

Per Jensen

VORLESUNGSSKRIPT
EINFÜHRUNG IN
DIE THEORETISCHE CHEMIE

BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL
THEORETISCHE CHEMIE
Juni 2016

Inhaltsverzeichnis

1 Die Vorgeschichte	6
1.1 Die klassischen Theorien und ihre Begrenzungen	6
1.2 Das Strahlungsfeld des schwarzen Körpers	7
1.2.1 Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ , Frequenz ν und Wellenzahl $\tilde{\nu}$	9
1.3 Der photoelektrische Effekt	12
1.4 Compton-Streuung	14
1.5 Molwärmen von festen Stoffen	15
1.6 Spektroskopie des Wasserstoffatoms	15
1.6.1 Das Balmer'sche Experiment	15
1.6.2 Das Bohr'sche Atommodell	17
2 Grundbegriffe der Quantenmechanik	20
2.1 Koordinaten	20
2.2 Die Wellenfunktion	21
2.3 Operatoren	23
2.4 Meßbare Größen	24
2.5 Operatoralgebra	26
2.6 Der Operator \hat{f}	27
2.7 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	30
2.8 Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion	31
2.9 Das Variationsprinzip	33
2.10 Basisfunktionen und Matrizen	36
2.11 Kommutierende Operatoren	38
3 Das Teilchen im Potentialkasten	41
3.1 Die klassische Beschreibung	41
3.2 Die quantenmechanische Beschreibung	43
3.2.1 Der Hamiltonoperator	46
3.2.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	47
3.2.3 Überlappungsintegrale und Erwartungswerte	52

3.3	Das Teilchen im dreidimensionalen Potentialkasten	54
3.3.1	Der Hamiltonoperator	55
3.3.2	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	56
3.3.3	Entartung	57
4	Der harmonische Oszillator	59
4.1	Der eindimensionale harmonische Oszillator	59
4.1.1	Hooke'sches Gesetz	59
4.1.2	Die klassische Beschreibung des harmonischen Oszillators . . .	60
4.1.3	Die quantenmechanische Beschreibung des harmonischen Oszillators	61
4.2	Das Korrespondenzprinzip	68
4.3	Der Tunneleffekt	73
4.3.1	Eine Potentialbarriere	74
4.3.2	Die Inversionsbewegung des Ammoniakmoleküls	75
4.4	Der zweidimensionale harmonische Oszillator	79
5	Kreisbewegung	84
5.1	Die klassische Beschreibung	85
5.2	Die quantenmechanische Beschreibung	86
5.2.1	Der Hamiltonoperator	86
5.2.2	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	87
6	Bewegung auf einer Kugelfläche	91
6.1	Die klassische Beschreibung	92
6.2	Die quantenmechanische Beschreibung	93
6.2.1	Der Hamiltonoperator	93
6.2.2	Die Kugelfunktionen	94
7	Das Wasserstoffatom	98
7.1	Der Hamiltonoperator	100
7.1.1	Die kinetische Energie	100
7.1.2	Die potentielle Energie	101
7.1.3	Der Gesamt-Hamiltonoperator	104
7.2	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	105
7.3	Die erlaubten Energien des wasserstoffähnlichen Atoms	107
8	... Und jetzt?	110
8.1	Quantenmechanische Probleme mit analytischen Lösungen	110
8.2	Das Heliumatom I	112
8.2.1	Der Gesamt-Hamiltonoperator	112

8.2.2	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	114
8.3	Das Pauliprinzip	115
8.4	Der Elektronenspin	119
8.5	Das Heliumatom II	122
8.6	Die Slaterdeterminante und das periodische System der Elemente . .	125
8.6.1	Determinanten allgemein	125
8.6.2	Die Slaterdeterminante	126
8.6.3	Das periodische System der Elemente	127

Kapitel 1

Die Vorgeschichte

1.1 Die klassischen Theorien und ihre Begrenzungen

Die letzten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts bildeten eine Periode großer Zufriedenheit bei den Naturwissenschaftlern. Es wurde allgemein geglaubt, daß alle Naturphänomene jetzt verstanden und erklärt waren. Bei diesen Naturphänomenen dachte man hauptsächlich an

- die Bewegung der Himmelskörper, die durch die Mechanik von Newton beschrieben wurde,
- elektrische und magnetische Felder, die durch die Theorien von Maxwell beschrieben wurden, und
- die gesamte Thermodynamik.

Zum Beispiel stellte man im Jahre 1846 fest, daß die beobachtete Bewegung des Planeten Uranus von den theoretischen Vorhersagen abwich. Man schloß daraus, daß es einen weiteren Planeten geben mußte, der durch Gravitation Uranus beeinflusste, und dieses führte zur Entdeckung des Planeten Neptun.

Um die Jahrhundertwende im Jahre 1900 wurde es möglich, den ‘mikroskopischen’ Aufbau der Materie in verschiedener Weise experimentell zu untersuchen, und die Ergebnisse solcher Experimente ließen sich in vielen Fällen nicht durch die klassischen Theorien erklären. Wir werden im folgenden eine Anzahl von solchen ‘Problemen’ der klassischen Physik/Chemie kurz erörtern um die Motivation für die Entwicklung der Quantentheorie zu erklären.

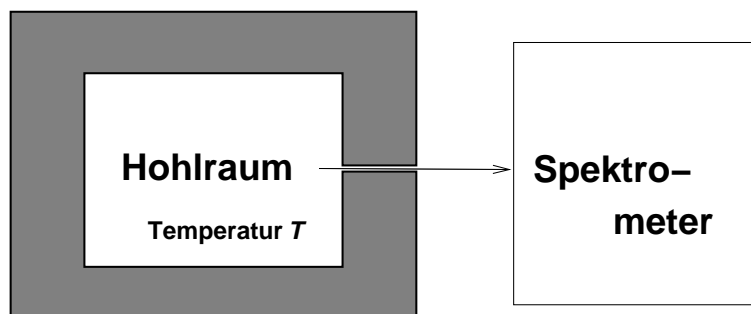


Abbildung 1.1: Hohlraumstrahlung. Eine kleine Menge Strahlungsenergie tritt durch das kleine Loch aus und wird zur Bestimmung der Funktion $\rho(\lambda)$ spektroskopiert.

1.2 Das Strahlungsfeld des schwarzen Körpers

Wir definieren einen *schwarzen Körper* als ein Objekt, das 100% der elektromagnetischen Strahlung (das heißt, 100% des Lichtes), die ihn trifft, absorbiert, und nichts reflektiert. Schwarze Oberflächen können in der Praxis so gestaltet werden, daß sie sich in einer guten Näherung als schwarze Körper benehmen.

In einem *Hohlraum*, dessen Wände schwarze Körper sind, die auf einer konstanten absoluten Temperatur T gehalten werden, bildet sich ein Strahlungsfeld, das mit den Wänden in Gleichgewicht steht. Man spricht von *Hohlraumstrahlung*. Durch ein kleines Loch kann die Strahlung ‘angezapft’ und spektroskopisch untersucht werden. Hierdurch kann man die Verteilung der vorhandenen Energie nach der Wellenlänge λ der Strahlung experimentell bestimmen. Mathematisch wird diese Verteilung durch eine Funktion $\rho(\lambda)$ beschrieben. Hier ist

$$dU = \rho(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

die Energie pro Volumeneinheit im Hohlraum, die durch Strahlung mit Wellenlängen im Intervall $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ herrührt. Die Funktion $\rho(\lambda)$ läßt sich also experimentell bestimmen.

Stefan hatte im Jahre 1879 durch thermodynamische Argumente gezeigt, daß die gesamte Energie pro Volumeneinheit im Hohlraum,

$$U = \int_0^{\infty} \rho(\lambda) d\lambda, \quad (1.2)$$

als

$$U = aT^4 \quad (1.3)$$

gegeben ist, wobei a *Stefan’s Konstante* ist. Dieser Ausdruck stimmt mit den experimentellen Messungen von $\rho(\lambda)$ überein. Auch hatte Wien (1894) gezeigt, daß

die Wellenlänge λ_{\max} , wo die Funktion $\rho(\lambda)$ ihren maximalen Wert erreicht, durch *Wien's Verschiebungsgesetz*

$$\lambda_{\max} T = \text{Konstante} \approx 0.290 \text{ cm K} \quad (1.4)$$

bestimmt werden kann. Diese Relation konnte auch experimentell bestätigt werden.

Was ist aber die genaue mathematische Form der Funktion $\rho(\lambda)$? Rayleigh hatte im Jahre 1900 den Ausdruck

$$\rho(\lambda) d\lambda = \frac{8 \pi k T}{\lambda^4} d\lambda \quad (1.5)$$

vorgeschlagen, während Wien den Ausdruck

$$\rho(\lambda) d\lambda = \frac{8 \pi k \beta c}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\beta c}{\lambda T}\right) d\lambda \quad (1.6)$$

vorschlug. Hier ist k die Boltzmann-Konstante, c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und β ist eine zusätzliche Konstante. Bei großen Wellenlängen λ wurden die gemessenen $\rho(\lambda)$ -Funktionen gut durch den Rayleigh'schen Ausdruck in Gln. (1.5) beschrieben. Bei kurzen Wellenlängen ist der Rayleigh-Ausdruck allerdings völlig unzufriedenstellend, da er, wegen des Faktors $1/\lambda^4$, viel zu große Werte liefert. Diesen Zusammenbruch der Rayleigh-Theorie nannte man die *Ultraviolett-katastrophe* - kurze Wellenlängen entsprechen ja ultravioletter Strahlung. Im Ultraviolett-Bereich wurden die gemessenen $\rho(\lambda)$ -Funktionen gut durch den Wien'schen Ausdruck in Gln. (1.6) beschrieben.

Planck überlegte im Jahre 1900, ob er rein empirisch einen Ausdruck für $\rho(\lambda)$ finden konnte, der für kurze Wellenlängen den Wien-Ausdruck, und für lange Wellenlängen den Rayleigh-Ausdruck annähert. Er hat daher

$$\rho(\lambda) d\lambda = \frac{8 \pi k \beta c}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{\beta c}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad (1.7)$$

vorgeschlagen. Bei kurzen Wellenlängen ist

$$\exp\left(\frac{\beta c}{\lambda T}\right) - 1 \approx \exp\left(\frac{\beta c}{\lambda T}\right) \gg 1 \quad (1.8)$$

und mit dieser Näherung erhalten wir Gln. (1.6) aus Gln. (1.7). Bei langen Wellenlängen liefert eine Taylorentwicklung

$$\exp\left(\frac{\beta c}{\lambda T}\right) \approx 1 + \frac{\beta c}{\lambda T} \quad (1.9)$$

und wir erhalten jetzt Gln. (1.5) aus Gln. (1.7).

Es stellte sich heraus, daß der Ausdruck von Planck in Gln. (1.7) eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse im gesamten Wellenlängen-Bereich lieferte. Kann man den Ausdruck aber theoretisch begründen? Planck hat sich ein Modell ausgedacht, wo das Strahlungsfeld Energie mit *Oszillatoren* in den Wänden des Hohlraums austauscht. Ein Oszillator kann Strahlungsenergie aufnehmen und speichern. Die Energie kann dann zu einem späteren Zeitpunkt als Strahlungsenergie wieder abgegeben werden. Um Übereinstimmung mit dem Ausdruck in Gln. (1.7) erhalten zu können, mußte Planck annehmen, daß die Energie nicht in willkürlichen Mengen zwischen dem Strahlungsfeld und den Oszillatoren übertragen werden konnte. Für Strahlung mit Frequenz ν und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ (siehe Abschnitt 1.2.1) können nur ‘Energiepakete’ mit der Größe

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.10)$$

ausgetauscht werden, wobei h eine Konstante (das *Planck’sche Wirkungsquantum*) ist. Unter dieser Annahme erhält man

$$\rho(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda. \quad (1.11)$$

Wenn wir $\beta = h/k$ setzen, ist dieses Ergebnis identisch zu Gln. (1.7). In Abb. 1.2 vergleichen wir bei $T = 1600$ K die drei Ausdrücke für $\rho(\lambda)$.

Man kann zeigen, daß für die Funktion $\rho(\lambda)$ aus Gln. (1.7) gilt

$$U = \int_0^\infty \rho(\lambda) d\lambda = aT^4, \quad (1.12)$$

in Übereinstimmung mit Gln. (1.3). Auch ist für diese Funktion Gln. (1.4) erfüllt.

Planck’s Überlegungen deuten an, daß Strahlungsenergie nicht in beliebigen Mengen vorhanden ist. Die Energie eines Strahlungsfeldes von Strahlung mit Frequenz ν und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ ist *gequantelt*, wobei ein Lichtquant (normalerweise auch *Photon* genannt) die Energie $h\nu = hc/\lambda$ besitzt. Es gibt in der klassischen Theorie nichts, das eine solche Quantelung begründen könnte.

1.2.1 Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ , Frequenz ν und Wellenzahl $\tilde{\nu}$

In Verbindung mit Gln. (1.10) haben wir benutzt, daß

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.13)$$

ist, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Diese Relation kann anhand von Abb. 1.3 verstanden werden. In der Abbildung wird eine Lichtwelle schematisch dargestellt.

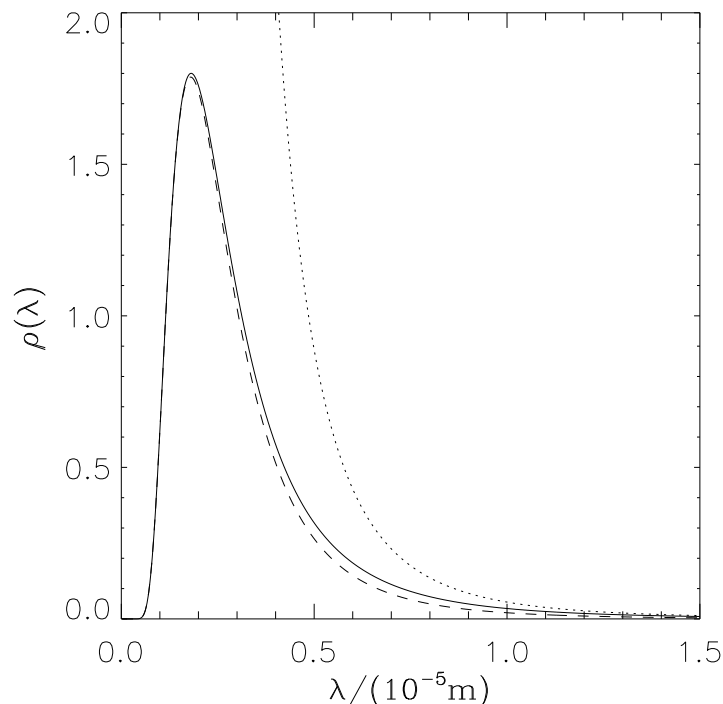


Abbildung 1.2: Die Planck-Funktion $\rho(\lambda)$ [Gln (1.7), durchgezogene Kurve, willkürliche Einheiten] bei $T = 1600$ K, verglichen mit dem Wien-Ausdruck [Gln (1.6), gestrichelte Kurve] und dem Rayleigh-Ausdruck [Gln (1.5), gepunktete Kurve].

Die oszillierende Funktion kann zum Beispiel als die räumliche Variation des Betrages $|\mathbf{E}|$ des elektrischen Feldvektors aufgefasst werden. Die Ausbreitung des Lichtes kann nun so verstanden werden, daß die skizzierte Welle einfach von links nach rechts mit der Geschwindigkeit c ‘wandert.’ Die Frequenz ν ist definitionsgemäß gleich der Anzahl der Oszillationen pro Zeiteinheit (in SI-Einheiten: pro Sekunde, $1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ Hz}$). Ein Beobachter, der sich bei der gestrichelten, senkrechten Strich befindet, sieht also in einer Zeiteinheit ν Maxima der Welle vorbeikommen. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Maxima ist die Wellenlänge λ . Die Welle hat also in einer Zeiteinheit die Strecke $\nu \lambda$ zurückgelegt. Die in einer Zeiteinheit zurückgelegte Strecke ist definitionsgemäß gleich der Geschwindigkeit der Welle. Also haben wir

$$c = \nu \lambda \quad (1.14)$$

und damit haben wir Gln. (1.13) bewiesen. Offensichtlich gilt auch

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (1.15)$$

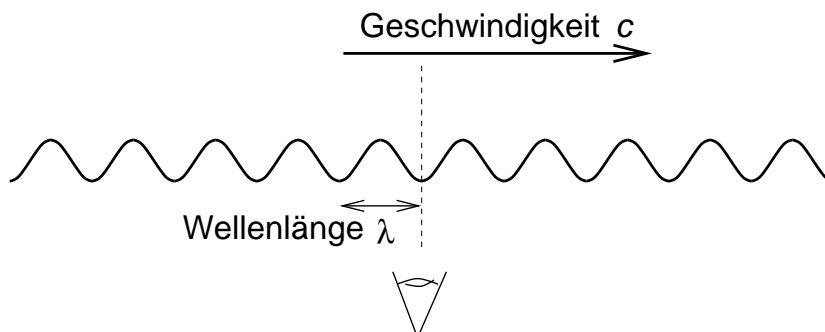


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Ausbreitung einer Lichtwelle.

In der Spektroskopie wird oft der Kehrwert der Wellenlänge, genannt die *Wellenzahl* $\tilde{\nu}$, zur Beschreibung von Spektren benutzt. Es gilt

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}. \quad (1.16)$$

Für die Hohlraumstrahlung wird im Abschnitt 1.2 nur die Energieverteilung nach Wellenlänge λ erörtert. Das heißt, wir haben uns nur mit der Verteilungsfunktion $\rho(\lambda)$ beschäftigt, die durch Gln. (1.1) definiert ist. Wir können genau so gut die Verteilung nach Frequenz ν oder nach Wellenzahl $\tilde{\nu}$ betrachten. Die Energie pro Volumeneinheit im Hohlraum, die durch Strahlung mit Frequenzen im Intervall $[\nu, \nu + d\nu]$ herrührt, ist gegeben als

$$dU = \rho_\nu(\nu) d\nu. \quad (1.17)$$

Da $\lambda = c/\nu$ ist, gilt $d\lambda = -c d\nu/\nu^2$. Aus Gln. (1.1) erhalten wir

$$dU = \rho\left(\frac{c}{\nu}\right) \frac{c}{\nu^2} d\nu \quad (1.18)$$

(entsprechend $d\nu > 0$) und ein Vergleich mit Gln. (1.17) zeigt, daß

$$\rho_\nu(\nu) = \frac{c}{\nu^2} \rho\left(\frac{c}{\nu}\right) \quad (1.19)$$

ist.

