des vollständigen Problems ist gegeben durch:

$$\hat{H}|\Psi_m\rangle = E_m|\Psi_m\rangle \quad (6.17)$$

Wir entwickeln nun sowohl die Energien  $E_m$  als auch die Eigenzustände  $|\Psi_m\rangle$  in Potenzen von  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} E_m &= E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \\ |\Psi_m\rangle &= |\Psi_m^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_m^{(1)}\rangle + \dots = |\varphi_m\rangle + \lambda|\Psi_m^{(1)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Dies setzen wir in die Schrödinger-Gleichung ein, multiplizieren aus und sortieren nach Potenzen von  $\lambda$ ,  $\lambda^n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ :

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) \left(|\varphi_m\rangle + \lambda|\Psi_m^{(1)}\rangle + \dots\right) = \left(E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \dots\right) \left(|\varphi_m\rangle + \lambda|\Psi_m^{(1)}\rangle + \dots\right)$$

Ausmultiplizieren liefert:

$$\hat{H}_0|\varphi_m\rangle + \lambda\hat{H}_1|\varphi_m\rangle + \lambda\hat{H}_0|\Psi_m^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = E_m^{(0)}|\varphi_m\rangle + \lambda E_m^{(1)}|\varphi_m\rangle + \lambda E_m^{(0)}|\Psi_m^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

was wir umschreiben können zu:

$$\lambda^0 \left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) |\varphi_m\rangle + \lambda \left(\hat{H}_1|\varphi_m\rangle + \hat{H}_0|\Psi_m^{(1)}\rangle - E_m^{(1)}|\varphi_m\rangle - E_m^{(0)}|\Psi_m^{(1)}\rangle\right) + \dots = 0 \quad (6.18)$$

mit  $\lambda^0 = 1$ . Aus Gleichung (6.14), d.h. für den Fall der ungestörten Zustände, folgt:

$$\lambda^0 \left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) |\varphi_m\rangle = 0 \quad \text{oder} \quad \hat{H}_0|\varphi_m\rangle = E_m^{(0)}|\varphi_m\rangle$$

Analog müssen auch alle Terme der Ordnung  $\lambda^1, \lambda^2$ , usw. einzeln verschwinden, da Gleichung (6.18) nur erfüllt werden kann, wenn die einzelnen Koeffizienten in den gegebenen Potenzen von  $\lambda$  verschwinden (der Trivialfall  $\lambda = 0$  ist keine sinnvolle Lösung). Den in  $\lambda$  linearen Term  $(\hat{H}_1|\varphi_m\rangle + \hat{H}_0|\Psi_m^{(1)}\rangle - E_m^{(1)}|\varphi_m\rangle - E_m^{(0)}|\Psi_m^{(1)}\rangle = 0)$  schreiben wir in der Form:

$$\left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) |\Psi_m^{(1)}\rangle = \left(E_m^{(1)} - \hat{H}_1\right) |\varphi_m\rangle \quad (6.19)$$

Um bei der Bestimmung von  $E_m^{(1)}$  und  $|\Psi_m^{(1)}\rangle$  weiterzukommen, nutzen wir die Tatsache, dass die  $|\varphi_m\rangle$  eine vollständige Basis bilden und entwickeln  $|\Psi_m^{(1)}\rangle$  in dieser Basis:

$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_n c_{n,m}|\varphi_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_{n,m} = \langle\varphi_n|\Psi_m^{(1)}\rangle = \int d\tau \varphi_n^* \cdot \Psi_m^{(1)} \quad (6.20)$$

Einsetzen von Gleichung (6.20) in Gleichung (6.19) ergibt:

$$\left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) \sum_n c_{n,m}|\varphi_n\rangle = \left(E_m^{(1)} - \hat{H}_1\right) |\varphi_m\rangle$$

und unter Ausnutzung von (6.18) (d.h.  $\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n\rangle$ )

$$\sum_n c_{n,m} \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) |\varphi_n\rangle = \left(E_m^{(1)} - \hat{H}_1\right) |\varphi_m\rangle$$

'Anmultiplizieren' von  $\langle \varphi_k |$  von links liefert für die linke Seite dieser Gleichung:

$$\sum_n c_{n,m} \left( E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right) \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle = \sum_n c_{n,m} \left( E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right) \delta_{k,n} = c_{k,m} \left( E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \right)$$

und für die rechte Seite:

$$\langle \varphi_k | \left( E_m^{(1)} - \hat{H}_1 \right) | \varphi_m \rangle = E_m^{(1)} \langle \varphi_k | \varphi_m \rangle - \langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle = E_m^{(1)} \delta_{k,m} - \langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle$$

Es folgt also:

$$c_{k,m} \left( E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \right) = E_m^{(1)} \delta_{k,m} - \langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle$$

Wir haben nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1.  $k = m$ :

$$0 = E_m^{(1)} - \langle \varphi_m | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle$$

$$\hookrightarrow E_m^{(1)} = \langle \varphi_m | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle$$

2.  $k \neq m$

$$c_{k,m} \left( E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \right) = -\langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle$$

$$\hookrightarrow c_{k,m} = \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Analog findet man mit Hilfe der Terme, die proportional zu  $\lambda^2$  sind:

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Man kann auch die höheren Korrekturen für die Wellenfunktionen,  $|\Psi_m^{(2)}\rangle$  etc. angeben. Die Ausdrücke werden allerdings immer komplexer.

Wir fassen also zusammen:

$$\begin{aligned} E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots \\ &= E_m^{(0)} + \langle \varphi_m | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots \\ |\Psi_m\rangle &= |\Psi_m^{(0)}\rangle + |\Psi_m^{(1)}\rangle + \dots \\ |\Psi_m\rangle &= |\varphi_m\rangle + \sum_{n \neq m} \frac{\langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_m \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |\varphi_n\rangle + \dots \end{aligned}$$

### Störung eines entarteten Niveaus

Die Anwendung der Störungstheorie wird im Falle eines entarteten Niveaus schwieriger und wir werden auf eine allgemeine Behandlung verzichten. Wir halten fest, dass man im Falle eines entarteten Niveaus im Allgemeinen anders vorgehen muss als bei der Entwicklung der Störungsrechnung im nicht-entarteten Fall.

Wir betrachten aber noch einen wichtigen Spezialfall der Störungsrechnung entarteter Niveaus. Dieser Spezialfall ist charakterisiert durch

$$[\hat{H}_0, \hat{H}_1] = 0 \quad (6.21)$$

Das bedeutet,  $\hat{H}_0$  und  $\hat{H}_1$  haben gemeinsame Eigenzustände, die wir mit  $|\varphi_m^{(r)}\rangle$ ,  $r = 1, 2, \dots, k$  bezeichnen, d.h.:

$$\hat{H}_0|\varphi_m^{(r)}\rangle = E_m|\varphi_m^{(r)}\rangle \quad \text{mit} \quad r = 1, 2, \dots, k \quad (6.22)$$

Wir betrachten also ein  $k$ -fach entartetes Niveau.

Da die  $|\varphi_m^{(r)}\rangle$  auch Eigenzustände von  $\hat{H}_1$  sind, gilt:

$$\hat{H}_1|\varphi_m^{(r)}\rangle = \varepsilon_m^{(r)}|\varphi_m^{(r)}\rangle \quad \text{mit} \quad r = 1, 2, \dots, k \quad (6.23)$$

Allerdings ist nicht gesagt, dass die  $\varepsilon_m^{(r)}$  für verschieden  $r$  den gleichen Wert haben. Sie können also auch alle unterschiedlich sein. Es können auch manche gleich groß und andere voneinander verschieden sein. Darüber kann man allgemein keine Aussage machen.

Als letzte wichtige Tatsache halten wir fest, dass für orthogonal gewählte  $|\varphi_m^{(r)}\rangle$ , d.h.  $\langle\varphi_m^{(s)}|\varphi_m^{(r)}\rangle = \delta_{s,r}$ , gilt:  $\langle\varphi_m^{(s)}|\hat{H}_1|\varphi_m^{(r)}\rangle = 0$ , falls  $s \neq r$ . Das ist natürlich lediglich eine Konsequenz der Tatsache, dass die  $|\varphi_m^{(r)}\rangle$  gemeinsame Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  und  $\hat{H}_1$  sind, vgl. auch Gleichung (6.23).

Als **Fazit** halten wir fest:

Im Falle eines entarteten Niveaus kann eine Störung, die mit  $\hat{H}_0$  kommutiert, diese Entartung teilweise oder ganz aufheben (muss es aber nicht notwendig).



# 7 Moleküle, chemische Bindungen

In diesem Kapitel behandeln wir die Ansätze, die zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für Moleküle verwendet werden. Als Beispiel dient uns hierbei das in Abbildung 7.1 dargestellte Molekül. Dieses bestehe aus zwei Kernen ( $A, B$ ) und zwei Elektronen ( $1, 2$ ). Der Hamiltonoperator für das Modell lautet:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{\hat{p}_A^2}{2M_A} + \frac{\hat{p}_B^2}{2M_B}}_{\hat{T}_k} - \underbrace{\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}}}_{\hat{V}_{ke}} \quad (7.1)$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{\hat{V}_{kk}}$$

Dabei ist  $\hat{T}_e$  der Operator der kinetischen Energie der Elektronen,  $\hat{T}_k$  derjenige der Kerne und die Coulombwechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchen sind mit  $\hat{V}_{ke}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  und  $\hat{V}_{kk}$  abgekürzt. Die

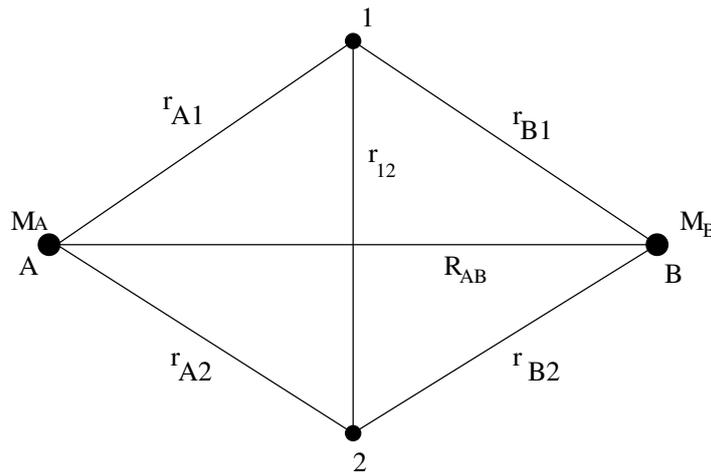


Abbildung 7.1: Zweiatomiges Molekül; Kernmassen  $M_A, M_B$  und Kernladungszahlen  $Z_A, Z_B$

entsprechende Schrödinger-Gleichung,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , kann ohne Näherungen nicht analytisch gelöst werden. Im Folgenden soll daher die übliche Näherung, die (fast) allen Berechnungen der elektronischen Struktur von Molekülen (aber auch von Festkörpern etc.) zugrunde liegt, diskutiert werden.