Für die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ gilt $d\lambda = -d\tilde{\nu}/\tilde{\nu}^2$. Die Energie pro Volumeneinheit im Hohlraum, die durch Strahlung mit Wellenzahlen im Intervall $[\tilde{\nu}, \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}]$ herrührt, ist gegeben als

$$dU = \rho_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1.20)$$

und

$$\rho_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\tilde{\nu}^2} \rho\left(\frac{1}{\tilde{\nu}}\right). \quad (1.21)$$

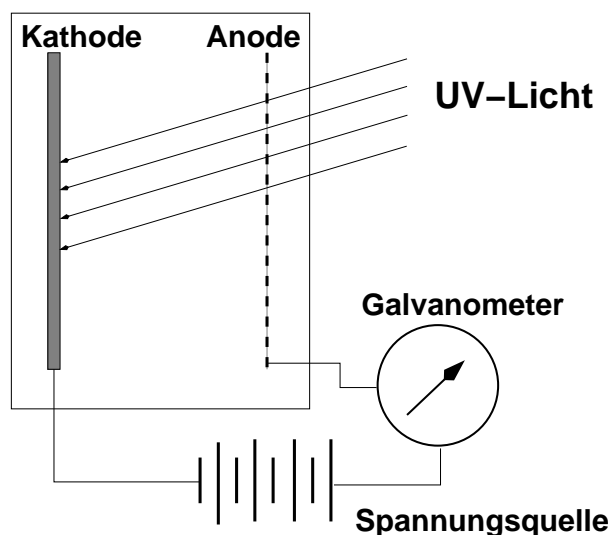


Abbildung 1.4: Experiment zur Untersuchung des photoelektrischen Effektes.

1.3 Der photoelektrische Effekt

Abbildung 1.4 zeigt schematisch ein von Hertz im Jahre 1887 durchgeführtes Experiment zur Untersuchung des *photoelektrischen Effektes*. Eine Kathode (bestehend aus Cs oder K) wird mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Die Spannungsquelle erzeugt zwischen Kathode und Anode einen Spannungsunterschied und mittels des Galvanometers kann nachgewiesen werden, daß ein elektrischer Strom fließt. Durch die Bestrahlung mit Licht werden Ladungsträger (Elektronen) aus der Kathode herausgerissen. Sie bewegen sich zur Anode und verursachen dadurch den Stromfluß.

Das Experiment kann so modifiziert werden, daß auch die maximale kinetische Energie T_{\max} eines einzelnen Elektrons gemessen werden kann. Hierzu wird eine Gegenspannung V_0 zwischen Anode und Kathode aufgedrückt und so justiert, daß gerade kein Strom mehr fließt. Dann gilt

$$T_{\max} = V_0 e, \quad (1.22)$$

wobei e der Absolutwert der Ladung des Elektrons ist.

Die experimentellen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Der gemessene Strom I ist proportional zu der Lichtintensität.
2. Die maximale kinetische Energie T_{\max} eines einzelnen Elektrons ist
 - unabhängig von der Lichtintensität.

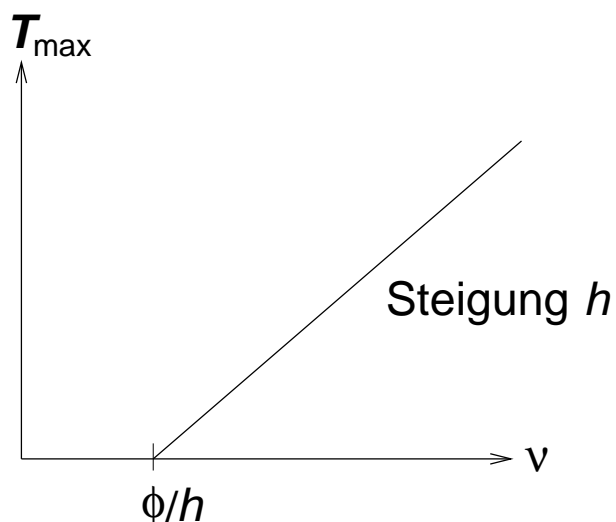
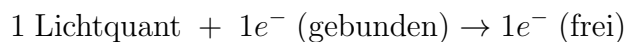


Abbildung 1.5: Zusammenhang zwischen der maximalen kinetischen Energie T_{\max} eines einzelnen Elektrons und der Frequenz ν des eingestrahlteten Lichtes.

- proportional zu der Frequenz des Lichtes; siehe Abb. 1.5.

Im Jahre 1905 erklärte Einstein diese Ergebnisse wie folgt:

- Die Lichtenergie ist gequantelt mit einem Lichtquant von $\Delta E = h\nu$ (siehe Gln. (1.10)).
- Die ‘Reaktion’, die beim Austritt eines Elektrons aus der Kathode stattfindet, können wir als



schreiben.

- Der ‘Energiehaushalt’ bei dieser Reaktion ist

$$h\nu = T_{\max} + \phi. \quad (1.23)$$

Ursprünglich ist die Energie $h\nu$ des Lichtquanten vorhanden. Um das Elektron aus der Kathode herauszureissen wird eine minimale Energiemenge ϕ (genannt *Austrittsarbeit*) benötigt. Die restliche Energie, $h\nu - \phi$, ist nach der Reaktion als T_{\max} , die maximale kinetische Energie eines Elektrons, vorhanden.

Aus Gln. (1.23) erhalten wir

$$T_{\max} = h\nu - \phi, \quad (1.24)$$

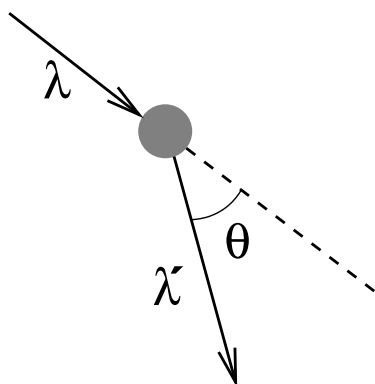


Abbildung 1.6: Compton-Streuung. Das gestreute Licht hat eine Wellenlänge $\lambda' > \lambda$.

wodurch der Zusammenhang in Abb. 1.5 erklärt ist. Millikan hat im Jahre 1916 die Einstein-Beziehung in Gln. (1.24) experimentell verifiziert.

Der photoelektrische Effekt liefert also eine weitere experimentelle Bestätigung, daß die Energie eines Strahlungsfeldes von Strahlung mit Frequenz ν und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ gequantelt ist und daß die Energie des Lichtquanten $h\nu = hc/\lambda$ ist.

1.4 Compton-Streuung

Im Jahre 1923 untersuchte Compton die Streuung von Röntgenstrahlen, die von festen Stoffen (wie z.B. Graphit) verursacht wird. Wenn er monochromatisches Licht (also Licht mit einer bestimmten Wellenlänge λ) benutzte, stellte er fest, daß er nach der Streuung nicht nur Licht mit der ursprünglichen Wellenlänge λ detektieren konnte, sondern auch Licht mit einer anderen Wellenlänge $\lambda' > \lambda$. Die *Compton-Verschiebung* $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ ist klein, aber meßbar. Ein eingestrahletes Lichtquant hat die Energie hc/λ und das gestreute Lichtquant hat eine kleinere Energie von hc/λ' . Die 'fehlende' Energie, $hc/\lambda - hc/\lambda'$, ist in Stoßprozessen an Teilchen im Feststoff abgegeben worden. Unter der Annahme, daß die Lichtenergie nach Gln. (1.10) gequantelt ist, und unter Benutzung von Erhaltungssätzen für Energie und Impuls konnte Compton zeigen, daß

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) \quad (1.25)$$

ist, wobei θ der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtungen des eingestrahletes Lichtes bzw. des gestreuten Lichtes ist (Abb. 1.6) und m die Masse eines 'streuenden' Teilchens ist. Diese Relation wurde durch Compton's Messungen verifiziert. In der

Grenze von $h \rightarrow 0$ haben wir offensichtlich $\Delta\lambda \rightarrow 0$. Die Compton-Verschiebung wird also durch die Quantelung der Lichtenergie (das heißt, durch die Tatsache, daß $h > 0$ ist) verursacht.

1.5 Molwärmen von festen Stoffen

Im Jahre 1907 hat Einstein ein Modell zur Bestimmung der Molwärme eines Feststoffes bei konstantem Volumen, C_V , aufgestellt. Er nahm an, daß die Teilchen im Festkörper Oszillationen um einer Gleichgewichtslage ausführen können und dadurch Energie speichern. Es wurde weiter angenommen, daß jeder Oszillator eine charakteristische Grundfrequenz ν_c besitzt und daß die Energien des Oszillators gequantelt sind; die erlaubten Energien sind $\epsilon_n = n h \nu_c$, wobei $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ist. Die Energien der Oszillatoren sind durch die Boltzmann-Verteilung (bei einer absoluten Temperatur T) bestimmt. Mit diesen Annahmen erhalten wir den folgenden Ausdruck für C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 N_0 k e^y y^2 (e^y - 1)^{-2}. \quad (1.26)$$

N_0 ist hier die Avogadro-Konstante und $y = h \nu_c / kT$. Es konnte festgestellt werden, daß die Temperaturabhängigkeit von C_V relativ gut von Gln. (1.26) beschrieben wird, wenn der Wert von ν_c durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt worden ist.

1.6 Spektroskopie des Wasserstoffatoms

1.6.1 Das Balmer'sche Experiment

Abbildung 1.7 zeigt schematisch ein von Balmer im Jahre 1885 durchgeführtes Experiment zur Messung des Emissionsspektrums des H-Atoms. Durch eine Entladung (d.h., einen elektrischen Strom) durch ein Wasserstoffgas wird Strahlung erzeugt, die mittels einer Prisma in ihre einzelnen Wellenlängenkomponenten zerlegt wird. Es stellt sich heraus, daß die H-Atome in der Entladung ein *Linienpektrum* besitzen: Sie strahlen Licht bei ganz bestimmten, *diskreten* Wellenlängen aus.

Balmer hat empirisch festgestellt, daß die in seinem Experiment gemessenen Wellenlängen λ durch den Ausdruck

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.27)$$

beschrieben werden können, wobei R eine Konstante ist und $n = 3, 4, 5, \dots$, ist.

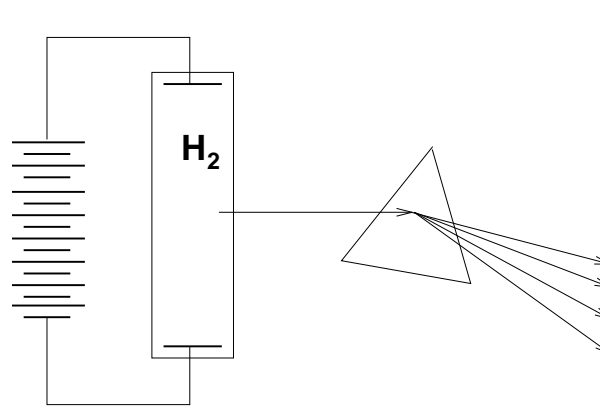


Abbildung 1.7: Das Prinzip des Balmer'schen Experiments.

Die Beobachtungen von Balmer wurden im Jahre 1908 durch das *Rydberg-Ritz Kombinationsprinzip* erklärt. Nehmen wir an, daß ein H-Atom nicht jede beliebige Energie, sondern nur ganz bestimmte, gequantelte Energien

$$E_n = -h c R \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.28)$$

besitzen kann. Wenn das Atom nun einen Übergang vom Zustand mit der Energie E_{n_1} zum Zustand mit der Energie E_{n_2} durchführt, wobei $n_1 > n_2$ so daß $E_{n_1} > E_{n_2}$ ist, wird die Energiemenge

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = h c R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.29)$$

freigesetzt. Nach dem Übergang ist die Energie ΔE in der Form eines einzelnen Lichtquantens vorhanden. Die Strahlungsenergie ist nach Gln. (1.10) gequantelt und wir erhalten folglich für die Frequenz ν und die Wellenlänge λ des ausgestrahlten Lichtes

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h c R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.30)$$

und damit

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (1.31)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem empirischen Ausdruck von Balmer in Gln. (1.27) überein, wenn wir $n_2 = 2$ setzen. Balmer hat offensichtlich eine Serie von Übergängen beobachtet, die alle im Zustand mit $n = 2$ enden und in den energetisch höheren Zuständen mit $n > 2$ anfangen. Diese Übergänge werden als *Balmer-Serie* bezeichnet. Analoge Serien von Übergängen $n_1 \rightarrow n_2$, wobei n_2 einen festen Wert hat

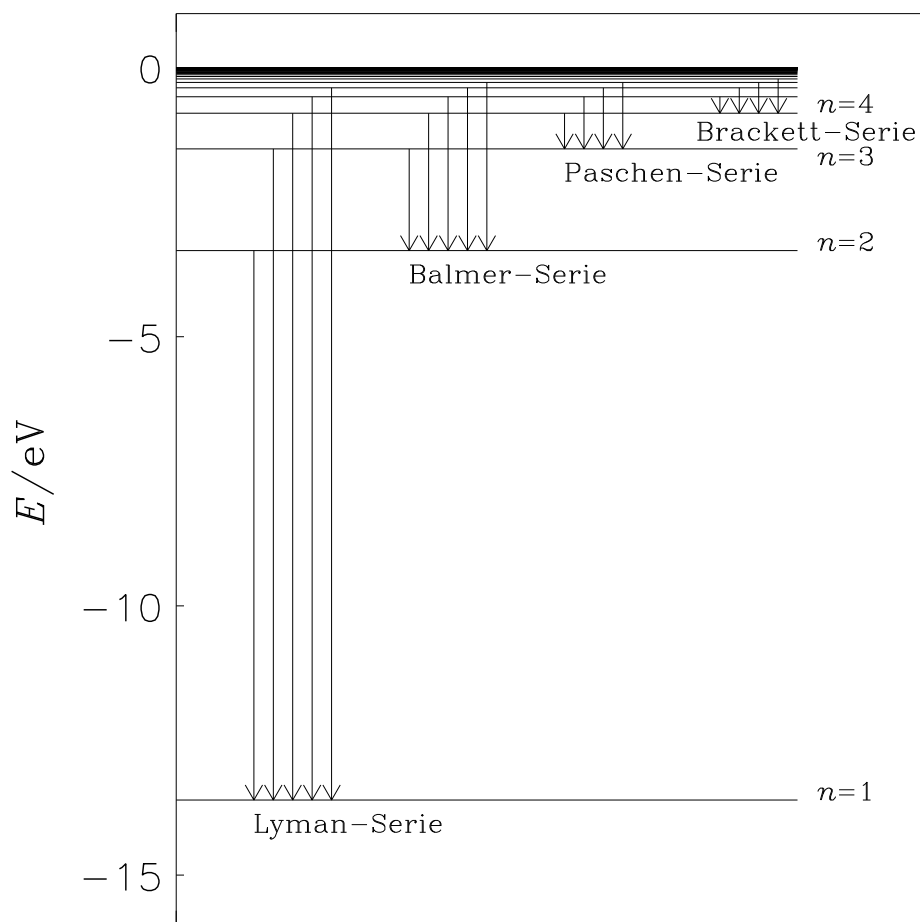


Abbildung 1.8: Energie-Termschema für das Wasserstoffatom mit den Übergängen der Lyman-, Balmer-, Paschen- und Brackett-Serien markiert. Die Pfund-Serie ist wegen des Maßstabs der Abbildung nicht erkennbar.

während $n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, n_2 + 3, \dots$ ist, sind später beobachtet worden. Für $n_2 = 1$ erhalten wir die *Lyman-Serie*, für $n_2 = 2$, wie erwähnt, die *Balmer-Serie*, für $n_2 = 3$ die *Paschen-Serie*, für $n_2 = 4$ die *Brackett-Serie* und für $n_2 = 5$ die *Pfund-Serie* [Siehe Abb. 1.8].

1.6.2 Das Bohr'sche Atommodell

Können wir Gln. (1.28) theoretisch begründen? Um dieses zu versuchen, müssen wir uns erst darüber Gedanken machen, wie das Wasserstoffatom, oder ein allgemeines

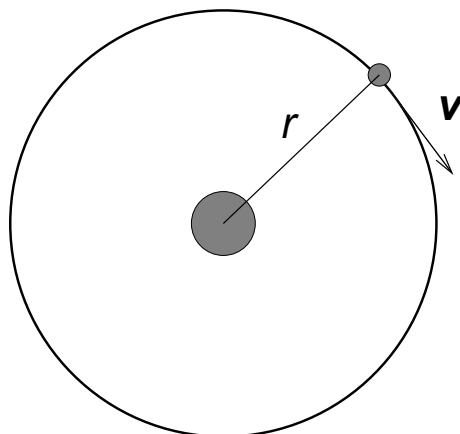


Abbildung 1.9: Das Bohr'sche Modell für das Wasserstoffatom. Das Elektron umkreist das Proton mit konstantem Radius r und konstantem Geschwindigkeitsbetrag $|\mathbf{v}|$.

Atom, aufgebaut ist. Rutherford hatte um 1910 Experimente durchgeführt, wobei er Goldfolien mit α -Teilchen (d.h., Helium-Kernen) bombardierte und die Streuung der α -Teilchen beobachtete. Es stellte sich heraus, daß obwohl die Goldfolie natürlich elektrisch neutral ist, wurden die positiv geladenen α -Teilchen so gestreut, als würde die Goldfolie aus positiv geladenen Teilchen, mit einer Gesamtmasse vergleichbar mit der Gesamtmasse der Folie, bestehen. Dieses ließ vermuten, daß ein Goldatom, das als Baustein der Folie dient, sich aus schweren, positiv geladenen Teilchen und leichten, negativ geladenen Teilchen zusammensetzt.

Es schien also wahrscheinlich, daß ein Wasserstoffatom ein schweres, positiv geladenes Teilchen (ein *Proton*) sowie ein viel leichteres, negativ geladenes Teilchen (ein *Elektron*) enthält. Das Proton-Elektron-System ist allerdings nicht stabil, wenn es durch die Newton'schen Gesetze beschrieben wird. Das Balmer'sche Experiment hatte gezeigt, daß die Energien des Wasserstoffatoms nach Gln. (1.28) gequantelt sind. Um diese Quantelung zu erreichen schlug Bohr im Jahre 1913 vor, daß der *Drehimpuls* des Wasserstoffatoms auch gequantelt sein muß.

Für ein Teilchen mit Masse m , Positionsvektor \mathbf{r} , Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} und Impulsvektor $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$ ist der klassische Drehimpulsvektor \mathbf{J} als

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m \mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (1.32)$$

definiert. Bei der quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms (Kapitel 7) werden wir einsehen, daß wir für das Elektron-Proton-System im Ausdruck für \mathbf{J} die Masse m durch die *reduzierte Masse* μ ersetzen müssen. Die reduzierte

Masse ist gegeben als

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}, \quad (1.33)$$

wobei m_e die Elektronenmasse und m_p die Protonenmasse ist. Da $m_p \gg m_e$ ist, haben wir $\mu \approx m_e$.

In der Newton'schen Mechanik kann der Vektorbetrag $|\mathbf{J}|$ jeden nicht-negativen Wert annehmen. Für das Wasserstoffatom hat Bohr, wie bereits erwähnt, eine Quantisierungsbedingung postuliert, wonach

$$|\mathbf{J}| = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.34)$$

Wir haben hier die Bezeichnung \hbar ('h-quer') für die Größe $h/2\pi$ eingeführt. Im Bohr'schen Modell umkreist das Elektron das Proton mit konstantem Radius r und konstantem Geschwindigkeitsbetrag $|\mathbf{v}|$ (siehe Abb. 1.9). Unter diesen Bedingungen gilt

$$\mu r |\mathbf{v}| = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.35)$$

Mittels Beziehungen aus der klassischen Mechanik läßt sich relativ einfach zeigen, daß die Quantisierungsbedingung aus Gln (1.35) zum folgenden Ausdruck für die Energie des Wasserstoffatoms führt:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.36)$$

Hier ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und e ist die Elementarladung.