## 7.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Aus der Tatsache, dass die Masse der Kerne sehr viel größer als diejenige der Elektronen ist ( $m_{Proton} \sim 2000 \cdot m_e$ ), kann man folgern, dass sich Elektronen sehr viel schneller als die Kerne bewegen. Die Kerne können also als sehr langsam (im Vergleich zu den Elektronen) oder ruhend angenommen werden. Das bedeutet, dass man den Kernen aus 'Sicht der Elektronen' keinen Impuls oder eine verschwindende kinetische Energie zuordnet:

$$\langle \hat{T}_k \rangle \simeq 0$$

Ferner hängt  $\hat{V}_{kk}$  nicht von den Elektronenkoordinaten ab, ist also bezüglich der Elektronen lediglich eine Konstante und trägt zur elektronischen Energie nur einen konstanten Beitrag bei. Deshalb braucht man für die Elektronenbewegung nur den folgenden sogenannten elektronischen Hamiltonoperator zu betrachten:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} \quad (7.2)$$

Die entsprechende Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (7.3)$$

wird als **elektronische Schrödinger-Gleichung** bezeichnet. Es besteht allerdings eine parametrische

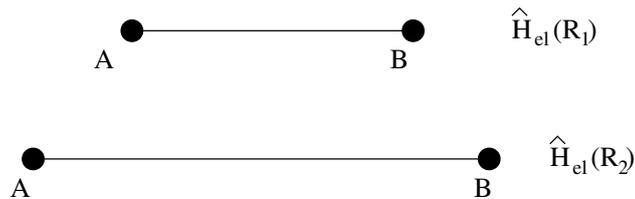


Abbildung 7.2: unterschiedliche Kernabstände korrespondieren zu verschiedenen Hamiltonoperatoren

Abhängigkeit aller in der elektronischen Schrödinger-Gleichung auftretenden Größen von den Kernpositionen. Für verschiedene Kernkonfigurationen, in diesem Fall verschiedene Abstände  $R_1$  und  $R_2$ , resultieren verschiedene Schrödinger-Gleichungen (s. Abbildung 7.2).

Allgemeiner schreibt man abkürzend  $\{R\}$  für den Satz  $\{\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{R}_C, \dots\}$  aller Kernkoordinaten eines Moleküls und genauso  $\{r\}$  für den Satz  $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots\}$  aller Elektronenkoordinaten des Moleküls. Somit hängt  $\hat{H}_{el}$  parametrisch von  $\{R\}$  ab,  $\hat{H}_{el} = \hat{H}_{el}(\{R\})$ , weil  $\hat{V}_{ke}$  von den Kernkoordinaten abhängt.

Analog hängt die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{el}$  natürlich einerseits von den Elektronenkoordinaten ab, aber andererseits auch parametrisch von  $\{R\}$ :  $\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r\}; \{R\})$ .  $\Psi_{el}$  ist also eine Funktion von  $\{r\}$  und hängt parametrisch von  $\{R\}$  ab.

Als Konsequenz ist natürlich auch  $E_{el} = E_{el}(\{R\})$ .

Für jede Kernkonfiguration  $\{R\}$  hat man also einen anderen elektronischen Hamiltonoperator und somit eine andere Wellenfunktion  $\Psi_{el}(\{r\}; \{R\})$  und eine andere elektronische Energie  $E_{el}(\{R\})$ . Das bedeutet auch, dass man für jede Konfiguration  $\{R\}$  die jeweilige elektronische Schrödinger-Gleichung erneut lösen muss.

Betrachten wir nun die Kerne: Sie sind langsam im Vergleich zu den Elektronen. Daher 'sehen' sie nur ein über die schnelle Elektronenbewegung gemitteltes Feld, das gerade durch die elektronische Energie  $E_{el}(\{R\})$  gegeben ist.

Der Hamiltonoperator für die Kernbewegung ergibt sich aus der kinetischen Energie der Kerne und einem effektiven Potential  $\hat{V}_k(\{R\})$ . Letzteres besteht aus der Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_{kk}$  und der elektronischen Energie  $E_{el}(\{R\})$  für die jeweilige Kernkonfiguration  $\{R\}$ :

$$\hat{H}_k = \hat{T}_k + \hat{V}_{kk} + E_{el}(\{R\}) = \hat{T}_k + \hat{V}_k(\{R\}) \quad (7.4)$$

Die **Schrödinger-Gleichung für die Kernkoordinaten** ist dann

$$\hat{H}_k\Psi_k(\{R\}) = E\Psi_k(\{R\}) \quad (7.5)$$

wobei die Kernwellenfunktion  $\Psi_k$  eine Funktion der Kernkoordinaten  $\{R\}$  und  $E$  die Gesamtenergie des Moleküls ist.

Die Tatsache, dass  $\Psi_k(\{R\})$  unabhängig von  $\{r\}$  ist, ist anschaulich klar, weil ja über die Elektronenbewegung schon gemittelt ist.

Die Gesamtwellenfunktion ist durch das Produkt

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \Psi_{el}(\{r\}; \{R\}) \cdot \Psi_k(\{R\}) \quad (7.6)$$

gegeben. Man hat es also hier mit einer Separation der Elektronen- und der Kernbewegung zu tun. Diese Separation gilt nur näherungsweise und wird als **Born-Oppenheimer-Näherung** bezeichnet.

Die elektronische Schrödinger-Gleichung gibt uns Auskunft über:

- die elektronische Struktur bei vorgegebener Molekülgeometrie
- die chemische Bindung

Die Schrödinger-Gleichung für die Kerne gibt uns Auskunft über:

- die Gesamtenergie des Moleküls
- die Translation des Moleküls
- Molekülschwingungen
- die Rotation des Moleküls
- Details chemischer Reaktionen wie Übergangszustände etc.

Für ein zweiatomiges Molekül hängt das (effektive) Potential nur vom Kernabstand ab und ist explizit gegeben durch:

$$\hat{V}(R) = E_{el}(R) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}.$$

In Abbildung 7.3 ist eine Potentialkurve für diesen Fall skizziert. Bei mehratomigen Molekülen ergeben sich Potentialhyperflächen, die sich nicht so einfach darstellen lassen.

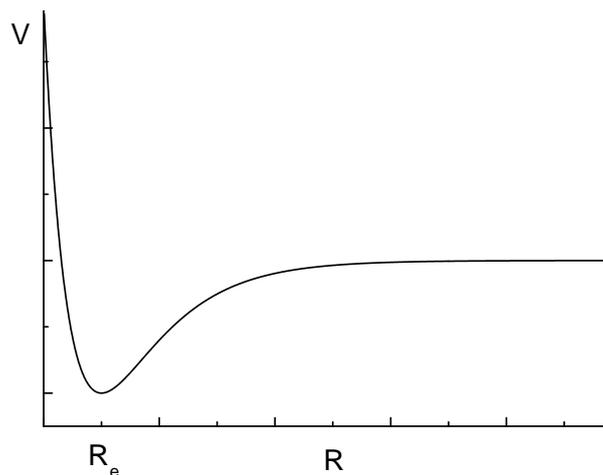


Abbildung 7.3: Potentialkurve für ein zweiatomiges Molekül in Born-Oppenheimer-Näherung

## 7.2 Das $\text{H}_2^+$ -Molekülion

Nun soll ein  $\text{H}_2^+$ -Ion betrachtet werden, s. Abbildung 7.4. Der Hamiltonoperator ist in diesem Fall gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{T}_k + \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{kk} \quad (7.7)$$

Die entsprechende Schrödinger-Gleichung ist nicht exakt lösbar. Das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion ist das einfachste

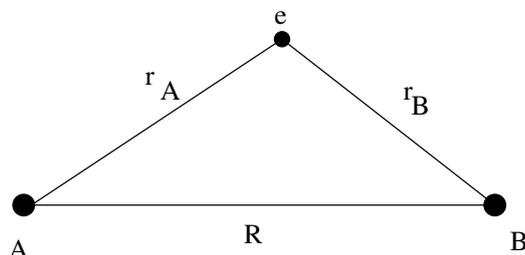


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung eines  $\text{H}_2^+$ -Moleküls

Molekül, an dem die Natur der chemischen Bindung untersucht werden kann.

Für den elektronischen Hamiltonoperator in Born-Oppenheimer-Näherung hat man

$$\hat{H}_{el} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \quad (7.8)$$

( $m$  ist die Elektronenmasse) und somit für die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (7.9)$$

wobei  $E_{el}$  und  $\Psi_{el}$  parametrisch vom Kernabstand  $R$  abhängen. Außerdem ist  $\Psi_{el}$  eine Funktion der Elektron-Kernabstände  $\vec{r}_A$  und  $\vec{r}_B$ ,  $\Psi_{el}(\vec{r}_A, \vec{r}_B; R)$ .

Die elektronische Schrödinger-Gleichung für das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion kann exakt gelöst werden. Daher hat das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion in der theoretischen Behandlung von (zweiatomigen) Molekülen eine ähnliche Bedeutung wie das H-Atom für die Beschreibung komplexer Atome.

Das Fazit hieraus müsste lauten: Die exakte Lösung für das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion hilft bei der Formulierung der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für komplexe Moleküle. Allerdings hat die exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung einige Nachteile:

- sie wird in sogenannten elliptischen Koordinaten formuliert
- sie ist äußerst unanschaulich
- sie ist nicht verallgemeinerbar (auf mehr als zweiatomige Moleküle)

Diese Eigenschaften machen es uns unmöglich, wie beim H-Atom vorzugehen, d.h. die aus der exakten Lösung gewonnenen Erkenntnisse auf andere (mehratomige) Moleküle zu übertragen. Wir werden daher nun Näherungslösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung betrachten, obwohl die exakte Lösung als Referenz durchaus wichtig ist.

Welche Eigenschaften sollte nun die Näherungslösung haben? Die Antwort ist einfach: Sie sollte zum einen anschaulich, zum anderen verallgemeinerbar sein.

Da der Hamiltonoperator keinen 'kleinen' Beitrag enthält, werden wir ein Variationsverfahren anwenden. Wir werden jetzt, wie schon in Kap.6.1 angesprochen, ein lineares Variationsverfahren nutzen. Allgemein geht man bei der Bestimmung von Molekülorbitalen von einer Linearkombination von **Atomorbitalen** (AOs) aus und variiert die Koeffizienten.

Wir wenden das lineare Variationsverfahren nun auf das  $H_2^+$ -MolekÜlion an und beschränken uns dabei auf den einfachsten möglichen Ansatz, nämlich eine Linearkombination aus lediglich 2 AOs, wie schon in Gl. (6.3).

Zunächst stellt sich die Frage, was für Funktionen  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  wir im Ansatz (6.3) benutzen wollen. Um hierfür sinnvolle Funktionen zu wählen, betrachten wir zunächst folgende Situationen:

- Das Elektron befindet sich nahe am Kern  $A$  und damit weit von Kern  $B$  entfernt:  $\left|\frac{1}{r_A}\right| \gg \left|\frac{1}{r_B}\right|$ . Eine sinnvolle Funktion wird in dieser Situation eine  $1s$ -Funktion sein, die am Kern  $A$  zentriert ist:  

$$\Psi_{1s,A} = \Psi_{1s}(\vec{r}_A)$$

- Das Elektron befindet sich nahe am Kern  $B$  und damit weit von Kern  $A$  entfernt:  $\left|\frac{1}{r_B}\right| \gg \left|\frac{1}{r_A}\right|$ . In diesem Fall ist folglich  $\Psi_{1s,B} = \Psi_{1s}(\vec{r}_B)$  eine vernünftige Wahl.