Setzen wir

$$R = \frac{\mu e^4}{8 h^3 c \epsilon_0^2} \quad (1.37)$$

stimmen die Gleichungen (1.28) und (1.36) überein. Das Bohr-Modell kann also die Balmer'schen Beobachtungen erklären. Auch konnte Bohr mittels Gln. (1.37) einen Wert für R berechnen und erhielt $R \approx 110500 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert weicht weniger als 1% vom experimentell ermittelten Wert ab.

Kapitel 2

Grundbegriffe der Quantenmechanik

2.1 Koordinaten

Um ein physikalisches System (Atom, Molekül, etc.) quantenmechanisch beschreiben zu können, benötigen wir einen Satz von *Koordinaten*, also Parametern, mit welchen wir die augenblickliche Lage des Systems eindeutig beschreiben können. Als Beispiel können wir uns ein System aus N Teilchen vorstellen, die sich im Raum bewegen. Wenn wir jetzt ein kartesisches Achsensystem xyz im Raum einführen, können wir jedem Teilchen drei kartesische Koordinaten (x_i, y_i, z_i) zuordnen, die seine augenblickliche Position im Raum definieren. Dabei ist $i = 1, 2, \dots, N$; mit $N =$ Gesamtzahl der Teilchen. Der Gesamtsatz von $3N$ Koordinaten $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$ beschreibt dann das Gesamtsystem. Man sagt, daß die $3N$ Zahlenwerte $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$ einen Punkt im *Konfigurationsraum* des physikalischen Systems definieren.

Im allgemeinen werden wir die Bezeichnung $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ für die Koordinaten eines willkürlichen physikalischen Systems verwenden. Um die Gesetze der Quantenmechanik verwenden zu können, müssen wir zusätzlich ein *Volumenelement* im Konfigurationsraum definieren. Wenn die Koordinaten q_i kartesisch sind, ist die natürliche Definition dieses Volumenelementes $dV = dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$. Es ist aber auch möglich (und manchmal für nicht-kartesische Koordinaten sinnvoll), das Volumenelement als $dV = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$ zu definieren, wobei man die Funktion $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ innerhalb gewisser Grenzen frei wählen kann. In den quantenchemischen Anwendungen, die wir in diesem Kurs antreffen werden, gilt aber normalerweise $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = 1$.

2.2 Die Wellenfunktion

Die zentrale Annahme der Quantenmechanik ist, daß der Zustand eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit durch eine bestimmte Funktion, die *Wellenfunktion* $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$, die von den Koordinaten im Konfigurationsraum abhängt, beschrieben werden kann. Die Funktion ψ ist im allgemeinen *komplex*, sie läßt sich also als

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) &= \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \\ &+ i \mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \end{aligned} \quad (2.1)$$

schreiben, wobei die beiden Funktionen $\mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$ (der *Realteil*) und $\mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$ (der *Imaginärteil*) reell sind, und $i^2 = -1$ ist.

Die Wellenfunktion $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ muß die folgenden Bedingungen erfüllen:

- $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ muß *eindeutig* sein,
- $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ muß *stetig* sein und
- $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ muß *normierbar* sein.

Wir werden die Bedeutung dieser Bedingungen im folgenden erörtern.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion repräsentiert eine Wahrscheinlichkeitsdichte: Die Wahrscheinlichkeit, daß sich bei einer beliebigen Messung das System im Bereich dV bezüglich des speziellen Punktes $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ des Konfigurationsraumes befindet, ist

$$dP = \frac{|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2}{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'} dV \quad (2.2)$$

wobei sich die Integration im Nenner über den gesamten Konfigurationsraum [das heißt, über alle sinnvollen Werte von $(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)$] erstrecken muß.

Das Betragsquadrat einer komplexen Zahl $z = x + iy$ [wobei $x = \mathbf{Re}(z)$ und $y = \mathbf{I}(z)$ beide reell sind] ist als

$$|z|^2 = z^* z \quad (2.3)$$

definiert, wobei die *konjugiert komplexe Zahl* als $z^* = x - iy$ gegeben ist. Man kann einfach nachvollziehen, daß

$$|z|^2 = z^* z = x^2 + y^2, \quad (2.4)$$

so daß $|z|^2$ eine reelle Zahl ist. Die Funktion

$$|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 = \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 + \mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 \quad (2.5)$$

ist deshalb auch reell, und die differentielle Wahrscheinlichkeit in der Gleichung (2.2) nimmt nur reelle Werte an, auch wenn $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ komplex ist.

Die Gleichung (2.2) zeigt, daß dP invariant bezüglich einer Multiplikation von $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ mit einer beliebigen komplexen Konstante $c \neq 0$ ist: es ergibt sich daraus kein neuer physikalischer Zustand. Wenn $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ eine willkürliche Wellenfunktion ist, definiert man deshalb normalerweise die *normierte Wellenfunktion*

$$\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \frac{\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)}{\sqrt{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'}}. \quad (2.6)$$

Die Wellenfunktion $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ist dann normierbar, wenn das Normierungintegral

$$\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV' \quad (2.7)$$

berechnet werden kann.

Die normierte Funktion $\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ erfüllt die Gleichungen

$$\int |\psi'(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV' = 1 \quad (2.8)$$

und

$$dP = |\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 dV. \quad (2.9)$$

Wir werden im folgenden stets davon ausgehen, daß die Wellenfunktionen, die wir antreffen, normiert sind ¹.

Für den späteren Gebrauch definieren wir das *Skalarprodukt* [oder *Überlappungsintegral*] zweier Wellenfunktionen $\psi_1(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\psi_2(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dV. \quad (2.10)$$

Es wird hier stillschweigend vorausgesetzt, daß die beiden Wellenfunktionen von denselben Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ abhängen. Ist für ψ_1 und ψ_2 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$, dann sagt man, daß die beiden Wellenfunktionen zueinander *orthogonal* sind.

¹Die Wellenfunktion ist dann bis auf einen Phasenfaktor $\exp(i\delta)$ mit reellem δ festgelegt.

2.3 Operatoren

Wir setzen voraus, daß der Begriff einer *Funktion* hinlänglich bekannt ist. Eine Funktion $f(x)$ ist eine Vorschrift, die die Zahl x mit einer anderen Zahl, $y = f(x)$, verknüpft. Man liefert sozusagen der Funktion eine Eingabe x und bekommt, in Abhängigkeit von dieser Zahl, eine Ausgabe y . Ein *Operator* \hat{O} (wir werden Operatoren mit einem Dach kennzeichnen) ist ein funktionsähnlicher Mechanismus, der auch eine Eingabe fordert und eine Ausgabe liefert, aber für den Operator sind die Ein- und Ausgaben nicht Zahlen, sondern *Funktionen*. Der Operator nimmt als Eingabe eine Funktion und liefert als Ausgabe eine (andere) Funktion.

Normalerweise betrachten wir Operatoren, die Verknüpfungen zwischen den möglichen Wellenfunktionen eines gegebenen physikalischen Systems bilden. Die möglichen Ein- und Ausgabefunktionen hängen folglich alle von den Koordinaten ($q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n$) ab. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist ein einziges Teilchen, das eine eindimensionale Bewegung entlang der x -Achse ausführt. Der Konfigurationsraum dieses Systems wird durch eine Koordinate x beschrieben, die die Lage des Teilchens auf der Achse definiert, und die möglichen Wellenfunktionen sind alle von der Form $\psi(x)$. Beispiele für Operatoren, die für dieses System quantenmechanisch interessant sind, sind der *Positionoperator* $\hat{O}_x = x$ und der *Impulsoperator* (siehe unten) $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$. Angewandt auf eine Eingabefunktion $\psi(x)$ liefert der Operator $\hat{O}_x = x$ die "Ausgabefunktion"

$$\phi_1(x) = [\hat{O}_x\psi](x) = x\psi(x). \quad (2.11)$$

Die Schreibweise $[\hat{O}_x\psi](x)$ soll hier andeuten, daß $\hat{O}_x\psi$ eine neue Funktion ist, die von x abhängt. Die Wirkung des Operators \hat{O}_x ist also darin, die Eingabefunktion mit x zu multiplizieren; dieser Operator ist ein *Multiplikationsoperator*. Der Operator \hat{p} liefert angewandt auf $\psi(x)$ die Ausgabefunktion

$$\phi_2(x) = [\hat{p}\psi](x) = -i\hbar\frac{d\psi}{dx}(x), \quad (2.12)$$

das heißt im wesentlichen die erste Ableitung von $\psi(x)$ nach x ; dieser Operator ist ein *Differentialoperator*. Eine akzeptable Wellenfunktion für das Ein-Teilchen-System (als harmonischer Oszillator) wäre zum Beispiel die normierte Gaussfunktion

$$\psi(x) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-ax^2) \quad (2.13)$$

wobei a eine reelle, positive Konstante ist. Für diese Funktion ist

$$[\hat{O}_x\psi](x) = x \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-ax^2) \quad (2.14)$$

und

$$[\widehat{p}\psi](x) = 2i\hbar ax \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-ax^2). \quad (2.15)$$

2.4 Meßbare Größen

Wir betrachten jetzt irgendeine physikalische Größe f (Energie, Impuls, Drehimpuls etc.), die den Zustand eines quantenmechanischen Systems beschreibt. Es gibt ein zentrales Postulat der Quantenmechanik, daß jeder dieser Größen ein Operator \widehat{f} zugeordnet ist. Hier sind f und \widehat{f} verschiedene Gebilde: f ist eine Zahlengröße, und \widehat{f} ist ein Operator. Wir werden unten sehen, wie man, ausgehend von der Definition der physikalischen Größe f , den Operator \widehat{f} herleiten kann.

Die möglichen Werte, die die Größe f annehmen kann, ist durch die *Eigenwertgleichung*

$$\widehat{f}\psi_{f_m} = f_m\psi_{f_m} \quad (2.16)$$

bestimmt. In dieser Gleichung ist f_m eine Zahlengröße, ein *Eigenwert*, und ψ_{f_m} ist eine Wellenfunktion, eine *Eigenfunktion* [wir gehen wie üblich stillschweigend davon aus, daß die Wellenfunktion von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ unseres physikalischen Systems abhängt]. Sowohl f_m als auch ψ_{f_m} sind in der Gleichung (2.16) unbekannt. Wir suchen also Paare (f_m, ψ_{f_m}) von jeweils einem Zahlenwert und einer Wellenfunktion, für die die Gleichung (2.16) erfüllt ist. Die Gesamtheit aller Werte f_m , die zusammen mit einer Wellenfunktion ψ_{f_m} eine Lösung der Gleichung (2.16) bilden, nennt man das *Spektrum* der Eigenwerte der physikalischen Größe f . Dieses Spektrum kann entweder stetige Wertefolgen durchlaufen und wird dann *kontinuierlich* genannt, oder die Eigenwerte können diskrete Zahlenwerte bilden, man spricht dann von einem *diskreten Spektrum*. Es besteht auch die Möglichkeit, daß das Spektrum sich aus kontinuierlichen und diskreten Teilen zusammensetzt.

Wenn ψ_1 und ψ_2 zwei Wellenfunktionen sind, definieren wir das *Matrixelement* des Operators \widehat{f} zwischen diesen beiden Funktionen

$$\langle \psi_1 | \widehat{f} | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \{ \widehat{f} \psi_2 \} dV. \quad (2.17)$$

Für $\psi_1 = \psi_2$ entsteht ein besonderes Matrixelement,

$$\langle \psi_1 | \widehat{f} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* \{ \widehat{f} \psi_1 \} dV. \quad (2.18)$$

Wir nennen diese Größe den *Erwartungswert* des Operators \widehat{f} für ein physikalisches System mit der Wellenfunktion ψ_1 . Wenn wir für ein solches System Messungen der

Größe f durchführen, wird jede Messung einen der möglichen f -Werte f_m als Ergebnis liefern, jedoch nicht notwendigerweise immer denselben Wert. Nach vielen Messungen wird aber der Mittelwert der gemessenen Werten sich dem Erwartungswert $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$ nähern.

Die Quantenmechanik stellt als Bedingung für einen Operator \hat{f} , der eine physikalische Größe f darstellt, daß er *hermitesch* sein muß. In der Schreibweise der Gleichung (2.17) bedeutet dies

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{f} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.19)$$

oder

$$\int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_2 \} dV = \int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_2 dV. \quad (2.20)$$

oder für den Erwartungswert (mit $\psi_1 = \psi_2$)

$$\int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_1 \} dV = \int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_1 dV. \quad (2.21)$$

Die Gleichung (2.21) zeigt, daß der Erwartungswert eines hermiteschen Operators gleich bleibt, wenn man ihn in die konjugiert komplexe Form überführt, das heißt

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle^*. \quad (2.22)$$

Folglich muß $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$ reell sein. Die Tatsache, daß quantenmechanisch akzeptable Operatoren \hat{f} hermitesch sein müssen, garantiert also, daß die Theorie reelle Erwartungswerte liefert, die mit physikalischen Meßergebnissen verglichen werden können.

Betrachten wir eine normierte Eigenfunktion ψ_{f_m} des Operators \hat{f} , für die $\hat{f} \psi_{f_m} = f_m \psi_{f_m}$ ist, erhalten wir für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \psi_{f_m} | \hat{f} | \psi_{f_m} \rangle &= \int \psi_{f_m}^* \{ \hat{f} \psi_{f_m} \} dV \\ &= \int \psi_{f_m}^* \{ f_m \psi_{f_m} \} dV = f_m \int \psi_{f_m}^* \psi_{f_m} dV \\ &= f_m \langle \psi_{f_m} | \psi_{f_m} \rangle = f_m, \end{aligned} \quad (2.23)$$

wobei wir benutzt haben, daß die Funktion ψ_{f_m} normiert ist. Der Eigenwert f_m kann also in der Form des Erwartungswertes $\langle \psi_{f_m} | \hat{f} | \psi_{f_m} \rangle$ geschrieben werden und muß folglich reell sein. Die erlaubten Werte der physikalischen Größe f sind also alle reell und können mit physikalischen Meßergebnissen verglichen werden.

2.5 Operatoralgebra

Die Quantenmechanik stellt als weitere Bedingung für den Operator \hat{f} , daß er *linear* sein muß, das heißt, wenn ψ_1 und ψ_2 zwei Wellenfunktionen und c_1 und c_2 zwei komplexen Konstanten sind, muß gelten:

$$\hat{f}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{f}\psi_1 + c_2\hat{f}\psi_2. \quad (2.24)$$

Operatoren lassen sich addieren. Mit dem Operator $\hat{f} + \hat{g}$ meinen wir

$$(\hat{f} + \hat{g})\psi = \hat{f}\psi + \hat{g}\psi. \quad (2.25)$$

Man kann auch Operatoren verknüpfen (gewöhnlich nennt man dies ‘‘Operatormultiplikation’’). Aus den Operatoren \hat{f} und \hat{g} , bilden wir das ‘‘Produkt’’ $\hat{f}\hat{g}$, das wie folgt zu verstehen ist. Um die Wirkung des Operators $\hat{f}\hat{g}$ auf eine Wellenfunktion ψ bestimmen zu können, lassen wir zunächst \hat{g} auf ψ wirken und erhalten die neue Funktion $\phi = \{\hat{g}\psi\}$. Wir lassen dann \hat{f} auf ϕ wirken. Das heißt, mit

$$\phi = \{\hat{g}\psi\} \quad (2.26)$$

ist

$$\hat{f}\hat{g}\psi = \hat{f}\phi. \quad (2.27)$$

In unserem Beispiel mit einem einzigen Teilchen, das eine ein-dimensionale Bewegung entlang einer x -Achse ausführt (Abschnitt 2.3), sind wir den Operatoren $\hat{O}_x = x$ und $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$ begegnet. Lassen wir nun den ‘‘Produktoperator’’ $\hat{p}\hat{O}_x$ auf eine Wellenfunktion $\psi(x)$ wirken, erhalten wir

$$\phi(x) = \hat{O}_x\psi(x) = x\psi(x) \quad (2.28)$$

und nach den gewöhnlichen Regeln der Differentiation

$$\begin{aligned} \hat{p}\phi(x) &= \hat{p}\{x\psi(x)\} = -i\hbar\frac{d}{dx}\{x\psi(x)\} \\ &= -i\hbar\{\psi(x) + x\frac{d\psi}{dx}(x)\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Wir finden also

$$\hat{p}\hat{O}_x\psi(x) = -i\hbar\{\psi(x) + x\frac{d\psi}{dx}(x)\}. \quad (2.30)$$

Es läßt sich einfach zeigen, daß

$$\hat{O}_x\hat{p}\psi = -i\hbar x\frac{d\psi}{dx}(x). \quad (2.31)$$

Wir sehen, daß im diesem Falle

$$\widehat{p}\widehat{O}_x \neq \widehat{O}_x\widehat{p} \quad (2.32)$$

ist, da diese beiden Operatoren nicht zum selben Ergebnis führen, wenn man sie auf eine willkürliche Wellenfunktion ψ anwendet. Wenn zwei Operatoren \widehat{f} und \widehat{g} die Ungleichung

$$\widehat{f}\widehat{g} \neq \widehat{g}\widehat{f} \quad (2.33)$$

erfüllen, sagt man, daß sie nicht *kommutieren*.

Der *Kommutator* zweier Operatoren \widehat{f} und \widehat{g} wird als

$$[\widehat{f}, \widehat{g}] = -[\widehat{g}, \widehat{f}] = \widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} \quad (2.34)$$

definiert.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.30) und (2.31) können wir einfach den Kommutator $[\widehat{p}, \widehat{O}_x]$ berechnen. Wir haben mit $\psi = \psi(x)$

$$\begin{aligned} [\widehat{p}, \widehat{O}_x]\psi(x) &= (\widehat{p}\widehat{O}_x - \widehat{O}_x\widehat{p})\psi \\ &= (\widehat{p}\widehat{O}_x)\psi - (\widehat{O}_x\widehat{p})\psi \\ &= -i\hbar\left\{\psi(x) + x\frac{d\psi}{dx}(x)\right\} + i\hbar x\frac{d\psi}{dx}(x) \\ &= -i\hbar\psi(x) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Als Operatorgleichung würde man dies als

$$[\widehat{p}, \widehat{O}_x] = -i\hbar \quad (2.36)$$

schreiben.

2.6 Der Operator \widehat{f}

Wir werden jetzt beschreiben, wie man, ausgehend von der klassischen Größe f den quantenmechanischen Operator \widehat{f} konstruiert. In diesem Verfahren spielen die klassische Energie E und der ihr zugeordnete Operator, der *Hamiltonoperator* \widehat{H} , eine besondere Rolle, und wir werden deshalb zunächst beschreiben, wie man den Hamiltonoperator eines Systems aufstellt.