Diese Überlegungen erlauben uns, als einfachsten Ansatz für die Näherungsfunktion  $\tilde{\Psi}$  in (6.3)

$$\tilde{\Psi} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B = c_A \Psi_{1s}(A) + c_B \Psi_{1s}(B) \quad (7.10)$$

zu wählen. (Unter der Bezeichnung  $\Psi_{1s}(A)$  verstehen wir natürlich die H-Wellenfunktion  $\Psi_{1,0,0}(\vec{r}_A) = R_{1,0}(r_A)Y_{00}(\theta_A, \varphi_A)$ .) Die Koeffizienten  $c_A$  und  $c_B$  sind die linearen Variationsparameter, die wir bestimmen müssen.

Da  $\tilde{\Psi}$  eine Eielektronwellenfunktion für das betrachtete Molekül darstellt, bezeichnet man diese Funktion als **Molekülorbital** (MO).

Dieser Ansatz wird als **LCAO-Ansatz** (linear combination of atomic orbitals) bezeichnet.

Man versteht hierunter allgemein die Darstellung der MOs als Linearkombination von AOs. Das bedeutet, dass die AOs eine (unvollständige) Basis zur Darstellung der MOs bilden. Eine vollständige Basis beinhaltet alle Eigenfunktionen des Hamiltonoperators und somit unendlich viele Funktionen. In unserem Beispiel benutzen wir ja sogar nur 2 Funktionen  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$ . Man kann sich leicht vorstellen, dass man bessere Ergebnisse bekommt, wenn man die AO-Basis vergrößert, also beispielsweise  $\Psi_{2s}(\vec{r}_A)$ ,  $\Psi_{2s}(\vec{r}_B)$  oder auch  $p$ -Funktionen berücksichtigt. Das erhöht aber natürlich auch die Zahl der Variationsparameter. Für unsere Überlegungen genügen zunächst einmal zwei Funktionen. Damit führen wir nun das lineare Variationsverfahren durch, vgl. Kap.6.1.

Für die Durchführung des Verfahrens benötigen wir den Erwartungswert

$$\tilde{E}(c_A, c_B) = \frac{\langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | \hat{H} | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle}{\langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle} \quad (7.11)$$

mit  $c_A, c_B \in \mathbb{R}$ .

Wir beginnen wieder mit der Berechnung von  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 \langle \Psi_A | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \Psi_B \rangle + c_A c_B (\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | \Psi_A \rangle) \\ &= c_A^2 \cdot 1 + c_B^2 \cdot 1 + c_A c_B \cdot 2 \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle \end{aligned}$$

Also hat man:

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

(hier wurde ausgenutzt, dass  $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_B | \Psi_A \rangle$ , weil  $\Psi_A, \Psi_B$  reelle Funktionen sind.)

Während wir in Kap.6.1 angenommen hatten dass  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  orthogonal sind, haben wir hier das sogenannte **Überlappungsintegral**  $S$  eingeführt:

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \int d^3r \Psi_{1s}^*(\vec{r}_A) \Psi_{1s}(\vec{r}_B) = S \quad (7.12)$$

Wie aus Abbildung 7.5 zu ersehen ist, geht dieses für große Kernabstände gegen Null. Es gilt:

$$0 \leq S \leq 1 \quad (7.13)$$

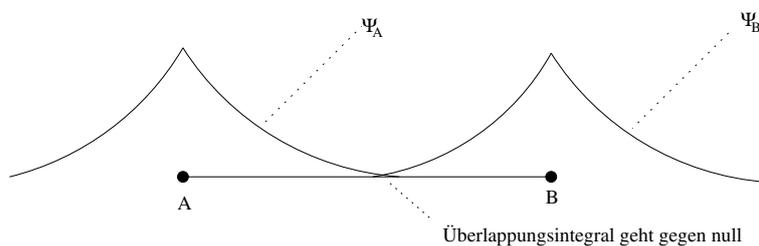


Abbildung 7.5a:  $\text{H}_2^+$ -Molekül: Skizze für  $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$  bei großem Atomabstand

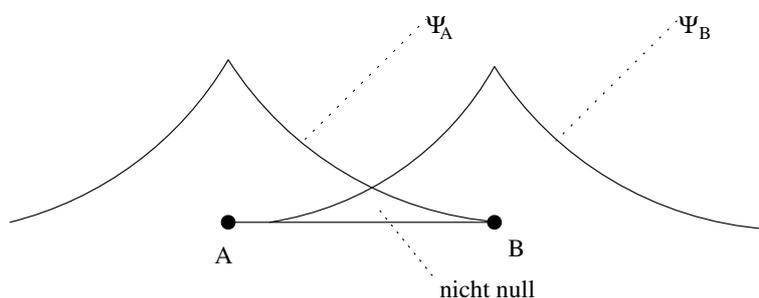


Abbildung 7.5b:  $\text{H}_2^+$ -Molekül: Skizze für  $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$  bei kleinem Atomabstand

Für  $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$  findet man:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | \hat{H} | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_B \rangle + c_A c_B \left( \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_A \rangle \right) \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet man

$$H_{AA} = \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_A \rangle = \int d\tau \Psi_A^* \hat{H} \Psi_A \quad (7.14)$$

als **Coulombintegral**.  $H_{AA}$  gibt die Energie des Elektrons im  $1s$ -Orbital am Kern  $A$  an und es gilt  $H_{AA} < 0$ . Das Coulombintegral ist also negativ und für  $H_{BB} = \langle \Psi_B | \hat{H} | \Psi_B \rangle$  ergibt sich dasselbe, da für  $\text{H}_2^+$  aufgrund der Symmetrie von  $\hat{H}$  gilt:

$$H_{AA} = H_{BB}$$

Das Wechselwirkungsintegral ist wie im vorangegangenen Kapitel durch

$$H_{AB} = H_{BA} = \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle \quad (7.15)$$

gegeben und wird als **Resonanzintegral** bezeichnet. Resonanzintegrale sind gewöhnlich negativ,  $H_{AB} < 0$ , und außerdem klein im Vergleich mit den Coulombintegralen,  $|H_{AB}| \ll |H_{AA}|$ .

(Da der Hamiltonoperator hermitesch ist und  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  reelle Funktionen sind, hat man auch hier  $H_{AB} = H_{BA}$ .)

Der Erwartungswert (7.11) ist also gegeben durch:

$$\tilde{E} = \frac{(c_A^2 + c_B^2) H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

und das Minimum wird durch partielles Differenzieren bestimmt. V\u00f6llig analog zur Vorgehensweise in Kap.6.1 findet man f\u00fcr die Ableitung nach  $c_A$ :

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A} = \frac{2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} - \tilde{E} \frac{2c_A + 2c_B S}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

Die Ableitung von  $\tilde{E}$  nach  $c_B$  geht v\u00f6llig analog und man kann sich die explizite Berechnung sparen, indem man die Symmetrie ausnutzt.

Die Forderungen  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_A} = 0$  und  $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_B} = 0$  ergeben somit das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - \tilde{E}) + c_B(H_{AB} - S\tilde{E}) &= 0 \\ c_B(H_{AA} - \tilde{E}) + c_A(H_{AB} - S\tilde{E}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.16)$$

f\u00fcr die beiden Unbekannten  $c_A$  und  $c_B$ . Die entsprechende S\u00e4kular determinante ist also gegeben durch:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \tilde{E} & H_{AB} - S\tilde{E} \\ H_{AB} - S\tilde{E} & H_{AA} - \tilde{E} \end{vmatrix}$$

Die Forderung, dass die S\u00e4kular determinante verschwindet, liefert eine quadratische Gleichung f\u00fcr  $\tilde{E}$  mit den L\u00f6sungen:

$$\tilde{E} = E_{\pm} \quad \text{mit} \quad E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad \text{und} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

Dabei gilt  $E_+ < E_-$ .

Mit diesen  $E_{\pm}$ -Werten berechnen wir  $c_A$  und  $c_B$  durch Einsetzen in das Gleichungssystem (7.16) und erhalten f\u00fcr  $E_+$ :

$$c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

und die zugeh\u00f6rige Wellenfunktion

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\Psi_A + \Psi_B) \quad (7.17)$$

F\u00fcr  $E_-$  sind die Koeffizienten:

$$c_B = -c_A = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$

und

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\Psi_A - \Psi_B) \quad (7.18)$$

Wir haben also zwei m\u00f6gliche Wellenfunktionen  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$  f\u00fcr die jeweilige L\u00f6sung der quadratischen Gleichung. Das ist nicht verwunderlich, da wir ja von zwei AOs gestartet sind, also auch erwarten, dass wir zwei MOs finden.

Der Grundzustand ist  $E_+$  und  $\Psi_+$  wird als **bindendes Orbital**  $\Psi_b$  bezeichnet,  $\Psi_-$  entsprechend als **antibindendes Orbital**  $\Psi^*$ .

Die entsprechenden Orbitale sind in den Abbildungen 7.6 und 7.7 skizziert.

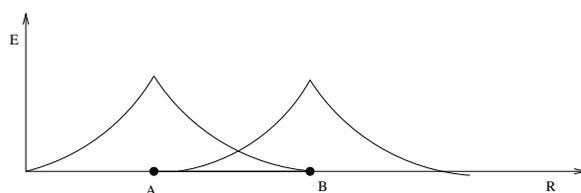


Abbildung 7.6:  $H_2^+$ -Molekül: bindendes MO

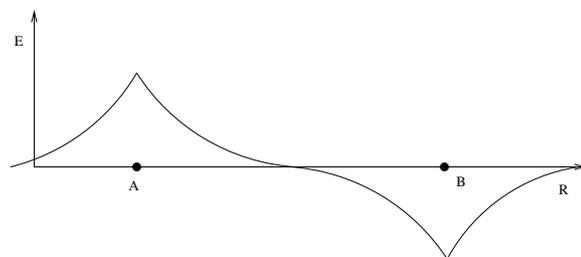


Abbildung 7.7:  $H_2^+$ -Molekül: antibindendes MO

Die Wahrscheinlichkeitsdichten ergeben sich zu:

$$|\Psi_b|^2 = \frac{1}{2 + 2S} (|\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2 + 2|\Psi_A\Psi_B|) \quad (7.19)$$

mit dem Interferenzterm  $2|\Psi_A\Psi_B|$  bzw.

$$|\Psi^*|^2 = \frac{1}{2 - 2S} (|\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2 - 2|\Psi_A\Psi_B|) \quad (7.20)$$

Diese sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9 skizziert.