Wenn das System durch die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ beschrieben wird, können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik die klassische kinetische Energie T des Systems herleiten. T ist eine Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der zugehörigen Geschwindigkeiten $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n)$, die durch die zeitlichen Ableitungen

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (2.37)$$

gegeben sind, wobei t die Zeit ist. Das heißt, T ist eine Funktion der Koordinaten und deren zeitlichen Ableitungen

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n). \quad (2.38)$$

Wir führen jetzt den klassischen Impuls p_i ein, der als

$$p_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n) = \frac{\partial(T - V)}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.39)$$

definiert ist, wobei V die potentielle Energie des Systems darstellt. Wir betrachten in diesem Buch nur den Normalfall, wobei V von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ aber nicht von den Geschwindigkeiten $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n)$ abhängt. Dann gilt

$$p_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n) = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.40)$$

Die n Gleichungen (2.40) [für $i = 1, 2, \dots, n$] können invertiert werden, so daß man \dot{q}_i als Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der Impulse $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$ erhält:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (2.41)$$

Diese Gleichungen werden nun in die Gleichung (2.38) eingesetzt, so daß man die klassische kinetische Energie als eine Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der Impulse $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$ erhält. Wenn die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ *kartesisch* sind, kann diese Funktion

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n) \quad (2.42)$$

direkt als ein quantenmechanischer Operator \hat{T} interpretiert werden. Dabei faßt man die Koordinaten q_i als Multiplikationsoperatoren auf, und die klassischen Impulse p_i werden durch die Operatoren

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (2.43)$$

ersetzt. Für nicht-kartesische Koordinaten [zum Beispiel Bindungswinkel und Kernabstände] ist die Transformation zum quantenmechanischen Operator komplizierter, siehe Bunker und Jensen [P.R. Bunker und P. Jensen, "Molecular Symmetry and Spectroscopy", 2nd Edition, NRC Research Press, Ottawa, 1998], Abschnitt 9.2.

Im allgemeinen können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik jede physikalische Größe f zunächst als Funktion der Koordinaten q_i und ihrer Zeitableitungen \dot{q}_i , und dann als Funktion der Koordinaten q_i und der klassischen Impulse p_i schreiben,

$$f = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (2.44)$$

Für kartesische Koordinaten q_i können wir die in der Gleichung (2.43) definierte Substitution durchführen und damit den quantenmechanischen Operator \hat{f} erhalten.

Das Teilchen mit der Masse m , das sich entlang einer x -Achse bewegt, hat nach den Gesetzen der klassischen Mechanik die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}mV^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2, \quad (2.45)$$

wobei $V = \dot{x}$ seine Geschwindigkeit ist. Nach Gleichung (2.40) ist sein klassischer linearer Impuls dann

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}, \quad (2.46)$$

so daß die Geschwindigkeit \dot{x} durch

$$\dot{x} = \frac{1}{m}p \quad (2.47)$$

gegeben ist. Wenn wir diesen Ausdruck in die Gleichung (2.45) einsetzen, erhalten wir die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2m}p^2, \quad (2.48)$$

die wir mittels der Gleichung (2.43) in einen quantenmechanischen Operator transformieren können:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (2.49)$$

Dies ist der Operator der kinetischen Energie für das betrachtete Ein-Teilchen-System. Wenn äussere Kräfte, die nicht zeitabhängig sind, auf das Teilchen wirken, können wir dies durch eine Potentialfunktion $V(x)$ beschreiben. Die totale, klassische Energie des Systems erhalten wir dann, indem wir die klassische kinetische Energie T (Gleichung (2.48)) und die potentielle Energie $V(x)$ addieren:

$$E = T + V(x) = \frac{1}{2m}p^2 + V(x). \quad (2.50)$$

Man nennt diesen Ausdruck die klassische *Hamiltonfunktion*. Der zugehörige quantenmechanische Operator (der *Hamiltonoperator*) ist

$$\hat{H} = \hat{T} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (2.51)$$

Der Operator \hat{T} ist durch die Gleichung (2.49) gegeben, und die Funktion $V(x)$ wird in ihrer quantenmechanischen Form als *Multiplikationsoperator* interpretiert, sie ist also scheinbar ungeändert durch die Transformation, aber in der Quantenmechanik ist ihr Effekt, die Wellenfunktionen mit dem Funktionswert $V(x)$ zu multiplizieren. Der Effekt des Operators \hat{H} auf eine willkürliche Wellenfunktion $\psi(x)$ ist also

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x) + V(x)\psi(x). \quad (2.52)$$

Die Erstellung eines Operators durch die Ersetzung klassischer Impulse durch Impulsoperatoren wird gewöhnlicherweise *Operatorersatzungsprinzip* genannt.

Wir werden das Operatorersatzungsprinzip benutzen, um Hamiltonoperatoren für mehrere Modellsysteme aufzustellen:

- ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialkasten [Abschnitt 3.2.1],
- ein Teilchen in einem dreidimensionalen Potentialkasten [Abschnitt 3.3.1],
- einen eindimensionalen harmonischen Oszillator [Abschnitt 4.1.3],
- ein Teilchen, das eine Kreisbewegung ausführt [Abschnitt 5.2.1],
- ein Teilchen auf einer Kugelfläche [Abschnitt 6.2.1], sowie
- das wasserstoffähnliche Atom [Abschnitt 7.1].

2.7 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die möglichen Energiewerte eines Systems werden mittels der Eigenwertgleichung (2.16) mit $\hat{f} = \hat{H}$ bestimmt, das heißt im allgemeinen

$$\hat{H}\psi_j(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_j\psi_j(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.53)$$

Diese Gleichung wird die zeitunabhängige *Schrödingergleichung* eines Systems genannt. Die Gleichungen hat viele Lösungen (E_j, ψ_j) , die durch den Index j numeriert werden.

Für das Teilchen auf der x -Achse wäre die Gleichung (2.53)

$$\hat{H}\psi_j(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial x^2}(x) + V(x)\psi_j(x) = E_j\psi_j(x). \quad (2.54)$$

Wie wir schon erwähnt haben, suchen wir hier die Energiewerte E_j und die zugehörigen Wellenfunktionen $\psi_j(x)$, die die Gleichung (2.54) erfüllen. Das einfachste Beispiel der Gleichung (2.54) ist der Fall, wenn $V(x) = 0$, das heißt, wenn keine

äusseren Kräfte die Bewegung des Teilchens beeinflussen. Die Gleichung (2.54) wird dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial x^2}(x) = E_j \psi_j(x). \quad (2.55)$$

Man kann einfach nachprüfen, daß die Funktion

$$\psi_j(x) = A_j \exp(-ik_j x) \quad (2.56)$$

und die Energie

$$E_j = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} \quad (2.57)$$

eine Lösung ist, wobei die Werte für k_j und x reell sind,

$$\exp(-ik_j x) = \cos(-k_j x) + i \sin(-k_j x) = \cos(k_j x) - i \sin(k_j x); \quad (2.58)$$

k_j und A_j sind Konstanten. Es läßt sich zeigen, daß die Lösungen in den Gleichungen (2.56)-(2.57) alle möglichen Lösungen sind. Da wir die reelle Zahl k_j frei wählen können, kann die Energie E_j offensichtlich alle positiven Werte annehmen. Das Energiespektrum des freien Teilchens ist also *kontinuierlich*.

Auch für einige Fälle mit $V(x) \neq 0$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung (2.54) bekannt. Zum Beispiel erhält man für

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.59)$$

die Schrödingergleichung des sogenannten *harmonischen Oszillators*; die Lösung der Schrödingergleichung für diese Potentialfunktion (die ein *diskretes*, gequanteltes Energiespektrum ergibt) ist das Thema vom Kapitel 4.

2.8 Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion

Bisher haben wir nur die Verhältnisse eines Systems zu einer bestimmten Zeit t betrachtet. Im Prinzip müssen wir auch die Zeitentwicklung des Systems berücksichtigen. Für das allgemeine, durch die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ definierte System beschreiben wir diese Zeitentwicklung durch eine zeitabhängige Wellenfunktion, $\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)$. Die nicht-zeitabhängigen Wellenfunktionen, die wir bisher betrachtet haben, können als Funktionswerte von Ψ zu einer bestimmten Zeit t_0 aufgefaßt werden:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t_0). \quad (2.60)$$

Die Funktion Ψ erhält man als Lösung der *Wellengleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi. \quad (2.61)$$

Die Lösungen der Wellengleichung sind mit den Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.53) eng verknüpft. Wenn wir nämlich für das allgemeine System die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst und *alle* Energie-Eigenwerte E_m mit zugehörigen Wellenfunktionen $\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ermittelt haben (wobei m eine ganze Zahl ist, die die Lösungen numeriert; $m = 0, 1, 2, \dots$) läßt sich zeigen, daß die Funktionen ψ_m ein *vollständiges Funktionensystem* bilden (weil sie sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators, in diesem Fall \hat{H} , sind). Dies heißt, daß jede Funktion ψ , die als Wellenfunktion für das System akzeptabel ist, exakt als Linearkombination dieser Funktionen geschrieben werden kann:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.62)$$

Die Summe enthält normalerweise unendlich viele Summanden.

Wenn wir jetzt wissen, daß zur Zeit t_0 die Wellenfunktion des Systems $\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ist, können wir diese Funktion als Linearkombination der Funktionen ψ_m schreiben:

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m^{(0)} \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.63)$$

Man kann nun einfach nachprüfen, daß die Wellengleichung dann die folgende Lösung hat

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \sum_m c_m^{(0)} \exp \left[-\frac{iE_m(t-t_0)}{\hbar} \right] \\ &\times \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \end{aligned} \quad (2.64)$$

die die Gleichung

$$\hat{H}\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) = E_k \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) \quad (2.65)$$

erfüllt. Wenn wir die Schrödingergleichung gelöst haben, können wir einfach die Wellengleichung lösen.

Ein Spezialfall für die Lösung der Wellengleichung tritt dann auf, wenn wir wissen, daß das System zur Zeit $t = t_0$ in einem Zustand ψ_k ist, der ein Eigenzustand des Hamiltonoperators ist:

$$\hat{H}\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k \psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.66)$$

In diesem Fall sind also in der Gleichung (2.63) alle Entwicklungskoeffizienten $c_m^{(0)}$ gleich Null, außer $c_k^{(0)} = 1$. Die in der Gleichung (2.64) gegebene Lösung der Wellengleichung wird folglich

$$\begin{aligned} \Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \exp \left[-\frac{iE_k(t-t_0)}{\hbar} \right] \\ &\times \psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Setzen wir für einen Moment

$$\theta = \frac{E_k(t - t_0)}{\hbar}, \quad (2.68)$$

kann man einfach nachprüfen, daß

$$\begin{aligned} |\exp(-i\theta)|^2 &= \exp(-i\theta)^* \exp(-i\theta) \\ &= \exp(+i\theta) \exp(-i\theta) = (\cos \theta + i \sin \theta) \\ &\times (\cos \theta - i \sin \theta) = 1 \end{aligned} \quad (2.69)$$

ist. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} |\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2 &= |\exp(-i\theta)|^2 \\ &\times |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 \\ &= |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 \end{aligned} \quad (2.70)$$

Die Größe $|\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2$ ist also zeitunabhängig. Diese Größe ist aber genau die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ zur Zeit t (Abschnitt 2.2). Ferner läßt sich einfach zeigen, daß jeder Erwartungswert (Gleichung (2.18))

$$\langle \Psi_k | \hat{f} | \Psi_k \rangle = \int \Psi_k^* \{ \hat{f} \Psi_k \} dV \quad (2.71)$$

zeitunabhängig ist, wenn der Operator \hat{f} zeitunabhängig ist. Wenn ein Beobachter physikalische Messungen an einem System, das sich zur Zeit $t = t_0$ im Zustand ψ_k befindet, vornimmt, wird er keine zeitliche Änderung feststellen können. Zu jedem späteren Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten genau so, als sie zur Zeit t_0 war, und die Erwartungswerte aller zeitunabhängigen Operatoren sind auch mit der Zeit unveränderlich. Die durch die Gleichung (2.67) gegebenen Zustände Ψ_k werden folglich *stationäre Zustände* genannt.

2.9 Das Variationsprinzip

Betrachten wir eine allgemeine Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (2.72)$$

mit den normierten Lösungen $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$, $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Nehmen wir aus pädagogischen Gründen an, daß das Energiespektrum des Hamiltonoperators

\hat{H} diskret (Abschnitt 2.4) ist². Wir stellen uns auch vor, wir hätten die Eigenwerte nach ihrer Größe geordnet: $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$.

Wir lassen nun $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ eine willkürliche, normierte Wellenfunktion sein, die etwaige Symmetriebedingungen des Systems (insbesondere das Pauliprinzip) erfüllt. Wie wir es schon im Abschnitt 2.8 diskutiert haben, bildet der Gesamtsatz aller Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem*. Dies bedeutet, daß wir die willkürliche Wellenfunktion $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ als Linearkombination der Funktionen $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$ schreiben können

$$\phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (2.73)$$

Wir berechnen jetzt den Erwartungswert (Gln (2.18)) des Hamiltonoperators \hat{H} für die Wellenfunktion $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \hat{H} \right| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k E_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Dabei haben wir die Gleichung (2.72) benutzt. Wir haben vorausgesetzt, daß die Lösungen ψ_m normiert sind. Man kann ferner zeigen, daß verschiedene Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal zueinander sind (Gln. (2.10)). Wir können diese Ergebnisse als

$$\langle \psi_m | \psi_k \rangle = \delta_{mk} \quad (2.75)$$

zusammenfassen, wobei das Kronecker-Symbol δ_{mk} ist:

$$\delta_{mk} = \begin{cases} 1 & \text{für } m = k \\ 0 & \text{für } m \neq k. \end{cases} \quad (2.76)$$

Wir erhalten dann den Erwartungswert (2.74) als

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m. \quad (2.77)$$

²Das Variationsprinzip gilt für jedes Schrödingerproblem, egal ob das Spektrum diskret oder kontinuierlich ist. Der Einfachheit halber beweisen wir aber nur das Variationsprinzip für diskrete Spektren.

Dieser Ausdruck ist eine Linearkombination aller möglichen Eigenwerte E_m des Hamiltonoperators \hat{H} , wobei jeder Eigenwert einen nicht-negativen Koeffizienten $|a_m|^2 \geq 0$ hat. Daraus folgt, daß wir die Summe (2.77) mit einer Summe vergleichen können, bei welcher alle E_m -Werte durch den kleinsten Eigenwert, E_0 , ersetzt sind. Dies ergibt die folgende Relation

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0 \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \quad (2.78)$$

Da wir vorausgesetzt haben, daß die willkürliche Wellenfunktion ϕ normiert sei, gilt

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1. \quad (2.79)$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right. \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \delta_{mk} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Die Gleichungen (2.79) und (2.80) ergeben also

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 = 1 \quad (2.81)$$

und wir können dies in den Ausdruck (2.78) einsetzen und erhalten

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0. \quad (2.82)$$

Damit nun der Spezialfall eintritt, bei welchem

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m = E_0 \quad (2.83)$$

müssen die Entwicklungskoeffizienten a_m durch

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{für } m = 0 \\ 0 & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \quad (2.84)$$

gegeben sein. In diesem Falle ist

$$\phi = \psi_0 \quad (2.85)$$

oder

$$\hat{H}\phi = E_0\phi, \quad (2.86)$$

so daß ϕ die Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur Energie E_0 gehört.

Wir sehen also: Wenn wir eine willkürliche Wellenfunktion ϕ nehmen und mit ihr den Erwartungswert des Hamiltonoperators $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$ berechnen, dann ist dieser Erwartungswert notwendigerweise größer als der kleinste Eigenwert des Hamiltonoperators, E_0 .

Wir nennen dieses allgemeine Prinzip *das Variationsprinzip*. Der Erwartungswert E_0 wird ferner nur erreicht für $\phi = \psi_0$, das heißt, wenn ϕ gleich der Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur kleinstmöglichen Energie E_0 gehört.

2.10 Basisfunktionen und Matrizen

Im Abschnitt 2.8 haben wir die Tatsache erwähnt, daß sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem* bilden. Wir können diese Tatsache benutzen, um ein allgemeines Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung (2.53)

$$\hat{H}\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.87)$$

herzuleiten. Wir wissen, daß sämtliche Eigenfunktionen des Operators \hat{H} ein vollständiges Funktionensystem bilden. Dies nützt uns aber zunächst nichts, weil wir die Eigenfunktionen nicht kennen. Oft ist es aber möglich, durch (drastische) *Näherungen*, den Hamiltonoperator \hat{H} durch einen angenäherten Hamiltonoperator \hat{H}_0 zu ersetzen, dessen Eigenfunktionen bekannt sind. Zum Beispiel kann man bei der Lösung der Elektronen-Schrödingergleichung eines Moleküls einen stark vereinfachten Hamiltonoperator dadurch erhalten, daß man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und nur die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen betrachtet. Ein weiteres Beispiel kann aus der molekularen Rotations-Vibrations-Theorie entliehen werden, wo man zu Beginn den Hamiltonoperator der Vibration durch den Hamiltonoperator eines Satzes nicht-gekoppelter harmonischer Oszillatoren ersetzt. Wir nehmen also an, daß wir einen vereinfachten Hamiltonoperator \hat{H}_0 erhalten haben, dessen Eigenwerte $E_k^{(0)}$ und Eigenfunktionen $\phi_k^{(0)}$ bekannt sind

$$\hat{H}_0\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k^{(0)}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.88)$$

Die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ sind auch sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators (\hat{H}_0) und bilden folglich ein vollständiges Funktionensystem. Die Idee ist jetzt,

die Eigenfunktionen ψ_m des Operators \hat{H} als Linearkombinationen der Funktionen $\phi_k^{(0)}$ zu schreiben:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_k c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.89)$$

Da die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ ein vollständiges Funktionensystem bilden, können wir dies ohne Einschränkung tun. Wir nennen die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ *Basisfunktionen* für die Eigenfunktionen ψ_m . Wir setzen Gleichung (2.89) in die Gleichung (2.87) ein und erhalten

$$\sum_k c_{km} \hat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_k^{(0)} \quad (2.90)$$

Wir multiplizieren jetzt beide Seiten dieser Gleichung mit der konjugiert komplexen Basisfunktion $\phi_n^{(0)*}$:

$$\sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \hat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} \quad (2.91)$$

und integrieren über den Konfigurationsraum:

$$\sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \hat{H} \phi_k^{(0)} dV = E_m \sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV \quad (2.92)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung erkennen wir das *Matrixelement* des Operators \hat{H} (Gleichung (2.17))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \hat{H} \phi_k^{(0)} dV \quad (2.93)$$

wieder, und auf der rechten Seite finden wir das *Überlappungsintegral* (Gleichung (2.10))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \quad (2.94)$$

Wir können also die Gleichung (2.92) wie folgt schreiben:

$$\sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km} = E_m \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}. \quad (2.95)$$

Wir definieren jetzt drei Matrizen: Die Matrix \mathbf{H} hat die Elemente

$$H_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle \quad (2.96)$$

und wird als die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators im Basissatz $\{\phi_k^{(0)}\}$ bezeichnet, die Matrix \mathbf{S} hat die Elemente

$$S_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle, \quad (2.97)$$

und der Spaltenvektor \mathbf{c}_m hat die Elemente

$$\{\mathbf{c}_m\}_k = c_{km}. \quad (2.98)$$

Wir können nun die Gleichung (2.95) als Matrixgleichung schreiben

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_m = E_m\mathbf{S}\mathbf{c}_m \quad (2.99)$$

oder

$$[\mathbf{H} - E_m\mathbf{S}]\mathbf{c}_m = \mathbf{0}. \quad (2.100)$$

Diese Gleichung stellt das *Eigenwertproblem* einer Matrix dar, und sie wird auch als eine *Säkulargleichung* bezeichnet. Die Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} sind *quadratisch*, das heißt, die Anzahl ihrer Zeilen gleicht der Anzahl ihrer Spalten. Die *Dimension* dieser Matrizen (die Anzahl der Spalten oder Zeilen) ist gleich die Anzahl der Summanden in der Linearkombination (2.89). Streng genommen wird im allgemeinen diese Anzahl der Summanden unendlich groß sein, weil der hermitesche Operator \hat{H}_0 normalerweise unendlich viele Eigenfunktionen hat. In praktischen Rechnungen müssen wir jedoch die Wellenfunktion ψ_m durch eine Linearkombination mit endlich vielen Summanden annähern,

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.101)$$

In dieser Näherung haben die Matrizen \mathbf{S} und \mathbf{H} N Zeilen und N Spalten. In diesem Fall kann die Gleichung (2.100) mit Hilfe eines Rechners gelöst werden. Man sagt, daß man die Matrix \mathbf{H} *diagonalisiert*, indem man die Eigenwerte E_m und die Entwicklungskoeffizienten c_{km} ermittelt. Wir werden im Moment nicht näher darauf eingehen, wie man numerisch Matrizen diagonalisiert. Jede Computer-Programmbibliothek liefert Routinen, die Matrixdiagonalisationen ausführen. Die Gleichungen (2.89)-(2.101) liefern also eine praktikable Methode zur Lösung der Schrödingergleichung. Die Berechnungen der Elektronenenergien, die wir in der Theoretischen Chemie durchführen, werden mit solchen Verfahren durchgeführt, wobei die Basisfunktionen Atomorbitale sind.

2.11 Kommutierende Operatoren

Betrachten wir zwei Operatoren \hat{f} und \hat{g} , die beide hermitisch sind. Man kann relativ einfach zeigen, daß ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen der beiden Operatoren existiert, wenn die beiden Operatoren kommutieren, das heißt wenn

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = 0. \quad (2.102)$$

Es gibt also ein vollständiges Funktionensystem $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \Psi_5, \Psi_6, \dots$, das so beschaffen ist, daß jede Funktion gleichzeitig eine Eigenfunktion von \hat{f} und \hat{g} ist:

$$\hat{f} \Psi_k = f_k \Psi_k \quad (2.103)$$

und

$$\hat{g} \Psi_k = g_k \Psi_k. \quad (2.104)$$

Dieses bedeutet *nicht*, daß jede Eigenfunktion von \hat{f} notwendigerweise eine Eigenfunktion von \hat{g} ist. Es bedeutet nur, daß es möglich ist, ein vollständiges Funktionensystem zu finden, das sich aus gleichzeitigen Eigenfunktionen der beiden Operatoren zusammensetzt.

Bei der Lösung der Schrödingergleichung der Rotation und Schwingung eines Moleküls werden wir öfter dieses Ergebnis benutzen. Insbesondere werden wir als extremes Beispiel betrachten, wenn die beiden Operatoren \hat{f} und \hat{g} von völlig verschiedenen Koordinaten abhängen. Nehmen wir an, daß \hat{f} von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ abhängt, während \hat{g} von ganz anderen Koordinaten $(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ abhängig ist. Zum Beispiel könnten die q_i -Koordinaten die Rotationskoordinaten eines Moleküls (siehe unten) sein, während die r_i -Koordinaten die Schwingungskordinaten sind. In diesem Fall kann man sich einfach davon überzeugen, daß die beiden Operatoren $\hat{f}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\hat{g}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ notwendigerweise kommutieren müssen. Stellen wir uns jetzt vor, daß wir die Eigenwertprobleme von \hat{f} und \hat{g} bereits gelöst haben. Das heißt, wir kennen zwei Folgen von Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$, $k = 1, 2, 3, \dots$, und $\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$, $j = 1, 2, 3, \dots$, die die Gleichungen

$$\hat{f} \phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = f_k \phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.105)$$

und

$$\hat{g} \phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) = g_j \phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \quad (2.106)$$

erfüllen, wobei f_k und g_j Eigenwerte sind.

Da \hat{f} und \hat{g} kommutieren, existiert zusätzlich zu den "getrennten" Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen $\Psi_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$, $i = 1, 2, 3, \dots$, die die Gleichungen (2.103) und (2.104) erfüllen. Es ist unmittelbar klar, daß die Produktfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\ = \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \end{aligned} \quad (2.107)$$

gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{f} und \hat{g} sind. Zum Beispiel wirkt \hat{f} nur auf den q_i -abhängigen Faktor:

$$\begin{aligned}
 & \hat{f}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
 &= \hat{f} \left[\phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
 &= \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \left[\hat{f}\phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
 &= \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \left[f_{k_i}\phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
 &= f_{k_i}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.108}
 \end{aligned}$$

In völlig analoger Weise können wir auch zeigen, daß

$$\begin{aligned}
 & \hat{g}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
 &= g_{j_i}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.109}
 \end{aligned}$$

Ferner kann man nun zeigen, daß die Produktfunktionen Ψ_i der Gleichung (2.107) ein vollständiges Funktionensystem von $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ -abhängigen Funktionen bildet.

Offensichtlich sind die Funktionen Ψ_i auch Eigenfunktionen von $\hat{f} + \hat{g}$:

$$\begin{aligned}
 & [\hat{f} + \hat{g}]\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
 &= \hat{f}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
 &+ \hat{g}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
 &= [f_{k_i} + g_{j_i}]\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.110}
 \end{aligned}$$

Diese Überlegungen zeigen: wenn zum Beispiel der Hamiltonoperator eines Systems \hat{H} als Summe zweier unabhängiger Beiträge geschrieben werden kann, wenn also gilt

$$\hat{H} = \hat{f} + \hat{g}, \tag{2.111}$$

wobei \hat{f} und \hat{g} von ganz verschiedenen Koordinaten abhängen, dann können wir ein vollständiges Funktionensystem von Eigenfunktionen von \hat{H} dadurch ermitteln, daß wir erst die beiden Eigenwertgleichungen von \hat{f} und \hat{g} , Gln. (2.105) und Gln. (2.106), unabhängig voneinander lösen. Diese Gleichungen liefern uns die Eigenwerte f_k und g_j und die entsprechenden Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}$ und $\phi_j^{(g)}$. Die Gesamtheit aller Produkte

$$\Psi_i = \phi_{k_i}^{(f)}\phi_{j_i}^{(g)} \tag{2.112}$$

bildet dann das gewünschte vollständige Funktionensystem von Eigenfunktionen von \hat{H} , wobei die Funktion in Gln. (2.112) die Gleichung

$$\hat{H}\Psi_i = [f_{k_i} + g_{j_i}]\Psi_i \tag{2.113}$$

erfüllt.

Kapitel 3

Das Teilchen im Potentialkasten

In diesem Kapitel wenden wir die im Kapitel 2 zusammengefaßten Ideen auf ein quantenmechanisches Modellsystem, *das Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten*, an. Das Teilchen hat die Masse m und bewegt sich auf einer x -Achse. Wir benutzen daher die Koordinate x (mit Volumenelement dx) zur Beschreibung des Teilchens. Die potentielle Energie ist

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L \\ \infty & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases} , \quad (3.1)$$

so daß der Potentialkasten die Länge L hat. Die Potentialfunktion $V(x)$ ist in Abb. 3.1 skizziert. Im Koordinatenintervall $0 < x < L$ kann das Teilchen sich frei bewegen; die Kraft $F_x = -dV/dx = 0$, da $V(x)$ konstant ist. Klassisch gesehen wirkt im Punkt $x = 0$ eine unendlich grosse Kraft $F_x = -dV/dx$ in die positive x -Richtung, während für $x = L$ eine unendlich grosse Kraft in die negative x -Richtung wirkt. Das Teilchen ist also im Intervall $0 < x < L$ eingesperrt.

Wir werden im weiteren Verlauf der Vorlesung das Teilchen im *dreidimensionalen* Potentialkasten behandeln. Das resultierende Modell kann zur Beschreibung eines Gasteilchens dienen, das in einem kastenförmigen Behälter eingesperrt ist. Im Moment beschränken wir uns aber, der Einfachheit halber, auf eine eindimensionale Bewegung.

3.1 Die klassische Beschreibung

Das zweite Newton'sche Gesetz liefert, im Koordinatenintervall $0 < x < L$, die folgende Bewegungsgleichung für das Teilchen mit der Potentialfunktion $V(x)$ in Abb. 3.1:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (3.2)$$

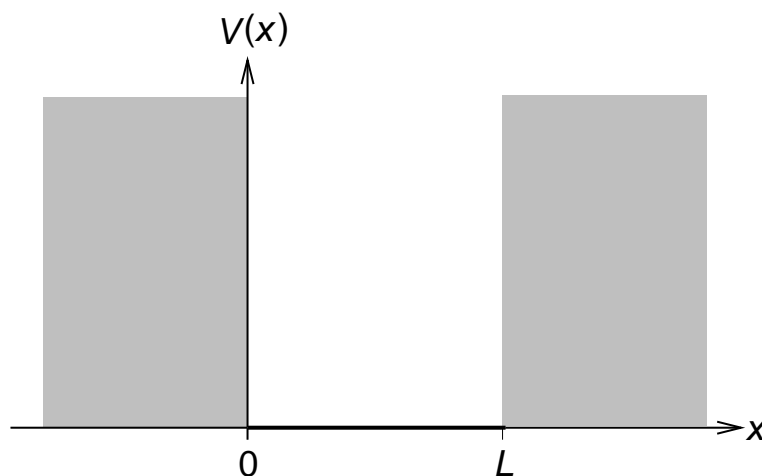


Abbildung 3.1: Die potentielle Energie $V(x)$ eines Teilchens im eindimensionalen Potentialkasten.

oder

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0. \quad (3.3)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$x(t) = C_1 t + C_2, \quad (3.4)$$

wobei C_1 die Geschwindigkeit des Teilchens und C_2 die Position für $t = 0$ ist.

Die Gesamtenergie E des Teilchens bleibt in der Zeit erhalten und liegt, für $0 < x < L$, als kinetische Energie vor. Es gilt daher

$$E = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} m C_1^2 \quad (3.5)$$

und damit

$$C_1 = \pm |v| \quad (3.6)$$

wobei

$$|v| = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (3.7)$$

ist.

Das Teilchen bewegt sich also entweder mit der Geschwindigkeit $C_1 = |v| > 0$ ('von links nach rechts' in Abb. 3.1) oder mit der Geschwindigkeit $C_1 = -|v| < 0$ ('von rechts nach links' in Abb. 3.1). Nehmen wir an, daß $C_2 = 0$ ist, so daß das Teilchen sich für $t = 0$ bei $x = 0$ befindet, können wir uns die klassische Bewegung

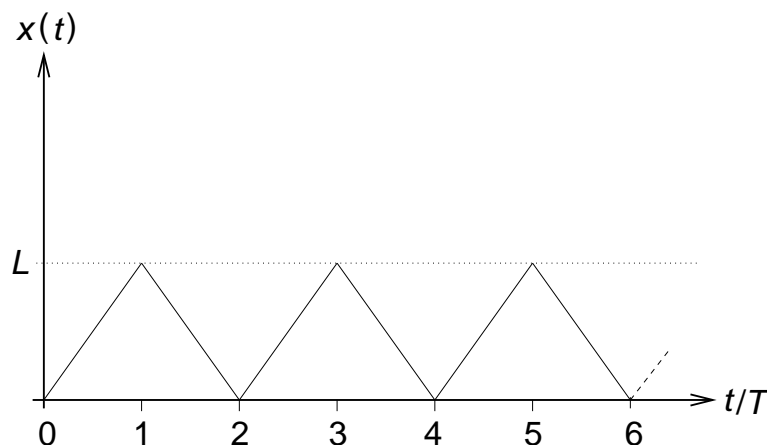


Abbildung 3.2: Die klassische Funktion $x(t)$ für ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialkasten der Länge L .

vorstellen. Für $t > 0$ bewegt das Teilchen sich zunächst mit der Geschwindigkeit $C_1 = |v|$ in die positive x -Richtung und nach der Zeit

$$T = \frac{L}{|v|} = L \sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad (3.8)$$

also für $t = T$, trifft es bei $x = L$ ein. Durch einen Stoß mit der ‘Potentialwand’ wechselt die Geschwindigkeit momentan zu $C_1 = -|v|$ und das Teilchen bewegt sich jetzt in die negative x -Richtung. Für $t = 2T$ trifft das Teilchen bei $x = 0$ ein, die Geschwindigkeit wechselt momentan zu $C_1 = |v|$ und das Ganze fängt von vorne an. Die resultierende ‘Sägezahnfunktion’ $x(t)$ ist in Abb. 3.2 skizziert.

Wir bemerken, daß die klassische Beschreibung nach den Newton’schen Gesetzen eine Funktion $x(t)$ liefert, wodurch die Position x des Teilchens zu jedem beliebigen Zeitpunkt t berechnet werden kann. Die Bewegung des Teilchens ist also in aller Ewigkeit genau festgelegt. Die quantenmechanische Beschreibung des Teilchens, die wir jetzt beschreiben werden, ist hier ganz anders. Hier ist die Bewegung des Teilchens *nicht* genau festgelegt. Wir können nur die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß wir das Teilchen in der Nähe einer gegebenen Position x antreffen.

3.2 Die quantenmechanische Beschreibung

Die Überlegungen im Abschnitt 3.1 haben gezeigt, daß bei einer klassisch-mechanischen Beschreibung des Teilchens im Potentialkasten die Position x des Teilchens und

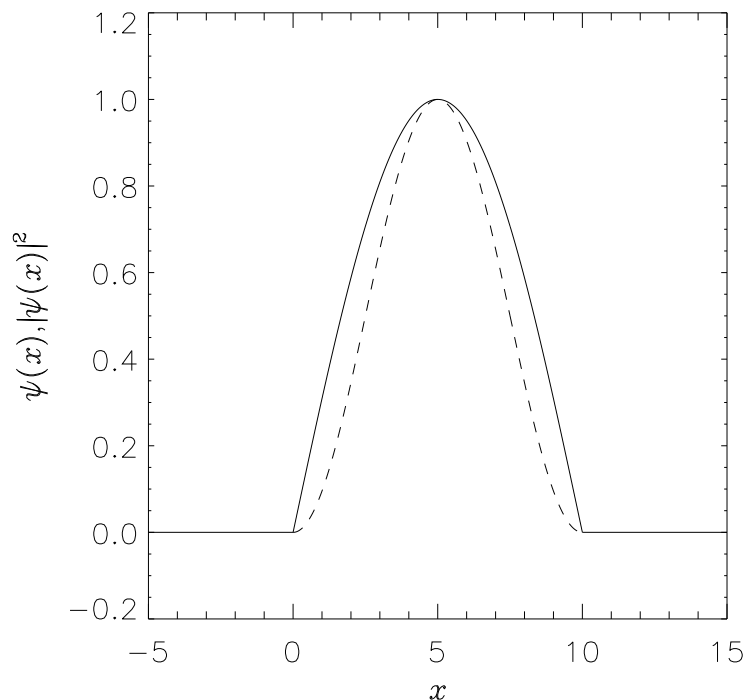


Abbildung 3.3: Die Funktion $\psi(x)$ (durchgezogene Kurve) der Gln. (3.9) (mit $L = 10$) und ihr Quadrat $|\psi(x)|^2$ (gestrichelte Kurve).

seine Geschwindigkeit $v = dx/dt$ zu einem beliebigen Zeitpunkt t exakt festgelegt sind. Bei der quantentheoretischen Beschreibung können wir nur eine Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß das Teilchen sich zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Nähe einer bestimmten Position x aufhält.

Im Abschnitt 2.2 haben wir diskutiert, daß der Zustand eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit durch eine bestimmte Funktion, die Wellenfunktion ψ , beschrieben werden kann. Für das Teilchen im Potentialkasten hängt diese Funktion von der Koordinate x ab. Nehmen wir an, daß die Wellenfunktion des Teilchens im Potentialkasten zu einem bestimmten Zeitpunkt als

$$\psi(x) = \begin{cases} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases} \quad (3.9)$$

gegeben ist. Diese Funktion und ihr Quadrat $|\psi(x)|^2$ sind für $L = 10$ in Abb. 3.3 dargestellt.

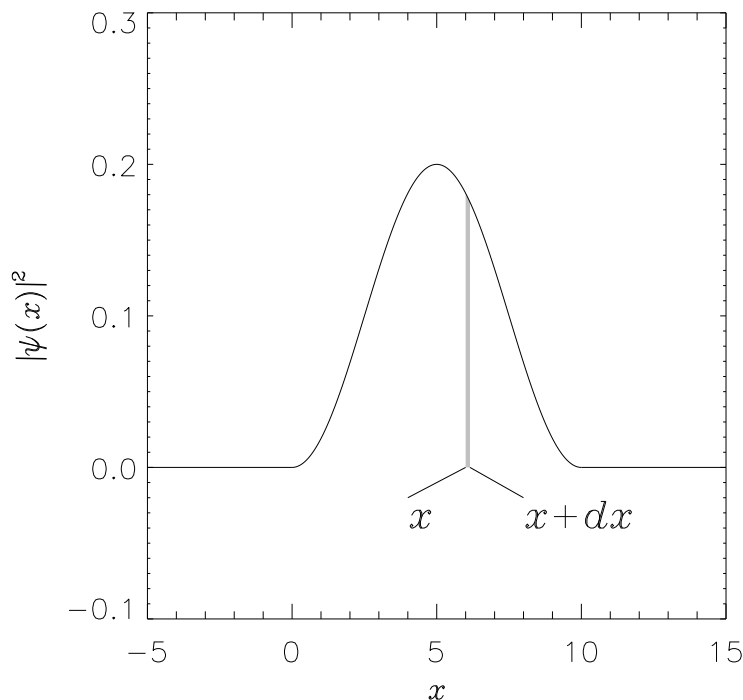


Abbildung 3.4: Das Quadrat $|\psi(x)|^2$ der normierten Wellenfunktion in Gln. (3.14) für $L = 10$. Die differentielle Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Koordinate x im Intervall $[x, x + dx]$ gefunden wird, ist als eine schraffierte Fläche markiert.