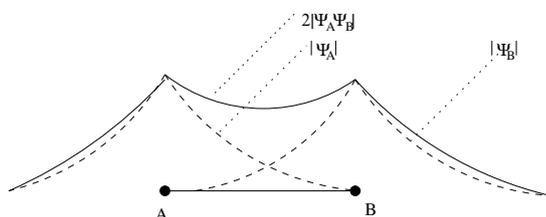


Abbildung 7.8: Interferenz beim  $H_2^+$ -Molekül:  $|\Psi_b|^2$

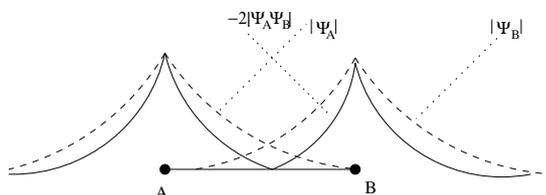
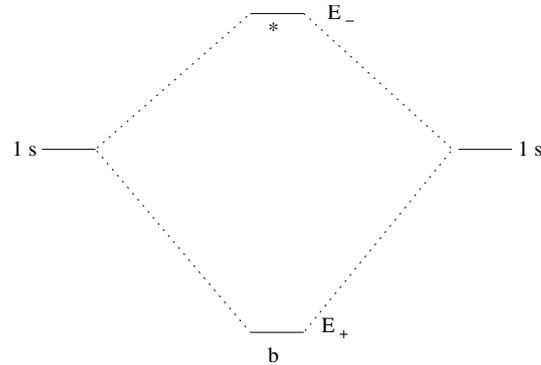


Abbildung 7.9: Interferenz beim  $H_2^+$ -Molekül:  $|\Psi^*|^2$

Betrachten wir nun noch einmal die Situation für das bindende ( $\Psi_b$ ) bzw. antibindende ( $\Psi^*$ ) Orbital, so können wir folgendes feststellen:

Beim bindenden Orbital wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron zwischen den Kernen

erh\u00f6ht (s. Abb. 7.8), beim antibindenden erniedrigt (s. Abb. 7.9). Ersteres f\u00fchrt zu einer Stabilisierung einer Bindung, letzteres zu einer Destabilisierung der Bindung. Mit den ermittelten Ergebnissen ist die Aufstellung eines MO-Schemas m\u00f6glich, welches in Abbildung 7.10 dargestellt ist.

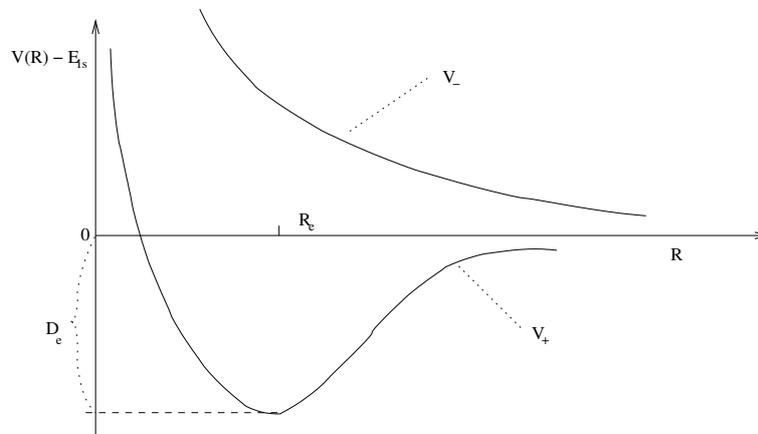
Abbildung 7.10: MO-Schema f\u00fcr das  $H_2^+$ -Molek\u00f6lion

Die Born-Oppenheimer-N\u00e4herung erlaubt uns, die elektronischen Energien  $E_{\pm}(R)$  als Funktion von  $H_{AA}(R)$ ,  $H_{AB}(R)$  und  $S(R)$  und die Wellenfunktionen  $\Psi_b$  und  $\Psi^*$  zu bestimmen.

F\u00fcr das effektive Potential, welches auf die Kerne wirkt, findet man:

$$V_{\pm}(R) = E_{\pm}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Wir haben also f\u00fcr den Grundzustand  $\Psi_b$  ein Potential  $V_+(R)$  und f\u00fcr den angeregten Zustand  $\Psi^*$  das Potential  $V_-(R)$ . Diese Potentialkurven sind schematisch in Abbildung 7.11 dargestellt. \u00dcber den obigen

Abbildung 7.11: Potentialkurven f\u00fcr das  $H_2^+$ -Molek\u00f6lion; Gleichgewichtsabstand =  $R_e$ , Dissoziationsenergie =  $D_e$ 

Ansatz bekommen wir als Ergebnis des linearen Variationsverfahrens f\u00fcr den Bindungsabstand:

$$R_e = 1,32\text{\AA}$$

und f\u00fcr die Dissoziationsenergie

$$D_e = 170 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die exakten Werte sind  $R_e = 1,06\text{\AA}$  und  $D_e = 270 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Man kann die Näherung recht einfach verbessern, indem man mehr AOs in den LCAO-Ansatz einbezieht. Dann wird die Dimension des linearen Gleichungssystems (7.16) entsprechend zunehmen und man muß numerische Verfahren zur Lösung anwenden. Allerdings finden wir schon mit unserem naiven Ansatz qualitativ vernünftige Ergebnisse.

### 7.3 Das H<sub>2</sub>-Molekül

Betrachten wir nun ein Molekül mit zwei Kernen und zwei Elektronen wie das H<sub>2</sub>-Molekül. Der elektronische Hamiltonoperator in Born-Oppenheimer-Näherung lautet:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} \quad (7.21)$$

In diesem Fall kann die elektronische Schrödinger-Gleichung nicht mehr analytisch gelöst werden. Der Grund dafür ist - wie bei Atomen - die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{V}_{ee}$ . Man ist also auf Näherungsverfahren angewiesen.

Die beiden wichtigsten Verfahren sind die Molekülorbital (MO)-Methode und die Valenzelektronen-Methode, wobei wir uns nur mit der MO-Methode beschäftigen werden.

#### Die MO-Methode

Die dieser Methode zugrunde liegende Idee kann man folgendermaßen charakterisieren.

Bei der Beschreibung komplexer Atome geht man von Atomorbitalen, also den Einelektronenwellenfunktionen für H-ähnliche Ionen, aus und bildet daraus Slaterdeterminanten für Mehrelektronen-Atome. Das ist natürlich nur in der Zentralfeldnäherung eine gute Näherung.

Will man Moleküle beschreiben, geht man zunächst ganz ähnlich vor:

Man benutzt die MOs von H<sub>2</sub><sup>+</sup> als Ausgangspunkt, um daraus die entsprechenden Slaterdeterminanten für Mehrelektronen-Moleküle zu bilden.

In Analogie zu den Konfigurationen von Atomen definiert man dann die Konfigurationen von Molekülen.

#### Nomenklatur für MOs

Bei AOs schreibt man für die Wellenfunktion  $\Psi_{n,l,m}(\vec{r}, m_s)$  und benutzt zur Charakterisierung der Konfigurationen die Quantenzahlen  $n, l, m$ . Das ist sinnvoll, weil  $l$  und  $m$  in der Zentralfeldnäherung gute Quantenzahlen sind.

Für MOs ist die Bezeichnung über die Drehimpulsquantenzahl im allgemeinen wenig hilfreich, weil diese keine guten Quantenzahlen sind. Daher klassifiziert man MOs normalerweise nach ihrer Symmetrie.

Für homonukleare zweiatomige Moleküle  $X_2$  sind die bindenden und antibindenden Zustände rotations-symmetrisch bezüglich der Kernverbindungsachse, vgl. Abb 7.15 weiter unten.

Man bezeichnet solche Zustände mit  $\sigma$ . Daneben haben  $X_2$ -Moleküle ein Inversionszentrum. Unter Inversion versteht man die Umkehrung aller Koordinaten.

Für  $\Psi_b$  gilt  $\Psi_b \rightarrow \Psi_b$ , die Funktion ist also gerade bezüglich der Inversion, während  $\Psi^*$  das Vorzeichen wechselt,  $\Psi^* \rightarrow -\Psi^*$ , also ungerade ist. Man bezeichnet das Verhalten bezüglich der Inversion mit den Indizes 'g' oder 'u'.

Man schreibt für die Zustände

$$\begin{aligned} \Psi_b &: 1\sigma_g \quad \text{oder} \quad \Psi_{1\sigma_g} \\ \Psi^* &: 1\sigma_u^* \quad \text{oder} \quad \Psi_{1\sigma_u}^* \end{aligned}$$

Dabei deutet die Zahl '1' einfach an, dass es sich um die niedrigsten MOs handelt. (Manchmal findet man auch die Bezeichnungen  $1s\sigma_g$  und  $1s\sigma_u^*$ , die anzeigen soll, aus welchen AOs das entsprechende MO

(hauptsächlich) resultiert.)

Damit können wir ein MO-Schema für  $H_2^+$  aufstellen, s. Abb. 7.12.

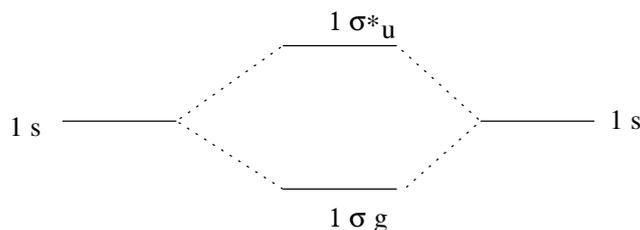


Abbildung 7.12: MO-Schema für das  $H_2^+$ -Molekülion in Standardnotation

### $H_2$ -Konfiguration:

Hier wird das  $1\sigma_g$ -Orbital nach dem Pauli-Prinzip doppelt besetzt. Der Zustand wird also durch die Slaterdeterminante:

$$\Psi_{as}(1, 2) = ||\Psi_{1\sigma_g}(1)\alpha_1\Psi_{1\sigma_g}(2)\beta_2|| = \Psi_{1\sigma_g}(1)\Psi_{1\sigma_g}(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

beschrieben. Wir erhalten mit diesem Ansatz folgende Ergebnisse für  $H_2$ :

$$R_e = 0,74\text{\AA} \quad \text{und} \quad D_e = 350\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Diese Werte sind mit den 'exakten' Ergebnissen  $R_e = 0,742\text{\AA}$  und  $D_e = 432\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  zu vergleichen. Die Abweichungen sind (wie beim  $H_2^+$ -Molekülion) auf den recht einfachen Ansatz zweier  $1s$ -Zustände zurückzuführen. Ein Ansatz mit mehr Basisfunktionen würde genauere Werte liefern.

## 7.4 Konfigurationen zweiatomiger Moleküle

Wie bei Atomen versteht man unter der Konfiguration die Besetzungen der Einteilchenniveaus, also hier der MOs.

Dabei stellt sich zunächst die Frage, wie man die MOs sinnvoll aus Linearkombinationen von AOs konstruiert. Für ein qualitatives Bild genügt es, folgende Betrachtungen anzustellen. Bisher haben wir die

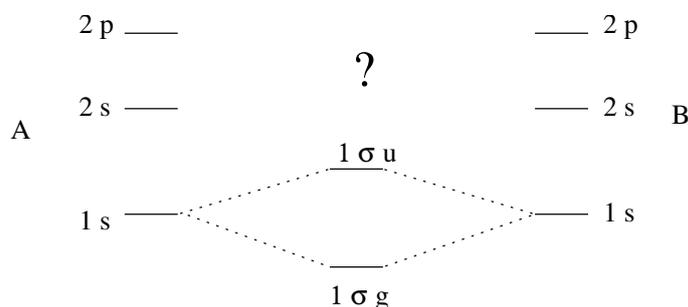


Abbildung 7.13: Linearkombination der AOs von  $A$  und  $B$  zu MOs

$1s$ -Orbitale an den beiden Kernen benutzt, um daraus die MOs  $\sigma_g$  und  $\sigma_u$  zu bilden. Wie in Abbildung 7.13 angedeutet, stellt sich aber dann allgemein die Frage, wie wichtig der Beitrag unterschiedlicher AOs

zu bestimmten MOs ist.