Wir möchten die entsprechende normierte Wellenfunktion [Gln. (2.6)] berechnen:

$$\psi(x) = \frac{\psi(x)}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x')|^2 dx'}}. \quad (3.10)$$

Zu diesem Zweck brauchen wir das *Normierungsintegral*

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x')|^2 dx' = \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x'}{L}\right) dx' \quad (3.11)$$

wobei wir Gln. (3.9) in den Ausdruck für das Normierungsintegral eingesetzt haben. Es gilt

$$\int \sin^2\left(\frac{\pi x'}{L}\right) dx' = \frac{1}{2}x' - \frac{L}{4\pi} \sin\left(\frac{2\pi x'}{L}\right) + C, \quad (3.12)$$

wobei C eine willkürliche Integrationskonstante ist, und damit

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x'}{L}\right) dx' = \left[\frac{1}{2}x' - \frac{L}{4\pi} \sin\left(\frac{2\pi x'}{L}\right) \right]_0^L = \frac{L}{2}. \quad (3.13)$$

Nach den Gleichungen (3.9) und (3.10) ist die normierte Wellenfunktion also

$$\psi'(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases}. \quad (3.14)$$

Abbildung 3.4 zeigt das Quadrat $|\psi'(x)|^2$ der normierten Wellenfunktion in Gln. (3.14) für $L = 10$. Die differentielle Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Koordinate x im Intervall $[x, x + dx]$ gefunden wird, ist als eine schraffierte Fläche markiert. Wie bestimmen wir nun die endlich große Wahrscheinlichkeit dafür, daß, zum Beispiel, die Koordinate x im Intervall $[0.4L, 0.6L]$ gefunden wird? Als

$$\int_{0.4L}^{0.6L} |\psi'(x')|^2 dx' = \frac{2}{L} \int_{0.4L}^{0.6L} \sin^2\left(\frac{\pi x'}{L}\right) dx'. \quad (3.15)$$

Mit der Stammfunktion in Gln. (3.12) erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{0.4L}^{0.6L} |\psi'(x')|^2 dx' &= \frac{2}{L} \left[\frac{1}{2} x' - \frac{L}{4\pi} \sin\left(\frac{2\pi x'}{L}\right) \right]_{0.4L}^{0.6L} \\ &= \left[\frac{x'}{L} - \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x'}{L}\right) \right]_{0.4L}^{0.6L} \approx 0.387. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist als eine schraffierte Fläche in Abb. 3.5 markiert.

3.2.1 Der Hamiltonoperator

Als Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung des Teilchens im Potentialkasten dient der klassische Ausdruck für die Gesamtenergie:

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x), \quad (3.17)$$

wobei $V(x)$ in Gln. (3.1) definiert ist. Der klassische Impuls p ist gegeben als

$$p = m \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (3.18)$$

und damit haben wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}. \quad (3.19)$$

Wir setzen Gln. (3.19) in Gln. (3.17) ein und erhalten

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (3.20)$$

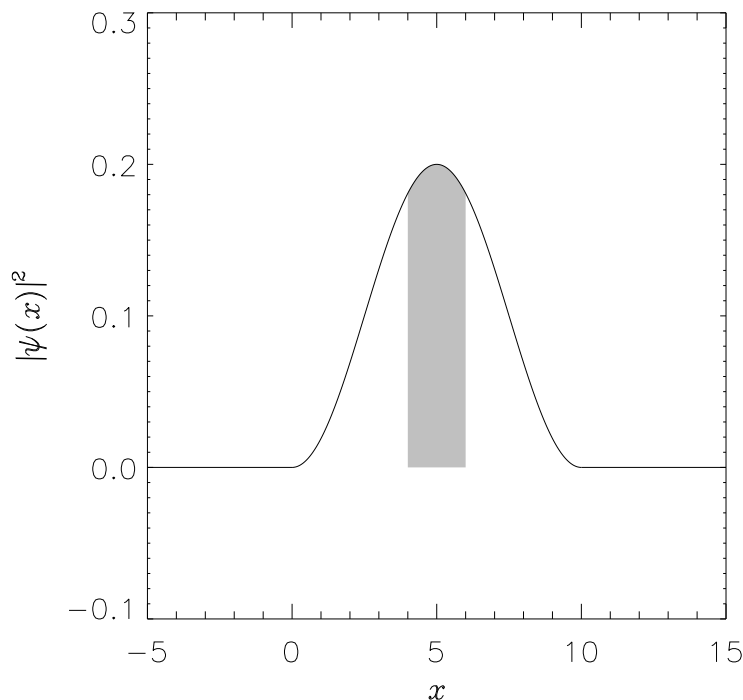


Abbildung 3.5: Das Quadrat $|\psi'(x)|^2$ der normierten Wellenfunktion in Gln. (3.14) für $L = 10$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Koordinate x im Intervall $[0.4 L, 0.6 L] = [4, 6]$ gefunden wird, ist als eine schraffierte Fläche markiert.

Nach dem Operatorersatzprinzip [Abschnitt 2.6] erhalten wir den quantenmechanischen Hamiltonoperator aus diesem Ausdruck durch die Substitution

$$p \rightarrow \hat{p} = -i \hbar \frac{d}{dx}. \quad (3.21)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} wird

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.22)$$

3.2.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Mit dem Hamiltonoperator in Gln. (3.22) ergibt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi}{dx^2} + V(x) \phi(x) = E \phi(x) \quad (3.23)$$

oder

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \phi(x); \quad (3.24)$$

E bezeichnet hier die Gesamtenergie und $\phi(x)$ ist die zugehörige Wellenfunktion.

$x \leq 0$ **oder** $x \geq L$

Für $x \leq 0$ oder $x \geq L$ gilt $V(x) \rightarrow \infty$. Unter diesen Umständen kann Gln. (3.24) nur für $\phi(x) = 0$ erfüllt sein. Das heißt

$$\phi(x) = 0 \text{ für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L. \quad (3.25)$$

$0 < x < L$

Für $0 < x < L$ ist $V(x) = 0$ und Gln. (3.24) wird

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \phi(x). \quad (3.26)$$

Im Wuppertaler Vorlesungsskript "Mathematik B für Chemiker" wird die vollständige Lösung dieser Gleichung angegeben. Es gibt drei Möglichkeiten

a) $E = 0$. Dann gilt

$$\phi_{E=0}(x) = C_1 + C_2 x, \quad 0 < x < L, \quad (3.27)$$

wobei C_1 und C_2 willkürliche, komplexe Integrationskonstanten sind. Die Tatsache, daß die Wellenfunktion für alle x -Werte *stetig* sein muß [Seite 21], bewirkt, zusammen mit Gln. (3.25), daß die Funktion $\phi_{E=0}(x)$ [Eq. (3.27)] die Bedingungen

$$\phi_{E=0}(0) = 0 \quad (3.28)$$

und

$$\phi_{E=0}(L) = 0 \quad (3.29)$$

erfüllen muß. Also haben wir

$$\phi_{E=0}(0) = 0 = C_1 + C_2 \cdot 0 = C_1 \quad (3.30)$$

und

$$\phi_{E=0}(L) = 0 = C_1 + C_2 L. \quad (3.31)$$

Da $L > 0$, haben die beiden Gleichungen (3.30) and (3.31) als einzige Lösung $C_1 = C_2 = 0$. Damit hätten wir aber $\phi_{E=0}(x) = 0$ für alle reellen x -Werte. Diese Null-Lösung ist nicht annehmbar und damit existiert keine Lösung der Schrödingergleichung mit $E = 0$.

- b) $E < 0$ und damit $-2mE/\hbar^2 > 0$. Dann ist $\omega = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$ reell und die Differentialgleichung hat die Lösungen

$$\phi_{E<0}(x) = C_1 e^{+\omega x} + C_2 e^{-\omega x}, \quad 0 < x < L, \quad (3.32)$$

wobei C_1 und C_2 willkürliche, komplexe Integrationskonstanten sind. Die Tatsache, daß die Wellenfunktion für alle x -Werte *stetig* sein muß, bewirkt, zusammen mit Gln. (3.25), daß die Funktion $\phi_{E<0}(x)$ [Eq. (3.32)] die Bedingungen

$$\phi_{E<0}(0) = 0 \quad (3.33)$$

und

$$\phi_{E<0}(L) = 0 \quad (3.34)$$

erfüllen muß. Also haben wir

$$\phi_{E<0}(0) = 0 = C_1 + C_2 \quad (3.35)$$

und

$$\phi_{E<0}(L) = 0 = C_1 e^{+\omega L} + C_2 e^{-\omega L}. \quad (3.36)$$

Da $L > 0$, haben die beiden Gleichungen (3.35) and (3.36) als einzige Lösung $C_1 = C_2 = 0$. Damit hätten wir aber $\phi_{E<0}(x) = 0$ für alle reellen x -Werte. Diese Null-Lösung ist nicht annehmbar und damit existiert keine Lösung der Schrödingergleichung mit $E < 0$.

- c) $E > 0$ und damit $-2mE/\hbar^2 < 0$. Dann ist $\omega = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ reell und die Differentialgleichung hat die Lösungen

$$\phi_{E>0}(x) = C_1 e^{+i\omega x} + C_2 e^{-i\omega x}, \quad 0 < x < L, \quad (3.37)$$

wobei C_1 und C_2 willkürliche, komplexe Integrationskonstanten sind. Die Tatsache, daß die Wellenfunktion für alle x -Werte *stetig* sein muß, bewirkt, zusammen mit Gln. (3.25), daß die Funktion $\phi_{E>0}(x)$ [Gln. (3.37)] die Bedingungen

$$\phi_{E>0}(0) = 0 \quad (3.38)$$

und

$$\phi_{E>0}(L) = 0 \quad (3.39)$$

erfüllen muß. Also haben wir

$$\phi_{E>0}(0) = 0 = C_1 + C_2 \quad (3.40)$$

und

$$\phi_{E>0}(L) = 0 = C_1 (e^{+i\omega L} - e^{-i\omega L}) = 2i C_1 \sin(\omega L), \quad (3.41)$$

wobei wir Gln. (3.40) benutzt haben. Gleichung (3.41) ist für $C_1 \neq 0$ und

$$\omega L = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.42)$$

erfüllt. Mit der Definition $A = 2i C_1$ erhalten wir, daß die Funktion

$$\phi_n(x) = \begin{cases} A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases} \quad (3.43)$$

für $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ eine annehmbare Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist. Für $n = 0$ erhalten wir $\phi_0(x) = 0$ für alle reellen x -Werte; diese Funktion ist nicht zulässig. Für $n = -1$ haben wir $\phi_{-1}(x) = -\phi_1(x)$ für alle reellen x -Werte; $\phi_{-1}(x)$ unterscheidet sich nur von $\phi_1(x)$ durch eine multiplikative Konstante ($= -1$). Das heißt, die beiden Funktionen beschreiben die gleiche physikalische Situation, wir müssen nur eine von ihnen berücksichtigen und wählen $\phi_1(x)$. Aus denselben Gründen können wir alle anderen Funktionen $\phi_n(x)$ mit $n < 0$ verwerfen und müssen letztendlich nur die Werte $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ berücksichtigen.

Nur für $E > 0$ haben wir Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gefunden. Die erlaubten Energien E_n lassen sich aus Gln. (3.42) bestimmen

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.44)$$

Mit $E_1 = \hbar^2/(8mL^2)$ sind die erlaubten Energien also $E_1, E_2 = 4E_1, E_3 = 9E_1, E_4 = 16E_1, E_5 = 25E_1, E_6 = 36E_1, E_7 = 49E_1, \dots$. Zur Energie E_n gehört die Wellenfunktion $\phi_n(x)$ aus Gln. (3.43). Um diese Funktion zu normieren, bestimmen wir das Normierungsintegral

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x')|^2 dx' = |A|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' = 1, \quad (3.45)$$

wobei wir Gln. (3.43) in den Ausdruck für das Normierungsintegral eingesetzt haben. Es gilt

$$\int \sin^2\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' = \frac{1}{2}x' - \frac{L}{4n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x'}{L}\right) + C, \quad (3.46)$$

wobei C eine willkürliche Integrationskonstante ist, und damit

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' = \left[\frac{1}{2}x' - \frac{L}{4n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x'}{L}\right) \right]_0^L = \frac{L}{2}. \quad (3.47)$$

Also gilt [Gln. (3.45) und (3.47)]

$$|A|^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (3.48)$$

und damit (wir wählen A als reell und positiv)

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (3.49)$$

Die normierte Wellenfunktion ist daher

$$\phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases}. \quad (3.50)$$

Zusammenfassung

Das Teilchen im Potentialkasten besitzt die erlaubten Energien

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.51)$$

Zur Energie E_n gehört die normierte Wellenfunktion

$$\phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \end{cases}. \quad (3.52)$$

Im Abschnitt 2.8 haben wir die Tatsache erwähnt, daß sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem* bilden. Die Funktionen $\phi_n(x)$, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, sind sämtliche Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{H} in Gln. (3.22) und bilden deshalb das erste vollständige Funktionensystem, das wir hier antreffen. Folglich kann jede Funktion $\psi(x)$, die als Wellenfunktion für das Teilchen im Potentialkasten akzeptabel ist, exakt als Linearkombination dieser Funktionen geschrieben werden:

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x), \quad (3.53)$$

wobei die c_n Entwicklungskoeffizienten sind.

3.2.3 Überlappungsintegrale und Erwartungswerte

Man kann allgemein zeigen, daß zwei verschiedene Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal sein müssen. Folglich muß das Überlappungsintegral [Gln. (2.10)] zweier Funktionen $\phi_n(x)$ und $\phi_m(x)$, wobei $n \neq m$ ist, gleich Null sein:

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = 0. \quad (3.54)$$

Prüfen wir nach, ob dieses auch zutrifft:

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \phi_m \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* \phi_m(x') dx' \\ &= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi x'}{L}\right) dx' \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x'}{L}\right) dx' \end{aligned} \quad (3.55)$$

Mit der Substitution (Mathematik A für Chemiker) $u = \pi x'/L$ und damit $dx = (L/\pi) du$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \phi_m \rangle &= \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \sin(nu) \sin(mu) du \\ &= \frac{2}{\pi} \left[\frac{\sin\{(n-m)u\}}{2(n-m)} - \frac{\sin\{(n+m)u\}}{2(n+m)} \right]_0^\pi = 0, \end{aligned} \quad (3.56)$$

wobei wir die erforderliche Stammfunktion in einer geeigneten Integraltafel gefunden haben. Wir sehen, daß die beiden Funktionen $\phi_n(x)$ und $\phi_m(x)$, $m \neq n$, tatsächlich orthogonal sind.

In Gln. (2.18) haben wir den Erwartungswert eines Operators definiert. Wir berechnen als Beispiele die Erwartungswerte für den *Positionoperator* $\hat{O}_x = x$, den *Impulsoperator* $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$ und den Hamiltonoperator \hat{H} für ein Teilchen im Potentialkasten, das sich im Zustand $\phi_n(x)$ befindet:

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | x | \phi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* x' \phi_n(x') dx' \\ &= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) x' \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L x' \sin^2\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \\ &= \frac{2}{L} \left[\frac{(x')^2}{4} - \frac{L x' \sin(2n\pi x'/L)}{4n\pi} - \frac{L^2 \cos(2n\pi x'/L)}{8n^2\pi^2} \right]_0^L \\ &= \frac{L}{2} \end{aligned} \quad (3.57)$$

wobei wir nochmals die erforderliche Stammfunktion in einer Integraltafel gefunden haben. Für jede Eigenfunktion $\phi_n(x)$ des hermiteschen Operators \hat{H} in Gln. (3.22) gilt also $\langle \phi_n | x | \phi_n \rangle = L/2$. Der Grund ist, daß für jede Eigenfunktion $\phi_n(x)$, das Teilchen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $1/2$ für das Teilintervall $[0, L/2]$ besitzt und damit auch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $1/2$ für das Teilintervall $[L/2, L]$. Der ‘durchschnittliche’ x -Wert $\langle \phi_n | x | \phi_n \rangle$ muß deshalb gleich $L/2$ sein.

Analogerweise ist

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \hat{p} | \phi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* \{ \hat{p} \phi_n(x') \} dx' \\
 &= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) (-i\hbar) \frac{d}{dx} \left\{ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) \right\} dx' \\
 &= -\frac{2i\hbar}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) \frac{n\pi}{L} \cos\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \\
 &= -\frac{2in\pi\hbar}{L^2} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \\
 &= -\frac{2in\pi\hbar}{L^2} \left[\frac{L}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x'}{L}\right) \right]_0^L = 0.
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Das Teilchen bewegt sich genau so oft von rechts nach links, als es sich von links nach rechts bewegt, und deshalb ist $\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_n \rangle = 0$.

Für den Hamiltonoperator \hat{H} gilt

$$\hat{H} \phi_n(x) = E_n \phi_n(x). \tag{3.59}$$

Damit haben wir

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* \{ \hat{H} \phi_n(x') \} dx' \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* \{ E_n \phi_n(x') \} dx' \\
 &= E_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x')^* \phi_n(x') dx' \\
 &= E_n \langle \phi_n | \phi_n \rangle = E_n,
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

da $\phi_n(x)$ normiert ist. Befindet das Teilchen sich im Zustand $\phi_n(x)$ wird eine (hypothetische) Messung der Energie mit 100% Wahrscheinlichkeit den Wert E_n ergeben und der durchschnittliche Energiewert ist damit auch E_n .

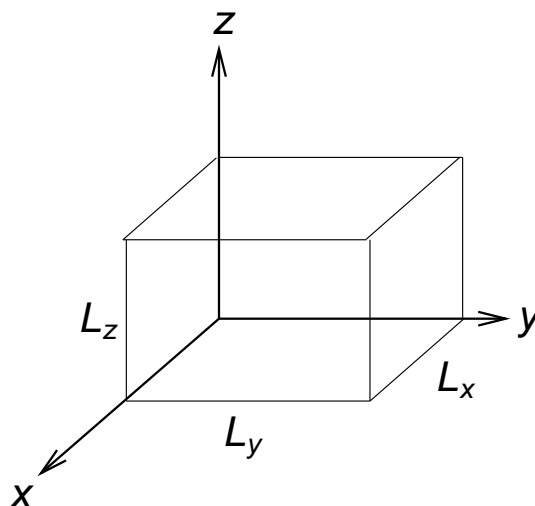


Abbildung 3.6: Der dreidimensionale Potentialkasten mit den Kantenlängen L_x , L_y und L_z .

3.3 Das Teilchen im dreidimensionalen Potentialkasten

Wir erweitern hier die Beschreibung des Teilchens im Potentialkasten auf einen dreidimensionalen Kasten. Das resultierende Modell beschreibt ein Gasteilchen, das sich in einem kastenförmigen Behälter frei bewegen kann. Das Teilchen hat die Masse m und wir benutzen ein gewöhnliches kartesisches Koordinatensystem xyz (Abb. 3.6) um die Position des Teilchens im Raum zu beschreiben. Wir benutzen daher die Koordinaten (x, y, z) (mit Volumenelement $dx dy dz$) zur Beschreibung des Teilchens. Die potentielle Energie ist

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L_x \text{ und } 0 < y < L_y \text{ und } 0 < z < L_z \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.61)$$

Gleichung (3.61) definiert einen Potentialkasten mit den Kantenlängen L_x , L_y und L_z (siehe Abb. 3.6). Im Inneren des Kastens ist $V(x, y, z) = 0$, ausserhalb des Kastens ist $V(x, y, z) = \infty$.

Für $\alpha = x, y$ und z definieren wir

$$V_\alpha(\alpha) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < \alpha < L_\alpha \\ \infty & \text{für } \alpha \leq 0 \text{ oder } \alpha \geq L_\alpha \end{cases} \quad (3.62)$$

Jede der drei Potentialfunktionen $V_x(x)$, $V_y(y)$ und $V_z(z)$ ist analog zur Potentialfunktion des Teilchens im eindimensionalen Potentialkasten [Gln. (3.1)]. Wir können

einfach nachvollziehen, daß

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \quad (3.63)$$

ist. Befindet das Teilchen sich im Inneren des Kastens der Abb. 3.6 haben wir $V_x(x) = V_y(y) = V_z(z) = 0$ und damit $V(x, y, z) = 0$. Befindet sich das Teilchen ausserhalb des Kastens, ist mindestens einer der drei Terme $V_x(x)$, $V_y(y)$ und $V_z(z)$ unendlich groß und damit ist $V(x, y, z) = \infty$.

3.3.1 Der Hamiltonoperator

Als Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung des Teilchens im dreidimensionalen Potentialkasten dient der klassische Ausdruck für die Gesamtenergie:

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right] + V(x, y, z), \quad (3.64)$$

wobei $V(x, y, z)$ in Gln. (3.61) definiert ist. Die xyz -Komponenten des klassischen Impulsvektors \mathbf{p} sind gegeben als

$$(p_x, p_y, p_z) = \left(m \frac{dx}{dt}, m \frac{dy}{dt}, m \frac{dz}{dt} \right) \quad (3.65)$$

und damit haben wir

$$\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt} \right) = \left(\frac{p_x}{m}, \frac{p_y}{m}, \frac{p_z}{m} \right) \quad (3.66)$$

Wir setzen Gln. (3.66) in Gln. (3.64) ein und erhalten

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \quad (3.67)$$

Nach dem Operatorersatzprinzip [Abschnitt 2.6] erhalten wir den quantenmechanischen Hamiltonoperator aus diesem Ausdruck durch die Substitutionen

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.68)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} wird

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z). \end{aligned} \quad (3.69)$$

Definieren wir

$$\hat{H}_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\alpha^2} + V_\alpha(\alpha), \quad \alpha = x, y, z, \quad (3.70)$$

wobei $V_\alpha(\alpha)$ in Gln. (3.62) definiert ist, gilt nach Gln. (3.63) und (3.69)

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z. \quad (3.71)$$

Der Gesamt-Hamiltonoperator \hat{H} ist die Summe dreier Terme \hat{H}_x , \hat{H}_y und \hat{H}_z , wobei \hat{H}_x nur von der Koordinate x abhängt, \hat{H}_y nur von der Koordinate y abhängt und \hat{H}_z nur von der Koordinate z abhängt. Die drei Terme sind also völlig unabhängig voneinander.

3.3.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Mit dem Gesamt-Hamiltonoperator in Gln. (3.71) ergibt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left(\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \right) \phi(x, y, z) = E \phi(x, y, z); \quad (3.72)$$

E bezeichnet hier die Gesamtenergie und $\phi(x, y, z)$ ist die zugehörige Wellenfunktion.

Im Abschnitt 2.11 wird, in Verbindung mit den Gleichungen (2.111)-(2.113) erklärt, daß wir im Falle von einem Gesamt-Hamiltonoperator, der sich aus unabhängigen Termen zusammensetzt, das Gesamt-Schrödingerproblem in Gln. (3.72) (bei welchem der Gesamt-Hamiltonoperator eine Summe der drei unabhängigen Terme \hat{H}_x , \hat{H}_y und \hat{H}_z ist) aufteilen können: Die Gesamtenergie E erhalten wir als die Summe dreier Beiträge

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (3.73)$$

und die Gesamtwellenfunktion $\phi(x, y, z)$ als das entsprechende Produkt

$$\phi(x, y, z) = \phi_x(x) \times \phi_y(y) \times \phi_z(z). \quad (3.74)$$

Die Teilenergien E_α und Teilwellenfunktionen $\phi_\alpha(\alpha)$, $\alpha = x, y, z$, sind Lösungen der Teil-Schrödingergleichungen

$$\hat{H}_\alpha \phi_\alpha = E_\alpha \phi_\alpha, \quad \alpha = x, y, z, \quad (3.75)$$

oder nach Gln. (3.70)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_\alpha}{d\alpha^2} + V_\alpha(\alpha) \phi_\alpha = E_\alpha \phi_\alpha, \quad \alpha = x, y, z. \quad (3.76)$$

Gleichung (3.76) ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialkasten und wir kennen daher die Lösungen, sie sind in den Gleichungen (3.51) und (3.52) gegeben. Für $\alpha = x, y$ und z haben wir

$$E_\alpha = E_{n_\alpha} = \frac{h^2}{8mL_\alpha^2} n_\alpha^2, \quad n_\alpha = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.77)$$

und

$$\phi_\alpha(\alpha) = \phi_{n_\alpha}(\alpha) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L_\alpha}} \sin\left(\frac{n_\alpha \pi \alpha}{L_\alpha}\right) & \text{für } 0 < \alpha < L_\alpha \\ 0 & \text{für } \alpha \leq 0 \text{ oder } \alpha \geq L_\alpha \end{cases}. \quad (3.78)$$

Das Teilchen im dreidimensionalen Potentialkasten hat daher die erlaubten Gesamtenergien

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (3.79)$$

wobei $n_\alpha = 1, 2, 3, 4, \dots$ für $\alpha = x, y$ und z . Zur Gesamtenergie $E_{n_x n_y n_z}$ gehört die Wellenfunktion

$$\phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \phi_{n_x}(x) \times \phi_{n_y}(y) \times \phi_{n_z}(z), \quad (3.80)$$

aus Gln (3.79). wobei $\phi_{n_\alpha}(\alpha)$ in Gln. (3.78) definiert ist.

3.3.3 Entartung

Betrachten wir einen 'würfelförmigen' Potentialkasten mit $L_x = L_y = L_z = L$. In diesem Fall erhalten wir die Gesamtenergie

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (3.81)$$

Die niedrigste erlaubte Energie entspricht $n_x = n_y = n_z = 1$ und hat den Wert

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8mL^2}. \quad (3.82)$$

Zu dieser Energie gehört nur eine Wellenfunktion, nämlich

$$\phi_{111}(x, y, z) = \phi_1(x) \times \phi_1(y) \times \phi_1(z); \quad (3.83)$$

der entsprechende Zustand ist *nicht-entartet*.

Die drei (n_x, n_y, n_z) -Kombinationen (2,1,1), (1,2,1) und (1,1,2) führen alle drei zu einer Energie von

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8mL^2} = \frac{3h^2}{4mL^2} \quad (3.84)$$

und die drei verschiedenen Wellenfunktionen $\phi_{211}(x, y, z)$, $\phi_{121}(x, y, z)$ und $\phi_{112}(x, y, z)$ gehören alle zu dieser Energie. Dieser Zustand ist *dreifach entartet*. Es gibt hier unendlich viele Wellenfunktion, die zur Energie E_{211} gehören, wir können sie als

$$\psi(x, y, z) = C_{211} \phi_{211}(x, y, z) + C_{121} \phi_{121}(x, y, z) + C_{112} \phi_{112}(x, y, z) \quad (3.85)$$

schreiben, wobei C_{211} , C_{121} und C_{112} willkürliche komplexe Konstanten sind, für die $|C_{211}|^2 + |C_{121}|^2 + |C_{112}|^2 > 0$ ist.

Die nächste Energie ist

$$E_{122} = E_{212} = E_{221} = \frac{9 h^2}{8 m L^2}. \quad (3.86)$$

Dieser Zustand ist auch dreifach entartet.

Für das betrachtete Teilchen im dreidimensionalen Potentialkasten können die Zustände für $n_x = n_y = n_z$ nicht-entartet sein. Wenn zwei n_α -Werte gleich sind, aber der dritte Wert unterschiedlich, haben wir eine dreifache Entartung. Sind alle drei n_α verschieden, haben wir eine sechs-fache Entartung. Zum Beispiel ist

$$E_{123} = E_{132} = E_{213} = E_{231} = E_{312} = E_{321} = \frac{14 h^2}{8 m L^2}. \quad (3.87)$$

Im Allgemeinen ist die *Entartung* eines Zustandes gleich der Anzahl verschiedener (im Sinne von ‘Mathematik A für Chemiker: linear unabhängiger’) Wellenfunktionen, die zur Energie des Zustandes gehören.

Kapitel 4

Der harmonische Oszillator

4.1 Der eindimensionale harmonische Oszillator

4.1.1 Hooke'sches Gesetz

Abbildung 4.1 zeigt ein Teilchen mit Masse m , die (unter Bedingungen der Schwerelosigkeit) mit einem Feder verbunden ist. Die Masse bewegt sich nur parallel zur x -Achse und die Koordinate x beschreibt daher die Position des Teilchens. Wir richten die x -Achse so ein, daß der Punkt $x = 0$ der *Ruhelage* (oder der *Gleichgewichtsposition*) des Feders entspricht. Für $x = 0$ übt der Feder also keine Kraft auf das Teilchen aus. Für kleine Auslenkungen x aus der Ruhelage kann die ausgeübte Kraft F_x durch das *Hooke'sche Gesetz* beschrieben werden:

$$F_x(x) = -k x. \quad (4.1)$$

Für die *Kraftkonstante* k gilt $k > 0$. Ist $x > 0$, ist die Kraftkomponente $F_x(x) < 0$. In diesem Fall ist der Feder gestreckt und er zieht das Teilchen in Richtung des Gleichgewichtpunktes ($x = 0$). Für $x < 0$ ist der Feder gestaucht und er schiebt,

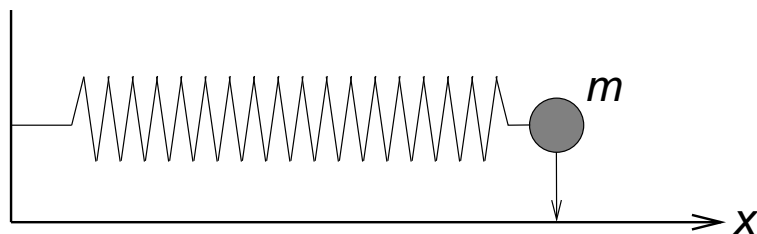


Abbildung 4.1: Ein Teilchen mit Masse m verbunden mit einem Feder. Die Koordinate x mißt die Auslenkung von der Ruhelage.

mit einer Kraftkomponente $F_x(x) > 0$, das Teilchen in Richtung des Gleichgewichtspunktes. Man sagt, daß die Kraft *rücktreibend* ist.

Welche potentielle Energie $V(x)$ entsteht durch die Hooke-Kraft $F_x(x)$ in Gln. (4.1)? Die klassische Beziehung zwischen Kraft und potentielle Energie lautet für eine ein-dimensionale Bewegung:

$$F_x(x) = -\frac{dV}{dx} \quad (4.2)$$

und somit haben wir

$$V(x) = -\int_0^x F_x(t) dt; \quad (4.3)$$

$V(x)$ ist eine *Stammfunktion* der Funktion $-F_x(x)$. Aus der klassischen Theorie ist bekannt, daß wir den Nullpunkt der Funktion $V(x)$ frei wählen können. Für die in Gln. (4.2) gegebene Funktion ist $V(0) = 0$. Setzen wir Gln. (4.1) in Gln. (4.3) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} V(x) &= -\int_0^x (-k t) dt = \int_0^x k t dt \\ &= \left[\frac{1}{2} k t^2 \right]_0^x = \frac{1}{2} k x^2. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die gesuchte potentielle Energie ist daher

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2. \quad (4.5)$$

Das Hooke'sche Gesetz und die damit verbundene, im Abschnitt 4.1.3 beschriebene quantenmechanische Theorie werden bei der Modellierung von Molekülschwingungen eingesetzt.

4.1.2 Die klassische Beschreibung des harmonischen Oszillators

Das zweite Newton'sche Gesetz liefert, zusammen mit dem Hooke'schen Gesetz in Gln. (4.1), die folgende Bewegungsgleichung für das Teilchen in Abb. 4.1:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k x(t) \quad (4.6)$$

oder

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x(t) = 0, \quad (4.7)$$

wobei $k/m > 0$ ist. Im Wuppertaler Vorlesungsskript "Mathematik B für Chemiker" wird gezeigt, daß sämtliche reelle Lösungen von Gln. (4.7) die Form

$$x(t) = x_{\max} \cos(\omega t - \delta) \quad (4.8)$$

haben, wobei $\omega = \sqrt{k/m}$ ist und (x_{\max}, δ) reelle ‘Integrationskonstanten’ sind, deren Werte wir zunächst frei wählen können. Die Funktion $x(t)$ beschreibt offensichtlich eine Oszillation zwischen zwei Wendepunkten mit $x = x_{\max}$ bzw. $x = -x_{\max}$.

Die Konstante δ bestimmt die Position des Teilchens für $t = 0$:

$$x(t = 0) = x_{\max} \cos \delta. \quad (4.9)$$

Die Konstante x_{\max} steht mit der Gesamtenergie E des Teilchens im Zusammenhang. Es gilt

$$E = T + V(x) = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k x(t)^2. \quad (4.10)$$

Hier ist

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (4.11)$$

die kinetische Energie des Teilchens; die potentielle Energie $V(x)$ ist in Gln. (4.5) gegeben. Gleichung (4.8) ergibt

$$\frac{dx}{dt} = -\omega x_{\max} \sin(\omega t - \delta). \quad (4.12)$$

Wir setzen diesen Ausdruck in Gln. (4.10) ein zusammen mit dem Ausdruck für $x(t)$ aus Gln. (4.8) und der Beziehung $\omega^2 = k/m$. Das Ergebnis lautet

$$E = \frac{1}{2} k x_{\max}^2 \quad (4.13)$$

oder

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{2E}{k}}. \quad (4.14)$$

In Abb. 4.2 haben wir die Konsequenzen der Gln. (4.13) und (4.14) skizziert: An den Wendepunkten, für $x = \pm x_{\max}$, ist die Geschwindigkeit des Teilchens $dx/dt = 0$, so daß die gesamte Energie E als potentielle Energie vorliegt. Offensichtlich ist jeden Wert $E \geq 0$ für den klassischen harmonischen Oszillator zulässig. Eine kleine Änderung von E führt nur eine kleine Änderung von x_{\max} mit sich.

4.1.3 Die quantenmechanische Beschreibung des harmonischen Oszillators

Als Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung des harmonischen Oszillators dient der klassische Ausdruck [Gln. (4.10)] für die Gesamtenergie:

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k x^2. \quad (4.15)$$

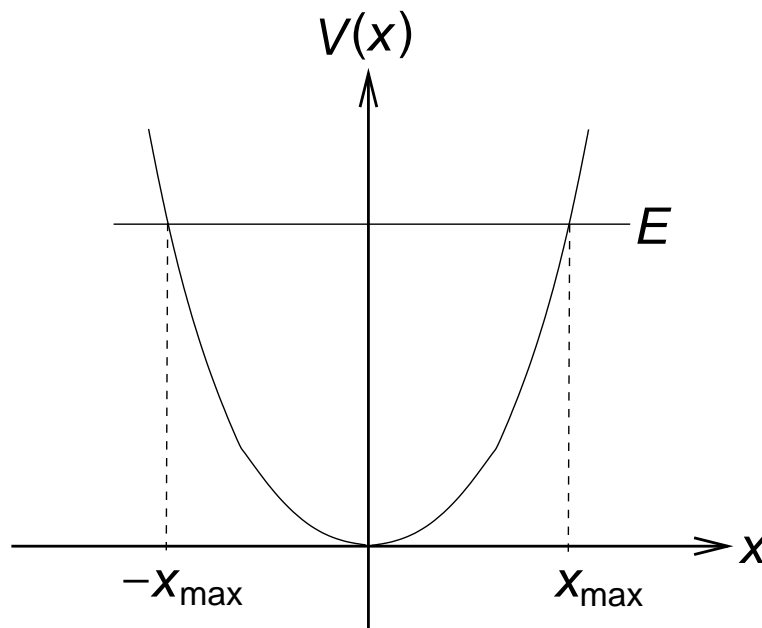


Abbildung 4.2: Die potentielle Energie $V(x) = k x^2/2$ des harmonischen Oszillators. Der Zusammenhang zwischen der Amplitude x_{\max} und der Gesamtenergie E ist skizziert.

Der klassische Impuls p ist gegeben als

$$p = m \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (4.16)$$

und damit haben wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}. \quad (4.17)$$

Wir setzen Gln. (4.17) in Gln. (4.15) ein und erhalten

$$E_{\text{klassisch}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2. \quad (4.18)$$

Nach dem Operatorersatzprinzip [Abschnitt 2.6] erhalten wir den quantenmechanischen Hamiltonoperator aus diesem Ausdruck durch die Substitution

$$p \rightarrow \hat{p} = -i \hbar \frac{d}{dx}. \quad (4.19)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} wird

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (4.20)$$

mit der entsprechenden zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \phi(x) = E \phi(x). \quad (4.21)$$

E bezeichnet hier die Gesamtenergie und $\phi(x)$ ist die zugehörige Wellenfunktion. Wir definieren jetzt die folgenden Hilfsgrößen:

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{km} \quad (4.22)$$

und

$$\epsilon = \frac{2\alpha^2 m E}{\hbar^2}. \quad (4.23)$$

In SI-Einheiten hat \hbar die Einheit $[\hbar] = \text{J s}$. Da $\hbar = h/2\pi$ ist $[\hbar] = [h]$ und da bekanntlich die Energie eines Lichtquants $\Delta E = h\nu$ ist, wobei ν eine Frequenz mit SI-Einheit $[\nu] = \text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ist, ergibt sich $[h] = [\Delta E]/[\nu] = \text{J s}$. Weiter haben wir aus Hooke's Gesetz $[k] = \text{N/m}$ (wobei m hier *meter* bedeutet, nicht zu verwechseln mit der Masse m des oszillierenden Teilchens), $[m] = \text{kg}$, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$ und $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$. Daher gilt

$$[\alpha^4] = \frac{[\hbar]^2}{[k][m]} = \frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{N m}^{-1} \text{kg}} = \frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{N m}^{-1} \text{kg}} = \text{m}^4. \quad (4.24)$$

Damit ist $[\alpha] = \text{m}$, α hat die Einheit meter und ist eine Länge, die für das oszillierende Teilchen charakteristisch ist.

In ähnlicher Weise finden wir

$$[\epsilon] = \frac{[\alpha]^2 [m] [E]}{[\hbar]^2} = \frac{\text{m}^2 \text{kg J}}{\text{J}^2 \text{s}^2} = 1. \quad (4.25)$$

Die Größe ϵ ist also dimensionslos. Folglich ist

$$E = \epsilon \mathcal{E}_0, \quad (4.26)$$

wobei die Energie

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar^2}{2\alpha^2 m} = \frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad (4.27)$$

ist. Dabei ist, genau wie im Abschnitt 4.1.2, $\omega = \sqrt{k/m}$ die *Winkelfrequenz* eines klassischen harmonischen Oszillators mit Masse m und Kraftkonstante k . Das heißt, braucht der klassische harmonische Oszillator die Zeit T um eine volle Schwingung durchzuführen, dann ist $\omega = 2\pi/T$.