Dazu betrachten wir einige Beispiele:

Wir untersuchen zunächst eine Linearkombination aus einem an Kern  $A$  zentrierten  $1s$ -Orbital und einem an Kern  $B$  zentrierten  $2p_x$ -Orbital (oder  $2p_y$ ). Dabei wird die Kernverbindungsachse als  $z$ -Achse angenommen.

Wir wählen also:

$$\Psi_A = \Psi_{1s}(A) \quad \text{und} \quad \Psi_B = \Psi_{2p_x}(B)$$

im LCAO-Ansatz  $\Psi = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$ . Zur Bestimmung der Koeffizienten gehen wir genauso vor wie im Kapitel 7.2 für das  $H_2^+$ -Molekülion. Wir bilden die Säkular determinante:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \tilde{E} & H_{AB} - S\tilde{E} \\ H_{AB} - S\tilde{E} & H_{BB} - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0$$

und untersuchen zunächst das Überlappungsintegral. Wie in Abbildung 7.14 zu erkennen ist, führt die

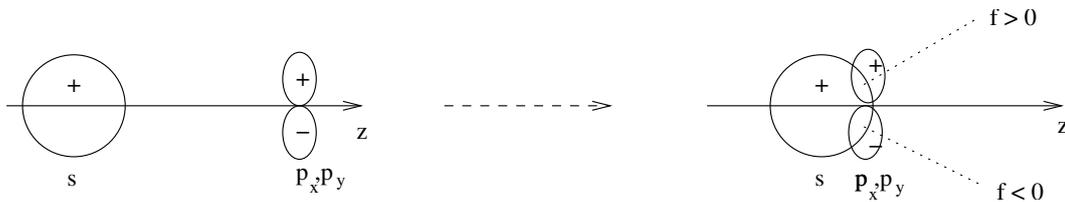


Abbildung 7.14: AB-Molekül: Überlappung eines  $s$ - und eines  $p_x / p_y$ - Orbitals ( $f = \Psi_A\Psi_B$ )

Überlappung der beiden Orbitale zu einem Bereich, in welchem  $\Psi_A\Psi_B > 0$  gilt und einem gleich großen Bereich, in dem  $\Psi_A\Psi_B < 0$  gilt. Da nun aber die Verteilung symmetrisch bezüglich der  $z$ -Achse ist, gilt:

$$S_{AB} = 0$$

Solche Symmetrieüberlegungen genügen oft, um das qualitative Verhalten zu erkennen.

Damit vereinfacht sich die Säkular determinante zu:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \tilde{E} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0$$

Das liefert eine quadratische Gleichung für die Energie  $\tilde{E}$  mit dem Resultat (vgl. Kap.7.1)

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2}$$

Wir betrachten nun 2 Fälle, die häufig auftreten.

- Zum einen nehmen wir an, dass

$$H_{AB} \approx 0$$

Diese Annahme ist nicht unrealistisch, weil das Resonanzintegral  $H_{AB}$  oft in der gleichen Größenordnung wie das Überlappungsintegral  $S_{AB}$  ist. Für  $S_{AB} = 0$  ist es also oft so, dass auch  $H_{AB}$  sehr klein ist. Das hat seine Ursache in der Tatsache, dass der Hamiltonoperator die Symmetrie der Funktion, auf die wirkt, nicht ändert.

In diesem Fall hat man

$$E_+ \simeq H_{AA} \quad \text{und} \quad E_- \simeq H_{BB}$$

Für die Koeffizienten in der Linearkombination  $\Psi = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$  findet man damit für  $E_+ \simeq H_{AA}$ :  $c_A \simeq 1$ ,  $c_B \simeq 0$  und für  $E_- \simeq H_{BB}$ :  $c_A \simeq 0$ ,  $c_B \simeq 1$ .

Das bedeutet, dass  $\Psi^+ \simeq \Psi_A$  und  $\Psi^- \simeq \Psi_B$  sind, die Funktionen also nur einzeln vorkommen. Anders ausgedrückt:  $\Psi_{1s}$  und  $\Psi_{2p_x}$  (oder  $\Psi_{2p_y}$ ) treten in der Linearkombination nicht zusammen auf, werden also nicht 'gemischt'.

- Der andere interessante Fall ist charakterisiert durch

$$|H_{AA} - H_{BB}| \gg H_{AB}$$

Die Coulombenergien unterscheiden sich also deutlich. In unserem Beispiel bedeutet das, dass die Coulombenergie eines Elektrons im  $1s$ -Orbital am Kern  $A$  sehr viel niedriger ist als diejenige im  $2p$ -Orbital am Kern  $B$ ,  $H_{AA} \ll H_{BB}$ .

In diesem Fall kann man die Wurzel in dem Ausdruck für die Energien entwickeln ( $\sqrt{1+x} \simeq 1 + x/2$ ) und findet:

$$E_+ \simeq H_{AA} - \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} \quad \rightarrow \quad \Psi^+ \simeq \Psi_A$$

$$E_- \simeq H_{BB} + \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} \quad \rightarrow \quad \Psi^- \simeq \Psi_B.$$

Diese Situation ist also analog zum Fall  $H_{AB} \simeq 0$ . Die Energien ändern sich nur wenig und Linearkombinationen aus  $1s$  und  $2p_x(2p_y)$  werden kaum zu den MOs beitragen.

Wir verallgemeinern diese Resultate nun zu folgendem

### Fazit

Den größten Beitrag im LCAO-Ansatz liefern solche AOs,

- die dieselbe Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse aufweisen ( $S_{AB} \neq 0, H_{AB} \neq 0$ )  
**und**
- deren Energiedifferenz klein ist.

Für die Erstellung eines qualitativen MO-Schemas genügt es, nur solche Linearkombinationen zu berücksichtigen. In den Abbildungen 7.15a bis 7.15c sind hierzu einige Beispiele skizziert. Auf diese Art

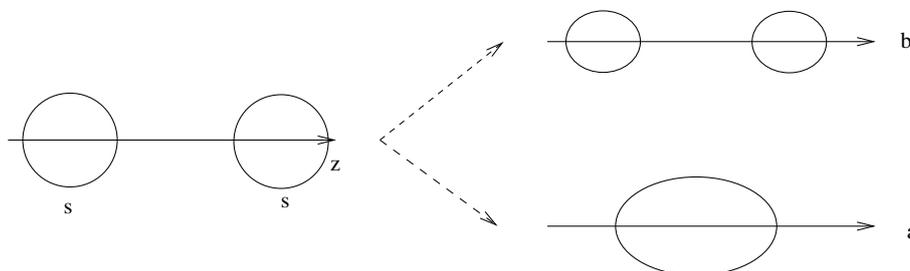


Abbildung 7.15a: Linearkombination zweier  $s$ -AOs zu einem  $\sigma_g = a$  und einem  $\sigma_u^* = b$

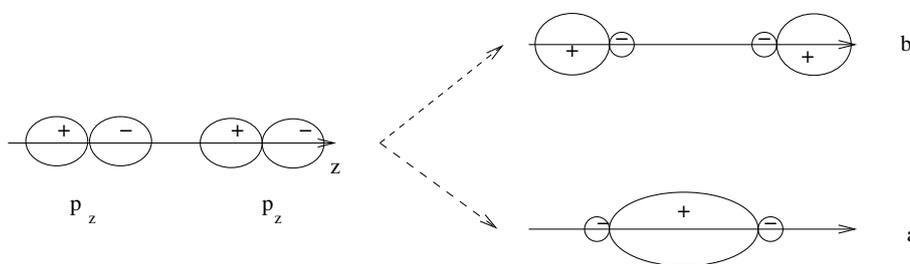


Abbildung 7.15b: Linearkombination zweier  $p_z$ -AOs zu einem  $\sigma_g = p_z(A) - p_z(B) = b$  und einem  $\sigma_u^* = p_z(A) + p_z(B) = a$

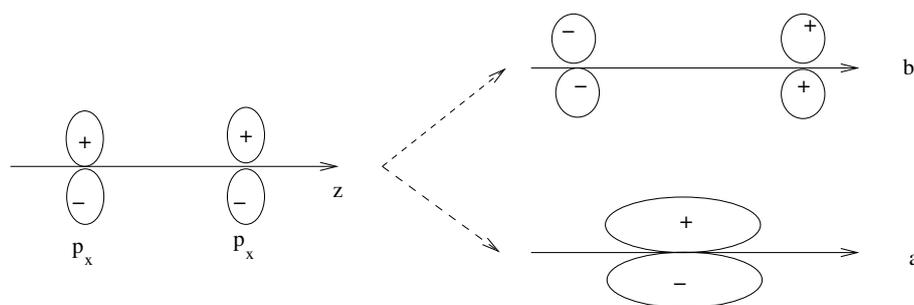


Abbildung 7.15c: Linearkombination zweier  $p_x$ -AOs zu einem  $\pi_u = p_x(A) + p_x(B) = a$  und einem  $\pi_g^* = p_x(A) - p_x(B) = b$ ;  $z$ -Achse als Knotenebene

erhält man das in Abbildung 7.16 dargestellte MO-Schema. Dabei werden die MOs nach steigenden Energien durchnummeriert. Bei der Untersuchung der Energieniveaus der entstehenden MOs wird deutlich, dass bei den aus zwei  $2p$ -Orbitalen entstehenden MOs die Energiedifferenzen so gering werden, dass es nicht möglich ist zu sagen, ob das  $\sigma_g$  sich ober- oder unterhalb des  $\pi_u$  befindet. Um die energetische Reihenfolge wirklich zu bestimmen, muss man natürlich die elektronische Schrödinger-Gleichung lösen. Die Situation ist also ähnlich wie bei den Konfigurationen komplexer Atome.

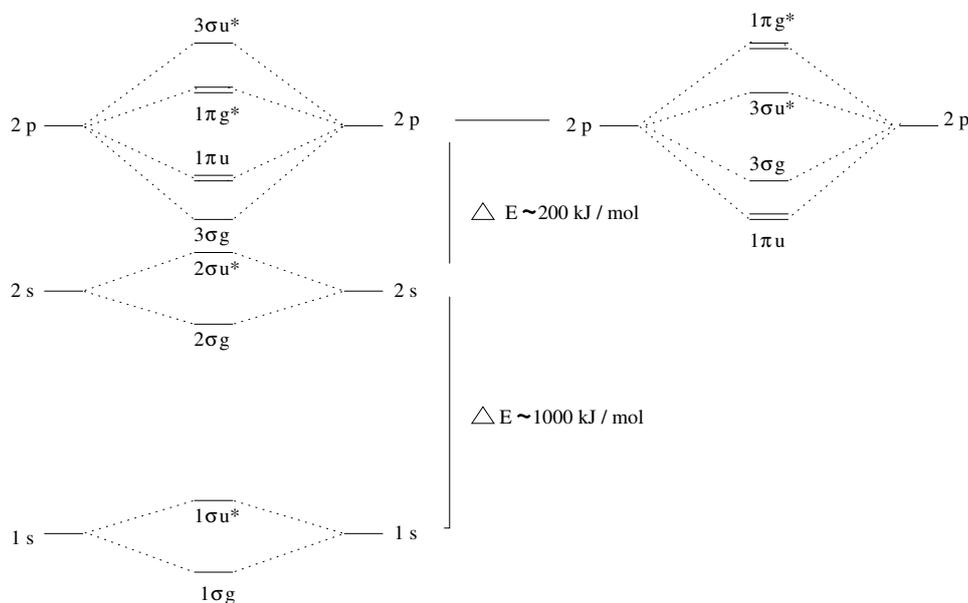


Abbildung 7.16: MO-Schema für  $X_2$ -Moleküle. Für die Anordnung  $\sigma_g$ ,  $\pi_u$  gibt es zwei Möglichkeiten

Damit können wir nun die Konfigurationen homonuklearer zweiatomiger Moleküle angeben:

Molekül	Konfiguration	Bindungsordnung
$H_2^+$	$(1\sigma_g)$	$\frac{1}{2}$
$H_2$	$(1\sigma_g)^2$	1
$He_2^+$	$(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^*)$	$\frac{1}{2}$
$He_2$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2$	0
$Li_2$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2$	1
$Be_2$	$\dots(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2$	0
$N_2$	$\dots(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	3
$O_2$	$\dots(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2$	2

Wir haben dabei noch die sogenannte Bindungsordnung angegeben, die hilfreich bei der Angabe der Strukturformeln ist und als

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{(\text{Zahl der bindenden Elektronen} - \text{Zahl der antibindenden Elektronen})}{2}$$

definiert ist.

Man sieht den Wechsel in der energetischen Reihenfolge der  $3\sigma_g$ - und  $1\pi_u$ - Orbitale bei  $N_2$  und  $O_2$ . Das in Abbildung 7.16 links dargestellte MO-Schema trifft also für  $O_2$  zu, das rechte für  $N_2$ .

### Heteronukleare zweiatomige Moleküle

Hier handelt es sich bei den Kernen A und B um verschiedene Atomkerne. Im allgemeinen gilt, dass die AOs des elektronegativeren Atoms energetisch tiefer liegen als diejenigen des anderen Kerns. Wie bei  $X_2$ -Molekülen konstruiert man  $\sigma$ - und  $\pi$ -MOs, wobei  $\sigma$  und  $\pi$  wieder die Symmetrie bzgl. der Kernverbindungsachse andeuten. Dabei ist allerdings zu beachten, dass jetzt kein Inversionszentrum mehr vorliegt, weshalb es keine Bezeichnungen 'g' und 'u' gibt. Man nummeriert die MOs einfach gemäß ihrer energetischen Reihenfolge, s. Abb. 7.17. Die Koeffizienten der AOs in den qualitativ konstruierten

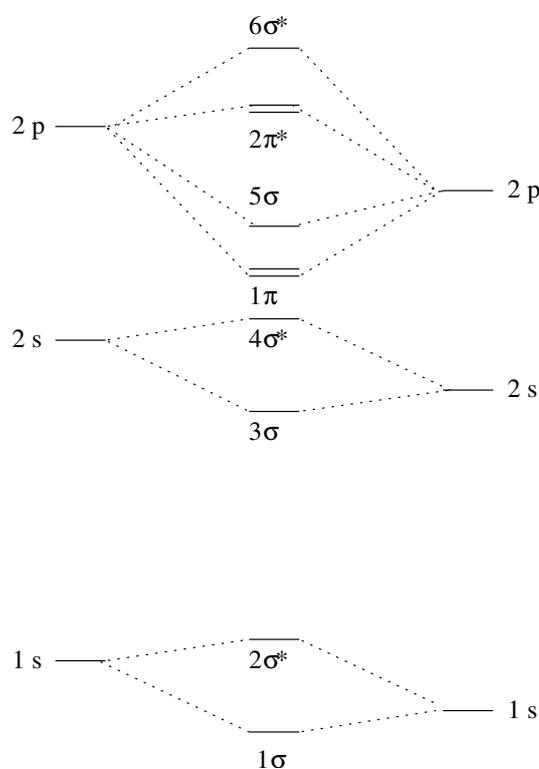


Abbildung 7.17: Linearkombinationen der AOs zu MOs für ein heteronukleares zweiatomiges Molekül

MOs sind natürlich unterschiedlich groß. Dabei besitzen bindende MOs mehr den Charakter der AOs des elektronegativeren Atoms.

Auch die Angabe der Konfigurationen erfolgt genauso wie bei den homonuklearen zweiatomigen Molekülen (oder auch den Atomen).

Als Beispiele seien folgende Konfigurationen angegeben:

Molekül	Konfiguration	Bindungsordnung
<i>CO</i>	$(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$	3
<i>NO</i>	... $(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi^*)$	$\frac{5}{2}$

## 7.5 Terme zweiatomiger Moleküle

Bei der Behandlung komplexer Atome haben wir gesehen, dass die Konfigurationen nur im Rahmen der Zentralfeldnäherung eine Charakterisierung der Zustände erlauben. Berücksichtigt man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so zeigt sich, dass die Drehimpulsquantenzahlen der einzelnen Elektronen ( $l_k, m_k$ ) keine guten Quantenzahlen sind. Das war ja der Grund für die Einführung des Gesamtdrehimpulses und der LS-Kopplung. Ähnlich wie bei Atomen kann man auch für Moleküle die Zustände charakterisieren, also die sogenannten Terme bestimmen. Es gibt allerdings einige wichtige Unterschiede, obwohl die grundsätzliche Vorgehensweise sehr ähnlich ist.

Dazu geht man nach dem mittlerweile bekannten Schema vor:

Man sucht alle Observablen, die mit dem Hamiltonoperator und paarweise untereinander kommutieren. Wir wissen, dass wir dann den maximal möglichen Satz an guten Quantenzahlen haben und die Zustände danach charakterisieren können.

Bevor wir die Bestimmung der Terme durchführen, betrachten wir zunächst noch einmal die Konfigurationen etwas genauer. Wenn wir die Kernverbindungsachse als  $z$ -Achse wählen (was immer möglich ist), so finden wir, dass die  $z$ -Komponente des Bahndrehimpulses eines beliebigen Elektrons ' $k$ ',  $\hat{L}_{z,k}$ , nur dann mit dem elektronischen Hamiltonoperator kommutiert, wenn wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen. In diesem Fall ist aber auch  $\hat{H}_{el} = \sum_k \hat{H}_{el,k}$  eine Summe unabhängiger Einzelteilchenoperatoren, bestehend aus den Anteilen der kinetischen Energie der Elektronen,  $\hat{T}_k$ , und den Kern-Elektron Anziehungen,  $\hat{V}_{ke}$ . Also ist in dieser Näherung die Wellenfunktion ein Produkt aus Einzelteilchenfunktionen (MOs), aus denen dann eine Slaterdeterminante zu bilden ist. Die Situation entspricht also im Wesentlichen derjenigen der Zentralfeldnäherung bei Atomen.

Die Tatsache, dass

$$[\hat{H}_{el}, \hat{L}_{z,k}] = 0 \quad \forall k \quad \text{für} \quad \hat{V}_{ee} = 0$$

bedeutet natürlich, dass in dieser Näherung die  $m_k$  gute Quantenzahlen sind.

Da  $\hat{L}_{z,k}$  ein Drehimpulsoperator ist, kann  $m_k$  Werte  $m_k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  annehmen. Ein wichtiger Unterschied zu Atomen besteht hier allerdings in der Tatsache, dass  $\hat{L}_k^2$  nicht mit  $\hat{H}_{el}$  kommutiert, also  $l_k$  keine gute Quantenzahl ist.

Daher gibt es keine Einschränkung für die Werte  $m_k$ . Die Situation ist also direkt vergleichbar mit dem früher betrachteten Beispiel der Rotation in zwei Dimensionen (Kap. 3.3.2). Die Konfiguration ermittelt man genau wie bei Atomen durch 'Auffüllen' der Niveaus gemäß dem Pauli-Prinzip.

**Nomenklatur:** Im Zusammenhang mit zweiatomigen Molekülen bezeichnet man die Eigenwerte von  $\hat{L}_{z,k}$  mit  $\lambda_k$  (statt  $m_k$ ), d.h.

$$\lambda_k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Ferner bezeichnet man die Werte mit griechischen Buchstaben

$$\begin{aligned} \lambda_k = \quad 0 &: \sigma \\ \pm 1 &: \pi \\ \pm 2 &: \delta \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Wir sehen, dass diese Bezeichnung gerade dieselbe ist, wie wir oben bezüglich der Symmetrie hatten. Ein wesentlicher Aspekt ist hierbei, dass wir für die Bestimmung der MOs und der Konfigurationen die AOs gar nicht benötigen, obwohl man in der Praxis meistens einen LCAO-Ansatz zur Bestimmung der MOs wählt.

Die relevante Tatsache ist aber, dass die  $\lambda_k$  gute Quantenzahlen sind, solange man  $\hat{V}_{ee}$  vernachlässigt. Man sieht weiter, dass  $\sigma$ -Orbitale nicht entartet sind und alle anderen ( $\pi, \delta, \dots$ ) genau zweifach entartet sind. Auch das ist natürlich völlig anders als bei Atomen.

Die Konfigurationen sind oftmals nicht eindeutig und außerdem basiert ihre Konstruktion auf der Vernachlässigung von  $\hat{V}_{ee}$ .

Wenn man  $\hat{V}_{ee}$  berücksichtigt, so kommutieren die  $\hat{L}_{z,k}$  **nicht** mit  $\hat{H}_{el}$ , aber man hat (in Analogie zur Situation bei der Beschreibung der Atomzustände)

$$[\hat{H}_{el}, \hat{L}_z] = 0$$

für die  $z$ -Komponente des Gesamtdrehimpulses  $\hat{L}_z = \sum_k \hat{L}_{z,k}$ .

Folglich ist lediglich  $M = \sum_k m_k$  eine gute Quantenzahl. Man bezeichnet das in diesem Zusammenhang allerdings nicht mit  $M$ , sondern nennt es  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots \quad (7.22)$$

Wie bei Atomen führt man ein Termsymbol ein:

$$\boxed{2S+1\Lambda} \quad (7.23)$$

mit den Bezeichnungen:

$\Lambda$	Symbol
0	$\Sigma$
1	$\Pi$
2	$\Delta$
$\vdots$	$\vdots$

Wir illustrieren das Gesagte an einigen Beispielen:

**H<sub>2</sub>-Molekül** Hier liegt die Konfiguration  $(1\sigma_g)^2$  vor. Das bedeutet:  $m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ , da sonst das Pauli-Prinzip verletzt wäre. Daraus folgt  $M_S = 0, S = 0$  und somit  $2S + 1 = 1$ .

Da die Bezeichnung  $\sigma$  angibt, dass  $\lambda = 0$  ist, haben wir  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$  und somit nach Gleichung (7.22)  $\Lambda = 0$ . Es liegt also ein

$${}^1\Sigma\text{-Zustand}$$

vor.

**N<sub>2</sub>-Molekül** aus der Konfiguration:  $\dots(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(3\sigma)^2$ . Hierbei ist (wie bei Atomen) nur  $(3\sigma)^2$  relevant, was

$${}^1\Sigma$$

liefert

**O<sub>2</sub>-Molekül** liefert  $\dots(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2$ . Also ist  $(1\pi_g^*)^2$  relevant. Das bedeutet, dass wir mehrere Möglichkeiten haben, da nun 2 MOs vorliegen ( $\pi : \lambda = \pm 1$ )

- Für  $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$  muss nach dem Pauli-Prinzip  $m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$  gelten, also  $S = 0$ . Außerdem ist dann  $\Lambda = 2$

$$\rightarrow {}^1\Delta.$$

- Für  $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1$ , also  $\Lambda = 0(\Sigma)$  gibt es zwei Möglichkeiten für  $m_{s_k}$ :

Für  $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})$  ist  $S = 1$  und für  $m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$  ist  $S = 0$ .

$$\rightarrow {}^1\Sigma \text{ und } {}^3\Sigma.$$

Es ist bekannt, dass  ${}^3\Sigma$  der Grundzustand des O<sub>2</sub>-Moleküls ist (das würde man auch erwarten, wenn man die Hund'sche Regel auf Moleküle überträgt).

**CO-Molekül:**  $(1\pi)^4(5\sigma)^2 \rightarrow {}^1\Sigma$

**NO-Molekül:**  $\dots(2\pi^*)^1 \rightarrow {}^2\Pi$

Auf diese Art lassen sich die Terme beliebiger zweiatomiger Moleküle bestimmen. Man sieht, dass aufgrund der Tatsache, dass der maximale Entartungsgrad 2 ist, viel weniger Terme auftreten als bei Atomen.

## 7.6 Mehratomige Moleküle

Es ist leicht einzusehen, dass die Situation bei mehratomigen Molekülen sehr viel komplexer ist. Insbesondere gestaltet sich die Bestimmung der Terme oft als schwierig, was man sich vorstellen kann, da man hier normalerweise keine Vorzugsachse mehr hat, die es erlaubt, gute Quantenzahlen unter Berücksichtigung von  $\hat{V}_{ee}$  zu finden. Man klassifiziert die MOs daher üblicherweise nach ihrer Symmetrie und bestimmt häufig lediglich die Konfiguration. Für den Grundzustand neutraler Moleküle findet man normalerweise einen Singulettzustand ( $S = 0$ ) und eine total symmetrische Wellenfunktion.

Auch bei der Bestimmung der MOs im Rahmen eines LCAO-Ansatzes geht man etwas anders vor als bei zweiatomigen Molekülen. Man kombiniert häufig schon die an einem Atom zentrierten  $s$ - und  $p$ -AOs in einer symmetrieadaptierten Weise, was als Hybridisierung bekannt ist.

An dieser Stelle ist noch eine Anmerkung bezüglich der Bezeichnungen angebracht. Namen wie  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen bezeichnen nicht die vollständige Symmetrie der entsprechenden MOs, sondern geben lediglich die Symmetrie bezüglich der betrachteten Kernverbindungsachse an.

Um die MOs nach der Molekülsymmetrie zu klassifizieren, benötigt man die 'Theorie der Symmetrie', das ist Gegenstand der **Gruppentheorie**.

Abschließend soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Konstruktion der MOs über den LCAO-Ansatz auf dem hier betrachteten Niveau lediglich ein qualitatives Bild der elektronischen Struktur von Molekülen vermitteln kann. Will man genaue Resultate erhalten, so muss man die elektronische Schrödinger-Gleichung lösen. Die Entwicklung von sinnvollen und möglichst genauen Näherungsverfahren hierfür ist Gegenstand der Theoretischen Chemie-Vorlesungen.

## 7.7 Molekül-Schwingungsspektren und -Rotationen

Wir haben bisher die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung betrachtet und gehen nun davon aus, dass wir die elektronische Energie  $E_{el}(\{R\})$  kennen. Damit können wir also die Potentialhyperfläche für die Kernbewegung des Moleküls angeben. Es ergibt sich also die Schrödinger-Gleichung für die Kerne mit dem Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_k = \hat{T}_k + \hat{V}_{kk} + \hat{E}_{el}(\{R\}) = \hat{T}_k + \hat{V}_{eff}(\{R\})$$

Wir gehen nun folgendermaßen vor. Ein  $N$ -atomiges Molekül hat insgesamt  $3N$  relevante Koordinaten (die drei Raumkoordinaten jedes Kernes), die auch als **Freiheitsgrade** bezeichnet werden. Davon korrespondieren drei Freiheitsgrade zur Translation des gesamten Moleküls, drei (für lineare Moleküle zwei) korrespondieren zu Rotationen um die verschiedenen Molekülachsen und die übrigen ( $3N - 6$ ) bzw. ( $3N - 5$ ) Freiheitsgrade beschreiben die Relativbewegungen der Kerne, also die Schwingungen.

In diesem Kapitel werden wir uns auf die Behandlung zweiatomiger Moleküle beschränken, um die Vorgehensweise der Behandlung der Kernbewegung aufzuzeigen. Für mehratomige Moleküle geht man im Prinzip sehr ähnlich vor, lediglich die konkrete Durchführung der Berechnungen wird aufwendiger.

Für ein zweiatomiges Molekül korrespondieren von den sechs Freiheitsgraden drei zur Translationsbewegung und zwei zur Rotation des gesamten Moleküls. Es resultiert also ein Schwingungsfreiheitsgrad, bei dem die beiden Kerne gegeneinander schwingen.

Den Hamiltonoperator schreiben wir als (vgl. Abb.(7.18)):

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B + V\left(\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|\right) \quad (7.24)$$

Dabei ist

$$\Delta_A = \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_A^2}$$

und  $\Delta_B$  ist analog definiert. Die Koordinaten von Kern A sind also  $X_A, Y_A$  und  $Z_A$ . Um die entsprechende Schrödinger-Gleichung zu lösen, führen wir eine Separation der Variablen durch. Wir führen hierzu sogenannte Massenmittelpunktskoordinaten  $\vec{R}_{cm}$  (*cm* für center of mass; s. Abb.7.18) und Relativkoordinaten  $\vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$  ein. Das Potential hängt nun nur von der Relativkoordinate ab, die durch

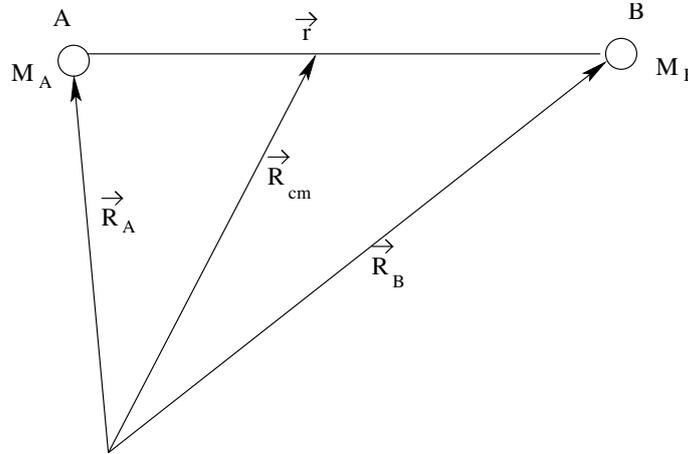


Abbildung 7.18: Skizze zur Veranschaulichung der Massenmittelpunkts- und der Relativkoordinaten

$$\vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B, \quad \text{also} \quad x = X_A - X_B, \quad y = Y_A - Y_B, \quad z = Z_A - Z_B$$

definiert ist. Die Massenmittelpunktskoordinate ist gegeben durch:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{M_A}{M} \vec{R}_A + \frac{M_B}{M} \vec{R}_B \quad (7.25)$$

mit  $M = M_A + M_B$ , also z.B.

$$X_{cm} = \frac{M_A}{M} X_A + \frac{M_B}{M} X_B$$

Wir benötigen nun die Ableitungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X_A} &= \frac{\partial X_{cm}}{\partial X_A} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} + \frac{\partial x}{\partial X_A} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{M_A}{M} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial X_B} &= \frac{\partial X_{cm}}{\partial X_B} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} + \frac{\partial x}{\partial X_B} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{M_B}{M} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

und die zweiten Ableitungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + \frac{1}{M_B} \frac{\partial^2}{\partial X_B^2} &= \frac{1}{M_A} \left( \frac{M_A}{M} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{M_B} \left( \frac{M_B}{M} \frac{\partial}{\partial X_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \\ &= \left( \frac{M_A}{M^2} + \frac{M_B}{M^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial X_{cm}^2} + \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X_{cm}^2} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{aligned}$$

mit der **reduzierten Masse**

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M}$$

Der Operator der kinetischen Energie hat somit (nach denselben Betrachtungen für die  $x$ - und  $y$ -Komponenten) folgende Form:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{cm} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r$$

## 7 Moleküle, chemische Bindungen

mit  $\Delta_{cm} = \frac{\partial^2}{\partial X_{cm}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{cm}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{cm}^2}$  und  $\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ . Für den Hamiltonoperator haben wir also:

$$\hat{H} = \hat{T}_{cm} + \hat{T}_{rel} + \hat{V}(|\vec{r}|) \quad (7.26)$$

Der Hamiltonoperator ist somit separabel und dementsprechend hat man für Wellenfunktion das Produkt:

$$\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Psi_{cm}(\vec{R}_{cm}) \cdot \Psi(\vec{r}) \quad (7.27)$$

Betrachten wir nun die einzelnen Terme getrennt. Für den Massenmittelpunkts-Term gilt:

$$\hat{T}_{cm}\Psi_{cm} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{cm}\Psi_{cm} = E\Psi_{cm}$$

Die Wellenfunktion ergibt sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen:

$$\Psi_{cm} = N e^{i\vec{k}\vec{R}_{cm}} = N e^{ik_x X_{cm}} \cdot e^{ik_y Y_{cm}} \cdot e^{ik_z Z_{cm}} \quad (7.28)$$

Die Massenmittelpunktsbewegung ist also einfach die (potentialfreie) Translations-Bewegung des gesamten Moleküls. Für die Relativbewegung der Kerne ist der relevante Teil des Hamiltonoperators:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + V(r) \quad (7.29)$$

Dieser Operator hat genau dieselbe Form wie der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms, allerdings mit einem vollkommen verschiedenen Potentialterm. Zur Lösung gehen wir zunächst wie beim H-Atom vor: Mit

$$\Delta_r = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2$$

folgt für den Hamiltonoperator:

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

Wir wissen, dass gilt:  $\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$  und machen deshalb (wie beim H-Atom) den Separationsansatz:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{J,M}(\theta, \varphi) \quad (7.30)$$

Man beachte, dass wir die Quantenzahl hier mit  $J$  anstatt mit  $l$  bezeichnen, weil diese Bezeichnung in der Mikrowellenspektroskopie üblich ist. Es gilt also in diesem Zusammenhang:

$$\hat{L}^2 Y_{J,M} = \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M}$$

Diesen Ansatz setzen wir in die Schrödinger-Gleichung ein und eliminieren  $Y_{J,M}$ . Das liefert die 'Radialgleichung':

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left[ \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E_{rv} R(r)$$

Wir formen dies mit  $\Psi_v(r) = rR(r)$  etwas um und erhalten:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \Psi_v(r) + V(r) \Psi_v(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \Psi_v(r) = E_{rv} \Psi_v(r)} \quad (7.31)$$

Dies ist die zu lösende Differentialgleichung für die Rotations-Schwingungsbewegung eines zweiatomigen Moleküls in allgemeiner Form.

Bei  $V(r)$  handelt es sich um ein effektives Potential, das vom Kernabstand abhängt, das neben der Coulomb-Abstoßung der Kerne die elektronische Energie  $E_{el}(r)$  als Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung beinhaltet. Deshalb können wir Gl.(7.31) in der allgemeinen Form nicht lösen.

Wir müssen also möglichst sinnvolle Näherungen machen, um eine vernünftige Beschreibung der Schwingungsbewegung zu bekommen. Dazu gehen wir folgendermaßen vor. Die typische Form von  $V(r)$  ist in Abbildung 7.19 skizziert. Das Molekül wird also um den Gleichgewichtsabstand  $r_e$  schwingen. Wenn wir davon ausgehen, dass die Auslenkungen der Schwingungen klein sind, können wir eine Taylor-Entwicklung von  $V(r)$  um den Gleichgewichtsabstand vornehmen:

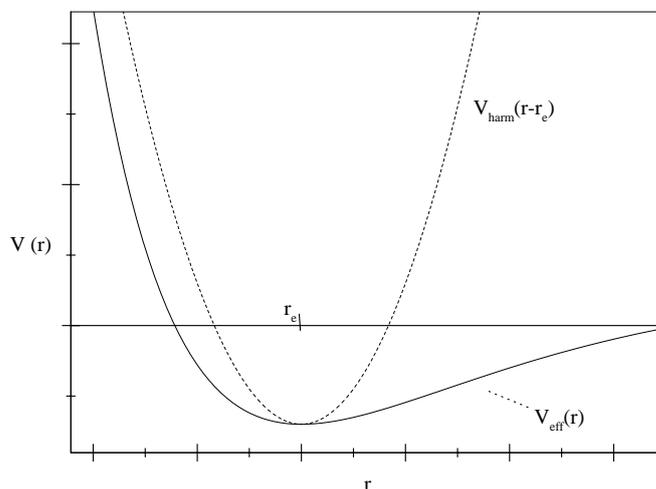


Abbildung 7.19: Skizze zum effektiven Potential zweier gebundener Atome A und B

$$V(r) = V(r_e) + V'(r)|_{r_e}(r - r_e) + \frac{1}{2}V''(r)|_{r_e}(r - r_e)^2 + \dots$$

Da wir die Entwicklung um das Minimum durchführen, gilt  $V'(r)|_{r_e} = 0$  und wir erhalten:

$$V(r) \approx V(r_e) + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 + V_{anh}(r)^* \quad \text{mit} \quad k = V''(r)|_{r_e}$$

Wir nennen nun die Auslenkung  $q = r - r_e$  (und  $\frac{d}{dr} = \frac{d}{dq}$ ) und finden für die Schrödinger-Gleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \right) \Psi_v(q) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu(r_e + q)^2} \Psi_v(q) = (E_{r_v} - V(r_e)) \Psi_v(q)$$

Dabei haben wir den konstanten Term  $V(r_e)$  auf die rechte Seite gebracht. Das sieht fast so aus wie die Schrödinger-Gleichung des Harmonischen Oszillators, allerdings steht im zweiten Term immer noch  $(r_e + q)^2$  im Nenner. Die Rotation hängt also immer noch von der Schwingung ab. Diese Kopplung macht eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung immer noch unmöglich. Da wir aber nur kleine Auslenkungen betrachten, können wir entwickeln:

$$\frac{1}{(r_e + q)^2} = \frac{1}{r_e^2} - \frac{2}{r_e^3} \left( \frac{q}{r_e} \right)^2 + \dots$$

Wir berücksichtigen jetzt nur den ersten Term und definieren das Trägheitsmoment

$$I_e = \mu r_e^2$$

Damit folgt  $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu(r_e + q)^2} \simeq \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_e}$  und wir schreiben die Schrödinger-Gleichung jetzt als:

\* $V_{anh}$  ergibt sich aus den höheren Ableitungen, wird im Folgenden aber vernachlässigt.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2\right) \Psi_v(q) = E \Psi_v(q) \quad \text{mit} \quad E = E_{rv} - V(r_e) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_e}$$

Unter Vernachlässigung der Kopplung von Rotation und Schwingung erhalten wir also eine Schrödinger-Gleichung, die genau derjenigen für einen harmonischen Oszillator entspricht. Die entsprechenden Eigenfunktionen  $\Psi_v(q)$  sind in Kapitel 3.2 gegeben und für die Energien haben wir:

$$E = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right); \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Aus der Gesamtenergie  $E$  ergibt sich  $E_{rv} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_e} + V(r_e)$ . Da  $V(r_e)$  einfach eine additive Konstante ist, definiert man  $E_{v,J} = E_{rv} - V(r_e)$ . Außerdem definiert man die Rotationskonstante:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I_e} \quad (7.32)$$

und hat somit:

$$E_{v,J} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J+1) \quad (7.33)$$

Um ein Gefühl für die Größenordnung der relevanten Energien zu bekommen, sei das HCl-Molekül betrachtet. Hierfür ist:

$$\hbar\omega_0 \approx 34,5 \frac{kJ}{mol} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\nu}_0 = 2886 \text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad B_e \approx 0,13 \frac{kJ}{mol} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{B}_e = 10,6 \text{cm}^{-1}$$

Für andere zweiatomige Moleküle ist  $B_e$  sogar eher noch kleiner. Das bedeutet, dass man die in Abb. 7.20 skizzierte Situation hat: Die Rotationsniveaus zu einem Schwingungsniveau liegen recht dicht bei-

V	J	$E_{v,J}$	Entartung
v = 1	J = 1	$E_{11} = E_{10} + 2 B_e$	3
v = 1	J = 0	$E_{10} = 3/2 \hbar \omega_0$	1
v = 0	J = 3	$E_{03} = E_{00} + 12 B_e$	7
v = 0	J = 2	$E_{02} = E_{00} + 6 B_e$	5
v = 0	J = 1	$E_{01} = E_{00} + 2 B_e$	3
v = 0	J = 0	$E_{00} = 1/2 \hbar \omega_0$	1

Abbildung 7.20: Energieniveaus von Schwingungszuständen und jeweils darüberliegenden Rotationszuständen

einander, während die Energieabstände zwischen den Schwingungsniveaus sehr viel größer sind.

# Index

- Atomspektren, 7, 74
- Auswahlregeln, 104
- Axiome
  - Newton'sche, 6
- Bindungsordnung, 123
- Bohrscher Atomradius, 50
- Born-Oppenheimer-Näherung, 111, 117, 118
- Bosonen, 74, 78
- Clebsch-Gordan-Reihe, 86, 95
- de Broglie Beziehung, 12
- Dirac-Schreibweise, 67
- Doppelspalt
  - Beugung am, 11
- Doppelspaltexperiment, 11
- Drehimpulskopplung, 84, 85
- Eigenfunktion, 22, 25
- Eigenwert, 22, 46, 57
  - gleichung, 22
- Einteilchenfunktion, 81
- Entartung, 38, 57, 73
- Erhaltungsgroßen, 67
- Erwartungswert, 28
- Fermionen, 74, 78
- Funktionen
  - Kugelflächen-, 45
  - operatorwertige, 56
- Gyromagnetisches Verhältnis, 72
- Harmonischer Oszillator, 31
- Hilbertraum, 60
- Hookesches Gesetz, 31
- Hund'sche Regeln, 89
- Huygenssches Prinzip, 11
- Integral
  - Coulomb-, 114
  - Resonanz-, 114
  - Überlappungs-, 113, 120
- Interferenz, 11
- Knoten, 25
- Kommutator
  - Rechenregeln, 57
- Konfiguration, 82, 89, 110
- Koordinaten
  - Massenmittelpunkts-, 127
  - Polar-, 39, 41
  - Relativ-, 127
- Kopplung
  - jj-, 91
  - LS-, 90
  - Russell-Saunders, 90
  - Spin-Bahn -, 90
- Korrespondenzprinzip, 26, 34
- Kraftgesetz, 6
- Kreisfrequenz, 14
- Kroneckerdelta, 27
- Lamb-Shift, 93
- Linearkombination, 21
- Materie, 6
- Matrixelement, 68
- Mechanik, 6
  - klassische, 5
- Mikrozustände, 88
- Multiplizität, 87–89
- Normierung
  - der Wellenfunktion, 25
- Normierungsfaktor, 32
- Nullpunktsenergie, 24, 37
- Observable, 61, 65
  - kompatible, 65
  - komplementäre, 65
- Operator
  - adjungierter, 58
  - Definition, 22
  - der kinetischen Energie, 23
  - Drehimpuls-, 43

## Index

- Hamilton-, 16, 22, 43, 48, 65, 71
- Hermiteischer, 58
- Impuls-, 22, 42
- Laplace-, 40, 44
- Linearer, 55
- linearer, 55, 57
- Vektor-, 76
- Orbital, 52
  - Orts-, 75
  - Spin-, 75
- Orthogonalität, 37, 42
- Orthonormalsystem, 59
- Pauli-Prinzip, 77, 78
- Photoelektrischer Effekt, 9
- Planck'sches Wirkungsquantum, 10
- Polarkoordinatentransformation, 44
- Polynome
  - Hermite, 35
  - Laguerre, 50
  - Legendre, 46
- Postulat
  - Symmetrisierungs-, 78
- Postulate
  - der Quantenmechanik, 60
  - Newton'sche, 6
- effektives Potential, 129
- Potentialtopf, 23
- Quantenzahl, 25
  - Drehimpulsquantenzahl, 50
  - gute, 67
  - Hauptquantenzahl, 50
  - magnetische, 51
  - Nebenquantenzahl, 50
- Radioaktiver Zerfall ( $\alpha$ -Zerfall), 31
- Rayleigh-Ritz-Verfahren, 99
- reduzierte Masse, 48
- Relativitätstheorie, 6
- Rotation, 39
- Rotationskonstante, 130
- Rydbergkonstante, 7
- Sakulardeterminante, 101, 115
- Scanning Tunneling Microscope (STM), 31
- Schrodinger-Gleichung
  - zeitabhängige, 16, 65
  - zeitunabhängige, 66
- Separation der Variablen, 36
- Serie
  - Balmer, 52
  - Lyman, 52
- Slater-Determinante, 79
- Spektroskopie
  - Mikrowellen-, 128
- Spin, 72
- Standardabweichung, 28
- Stern-Gerlach-Versuch, 72
- Störungstheorie, 97
- Strahlung, 6
- Superpositionsprinzip, 21
- Teilchen
  - freies, 21
  - im Kasten, 23
- Termsymbol, 125
- Termsymbole, 86
- Trägheitsmoment, 40
- Tunneleffekt, 29
- Tunnelstrom, 31
- Variable
  - Orts-, 75
  - Spin-, 75
- Variationsprinzip, 97
- Variationsverfahren, 97
- Wahrscheinlichkeit, 61, 62, 77
- Wahrscheinlichkeitsdichte, 25
- Welle, 11
  - Materie-, 12, 13
  - stehende, 15
- Welle-Teilchen-Dualismus, 9
- Wellenfunktion, 16
  - Einelektronen-, 75
- Wellentheorie, 6
- Wellenvektor, 14
- Zeemaneffekt, 73