Wir führen jetzt eine neue dimensionslose Variable, $y = x/\alpha$, ein und erhalten

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d\phi}{dy} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\phi}{dy}, \quad (4.28)$$

so daß

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2\phi}{dy^2}. \quad (4.29)$$

Wir multiplizieren jetzt Gln. (4.21) mit $-\frac{2m\alpha^2}{\hbar^2}$ und erhalten

$$\alpha^2 \frac{d^2\phi}{dx^2} - \frac{m k \alpha^2}{\hbar^2} x^2 \phi(x) = -\frac{2 m \alpha^2 E}{\hbar^2} \phi(x). \quad (4.30)$$

oder – unter Anwendung von Gln. (4.22), (4.23) und (4.29) –

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} - \frac{1}{\alpha^2} x^2 \phi(x) = -\epsilon \phi(x). \quad (4.31)$$

Da $x = \alpha y$ ist, können wir diese Gleichung als

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} + [\epsilon - y^2] \phi(y) = 0 \quad (4.32)$$

umschreiben.

Wir können unmittelbar zeigen: für die Funktion

$$\phi_0(y) = \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (4.33)$$

ist

$$\frac{d^2\phi_0}{dy^2} + [1 - y^2] \phi_0(y) = 0. \quad (4.34)$$

Diese Funktion ist also eine Lösung der Gln. (4.32), für die $\epsilon = 1$ ist. Setzen wir $\epsilon = 1$ in Gln. (4.27), so erhalten wir

$$E = \mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (4.35)$$

Wir kennen also jetzt eine Lösung der Gleichung (4.32), nämlich die Funktion $\phi_0(y)$ gegeben in Gln. (4.33). Der zugehörige Eigenwert findet sich in Gln. (4.35). Wir werden jetzt versuchen, ausgehend von dieser Lösung weitere Lösungen zu ermitteln.

Gleichung (4.32) läßt sich auch in der Form einer Schrödingergleichung schreiben:

$$-\frac{d^2\phi}{dy^2} + y^2\phi(y) = \epsilon \phi(y). \quad (4.36)$$

Das heißt, der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_y = -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \quad (4.37)$$

hat die Eigenfunktion $\phi(y)$ mit dem Eigenwert ϵ . Wie oben erwähnt wissen wir, daß

$$\hat{H}_y \phi_0(y) = \epsilon \phi_0(y). \quad (4.38)$$

Wir betrachten jetzt zwei Operatoren

$$\hat{r}_\pm = -\frac{d}{dy} \pm y. \quad (4.39)$$

Wir möchten jetzt die beiden Kommutatoren

$$\left[\hat{H}_y, \hat{r}_\pm \right] = \left[-\frac{d^2}{dy^2} + y^2, -\frac{d}{dy} \pm y \right] \quad (4.40)$$

berechnen. Betrachten wir zunächst den einen Kommutator

$$\left[\hat{H}_y, \hat{r}_+ \right] = \left[-\frac{d^2}{dy^2} + y^2, -\frac{d}{dy} + y \right] \quad (4.41)$$

und lassen wir diesen Operator auf eine willkürliche Eingabefunktion ψ wirken. Definitionsgemäß erhalten wir

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_y, \hat{r}_+ \right] \psi \\ &= \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \left(-\frac{d}{dy} + y \right) \psi - \left(-\frac{d}{dy} + y \right) \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \psi \end{aligned} \quad (4.42)$$

Verknüpfung der Operatoren nach den im Abschnitt 2.5 geschilderten Methoden ergibt

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_y, \hat{r}_+ \right] \psi \\ &= \frac{d^3\psi}{dy^3} - \frac{d^2}{dy^2} (y\psi) - y^2 \frac{d\psi}{dy} + y^3 \psi \\ & - \frac{d^3\psi}{dy^3} + \frac{d}{dy} (y^2\psi) + y \frac{d^2\psi}{dy^2} - y^3 \psi \\ &= -\frac{d}{dy} \left(\psi + y \frac{d\psi}{dy} \right) - y^2 \frac{d\psi}{dy} + 2y\psi + y^2 \frac{d\psi}{dy} + y \frac{d^2\psi}{dy^2} \\ &= -\frac{d\psi}{dy} - y \frac{d^2\psi}{dy^2} - \frac{d\psi}{dy} + 2y\psi + y \frac{d^2\psi}{dy^2} \\ &= 2 \left(-\frac{d\psi}{dy} + y \right) \psi = 2\hat{r}_+ \psi. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Da wir dieses Ergebnis für jede x -beliebige Eingabefunktion ψ erhalten, gilt die Operatorgleichung $[\hat{H}_y, \hat{r}_+] = 2\hat{r}_+$. Auf ähnlicher Weise läßt sich zeigen, dass $[\hat{H}_y, \hat{r}_-] = -2\hat{r}_-$ ist.

Wir fassen zusammen

$$[\hat{H}_y, \hat{r}_\pm] = \pm 2\hat{r}_\pm \quad (4.44)$$

oder, gemäß der Definition des Kommutators,

$$\hat{H}_y \hat{r}_\pm = \hat{r}_\pm \hat{H}_y \pm 2\hat{r}_\pm. \quad (4.45)$$

Stellen wir uns vor, daß wir eine Wellenfunktion $\phi(y)$ kennen, die die Schrödingergleichung (4.36) erfüllt. Wir können dann die beiden neuen Funktionen $\hat{r}_\pm \phi(y)$ bilden. Lassen wir den Hamiltonoperator \hat{H}_y auf die beiden Funktionen wirken, erhalten wir nach Gln. (4.45) und (4.36):

$$\begin{aligned} \hat{H}_y \hat{r}_\pm \phi(y) &= \left\{ \hat{r}_\pm \hat{H}_y \pm 2\hat{r}_\pm \right\} \phi(y) = \hat{r}_\pm \hat{H}_y \phi(y) \pm 2\hat{r}_\pm \phi(y) \\ &= \hat{r}_\pm \epsilon \phi(y) \pm 2\hat{r}_\pm \phi(y) = \{\epsilon \pm 2\} \hat{r}_\pm \phi(y). \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die Gleichung (4.46) besagt: wenn $\phi(y)$ eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit dem Eigenwert ϵ ist, dann ist die Funktion $\hat{r}_+ \phi(y)$ entweder die Nullfunktion (eine Funktion, die für alle y -Werte den Wert Null annimmt) oder diese Funktion ist auch eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit dem Eigenwert $\epsilon + 2$. Analogerweise ist $\hat{r}_- \phi(y)$ entweder die Nullfunktion oder sie ist eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit dem Eigenwert $\epsilon - 2$.

Wir kennen die Eigenfunktion $\phi_0(y)$ mit dem Eigenwert $\epsilon = 1$. Man kann einfach nachprüfen, daß $\hat{r}_- \phi_0(y)$ die Nullfunktion ist. Die Funktion $\phi_1(y) = \hat{r}_+ \phi_0(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit Eigenwert $\epsilon = 3$. Die Funktion $\phi_2(y) = \hat{r}_+ \phi_1(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit Eigenwert $\epsilon = 5$. Die Funktion $\phi_3(y) = \hat{r}_+ \phi_2(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit Eigenwert $\epsilon = 7$. Und so weiter. Ausgehend von der Funktion $\phi_0(y)$ haben wir eine unendliche Folge von Funktionen $\phi_v(y)$, $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, mit Eigenwerten

$$\epsilon = 2v + 1 \quad (4.47)$$

gefunden. Die Gleichungen (4.22), (4.23) und (4.47) ergeben

$$E = E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (4.48)$$

Zu jedem Eigenwert gehört eine Eigenfunktion $\phi_v(y) = (\hat{r}_+)^v \phi_0(y)$, wobei der Operator $(\hat{r}_+)^v$ so zu verstehen ist, daß wir den Operator \hat{r}_+ v mal auf die Eingabefunktion

Tabelle 4.1: Hermitepolynome

v	$\mathcal{H}_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$
7	$128y^7 - 1344y^5 + 3360y^3 - 1680y$
8	$256y^8 - 3584y^6 + 13440y^4 - 13440y^2 + 1680$

wirken lassen. Die Funktion $(\hat{r}_+)^v \phi_0(y)$ ist nicht normiert. Man kann zeigen, daß eine normierte Ausgabe von dieser Funktion, ausgedrückt in Abhängigkeit von $x = r - r_e$, wie folgt gegeben ist:

$$\phi_v(x) = N_v \mathcal{H}_v\left(\frac{x}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right). \quad (4.49)$$

Der Normierungsfaktor N_v in Gln. (4.49) ist gegeben als

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{\alpha} 2^v v! \sqrt{\pi}}, \quad (4.50)$$

und die Funktion $\mathcal{H}_v\left(\frac{x}{\alpha}\right)$ ist ein *Hermitepolynom*. Die ersten Hermitepolynome sind in der Tabelle 4.1 gegeben, und die Polynome für höhere v -Werte können aus der Rekursionsformel

$$\mathcal{H}_{v+1}(y) = 2y\mathcal{H}_v(y) - 2v\mathcal{H}_{v-1}(y) \quad (4.51)$$

gewonnen werden. Die Funktionen $\phi_v(x)$ in Gln. (4.49) sind normiert, und außerdem sind Funktionen mit unterschiedlichen v -Werten orthogonal, so daß gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(x)^* \phi_{v'}(x) dx = \delta_{vv'}. \quad (4.52)$$

Jetzt müssten wir eigentlich untersuchen, ob die gefundenen Eigenfunktionen und Eigenwerte auch sämtliche Lösungen des Eigenwertproblems Gln. (4.21) sind. Man kann beweisen, daß die Funktionen $\phi_v(x)$, $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, ein vollständiges Funktionensystem (Abschnitt 2.8) bilden. Es folgt daraus, daß wir keine weiteren Lösungen der Schrödigergleichung suchen müssen, da jede solche Lösungsfunktion als Linearkombination der Funktionen $\phi_v(x)$ geschrieben werden kann. Wir haben also alle relevanten Lösungen gefunden.

Abbildung 4.3 zeigt die zehn energetisch niedrigsten Eigenfunktionen $\phi_v(x)$ des eindimensionalen harmonischen Oszillators. Die Eigenfunktionen mit geradem v sind gerade Funktionen, die mit ungeradem v sind ungerade Funktionen. Das heißt:

$$\phi_v(-x) = \begin{cases} \phi_v(x) & \text{für } v \text{ gerade} \\ -\phi_v(x) & \text{für } v \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (4.53)$$

Ferner sieht man, daß die Funktion $\phi_0(x)$ keine Nullstellen (Knoten) hat, während $\phi_1(x)$ eine Nullstelle aufweist, $\phi_2(x)$ zwei Nullstellen hat, usw. . Es gilt, daß $\phi_v(x)$ im Intervall $-\infty < x < \infty$ v Nullstellen aufweist.

4.2 Das Korrespondenzprinzip

Wir betrachten einen eindimensionalen harmonischen Oszillator mit der normierten Wellenfunktion $\phi_v(x)$ [Gln. (4.49)] und der Energie E_v [Gln. (4.48)]. In der quantenmechanischen Beschreibung ist dann die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Koordinatenintervall zwischen x und $x + dx$ zu finden als

$$dP = |\phi_v(x)|^2 dx \quad (4.54)$$

gegeben.

Stellen wir uns nun einen Augenblick vor, daß der harmonische Oszillator rein klassisch wäre. Das heißt, er wäre durch die Gleichungen im Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Wie gross wäre in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Koordinatenintervall zwischen x und $x + dx$ zu finden? Wir nehmen an, daß der klassische Oszillator die Energie E besitzt.

Für den klassischen Oszillator [siehe Abb. 4.4] ist die Funktion $x(t)$ in Gln. (4.8) gegeben und die Geschwindigkeit des Teilchens ist durch Gln. (4.12) gegeben. Die Funktion $x(t)$ ist periodisch mit der Periode T . Wir haben also

$$x(t + nT) = x(t), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.55)$$

Für die Periode T gilt $\omega T = 2\pi$ und damit

$$T = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (4.56)$$

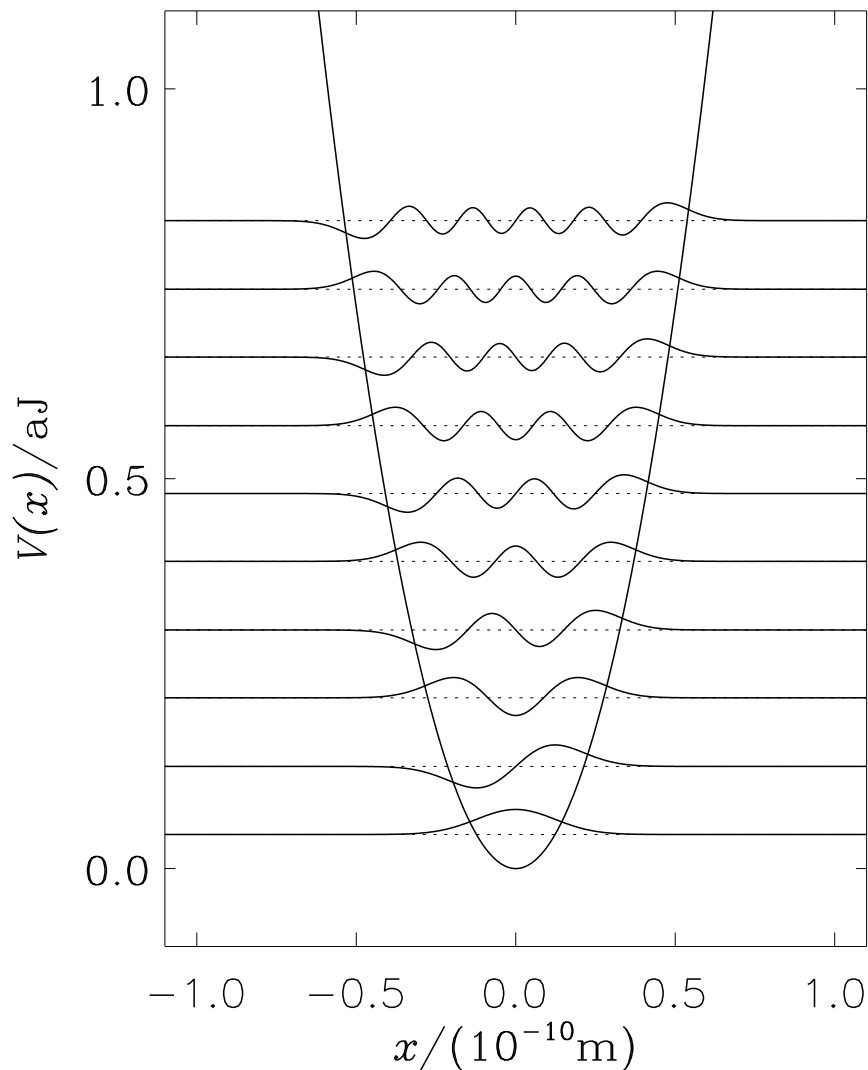


Abbildung 4.3: Die potentielle Energie des harmonischen Oszillators $V(x)$ zusammen mit den zehn energetisch niedrigsten Eigenfunktionen $\phi_v(x)$ (für $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, 9$), gezeichnet in willkürlichen, gemeinsamen Einheiten. Die Wellenfunktion $\phi_v(x)$ ist bei der Energie E_v [Gln. (4.48)] gezeichnet; diese Energien sind als gepunktete Linien im Diagramm markiert.

Während einer Periode (das heißt während einer Schwingung) durchläuft das Teilchen das x -Intervall $[x, x + dx]$ zweimal, einmal von links nach rechts mit Geschwindigkeit v_{\rightarrow} und einmal von rechts nach links mit Geschwindigkeit v_{\leftarrow} . Der Zeitraum während

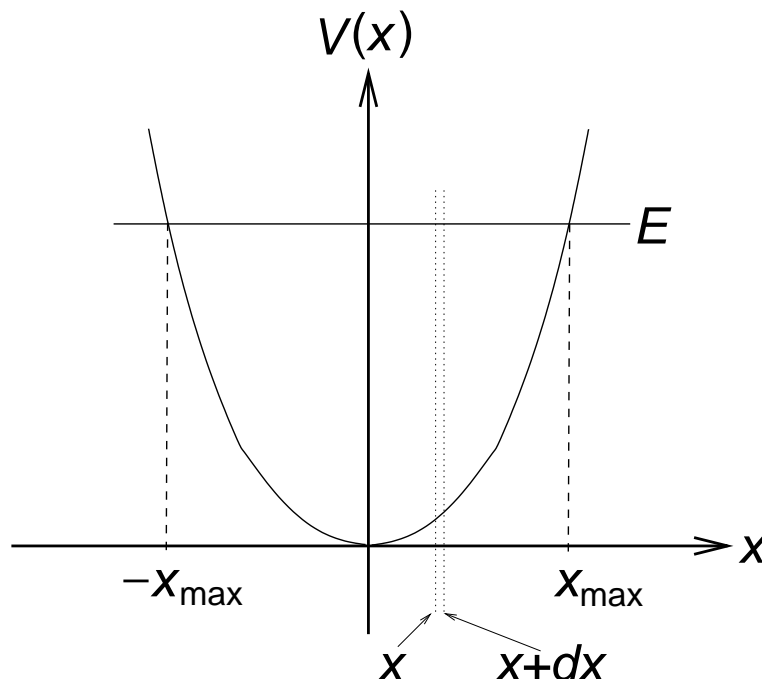


Abbildung 4.4: Der klassische harmonische Oszillator mit der Gesamtenergie E , der potentiellen Energie $V(x) = k x^2/2$, der Maximalamplitude x_{\max} und dem x -Intervall $[x, x + dx]$ ist eingezeichnet.

einer Periode T , wo das Teilchen sich im x -Intervall $[x, x + dx]$ aufhält, ist damit als

$$dt = dx \left(\frac{1}{v_{\rightarrow}} + \frac{1}{v_{\leftarrow}} \right) \quad (4.57)$$

gegeben. Die Energieerhaltung [Gln. (4.10)] ergibt nun

$$E = \frac{1}{2} m (v_{\rightarrow})^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m (v_{\leftarrow})^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad (4.58)$$

und damit

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(E - \frac{1}{2} k x^2 \right)}. \quad (4.59)$$

Im Laufe einer Periode T hält das Teilchen sich während des Zeitraums dt im x -Intervall $[x, x + dx]$ auf. Damit ist die klassische Wahrscheinlichkeit dP dafür, das Teilchen in diesem Intervall zu finden, als $dP = dt/T$ gegeben. Wir erhalten

$$dt = dx \left(\frac{1}{v_{\rightarrow}} + \frac{1}{v_{\leftarrow}} \right) = \frac{2 dx}{\sqrt{\frac{2}{m} \left(E - \frac{1}{2} k x^2 \right)}} \quad (4.60)$$

und damit

$$dP = \frac{dt}{T} = \frac{2 dx}{T \sqrt{\frac{2}{m} (E - \frac{1}{2} k x^2)}} \quad (4.61)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.13) und (4.56) sowie der Relation $\omega = \sqrt{k/m}$ von Abschnitt 4.1.2, erhalten wir das Ergebnis

$$dP = \frac{dx}{\pi \sqrt{x_{\max}^2 - x^2}}. \quad (4.62)$$

Diese Gleichung findet nur Anwendung für $x \in] - x_{\max}, x_{\max}[$, ausserhalb dieses Intervalls ist $dP = 0$.

Sowohl für den quantenmechanischen Fall [Gln. (4.54)] als auch für den klassischen Fall [Gln. (4.62)] können wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des oszillierenden Teilchens durch die Gleichung

$$dP = f(x) dx \quad (4.63)$$

beschreiben. Für den quantenmechanischen Fall gilt

$$f_{\text{qm}}(x) = |\phi_v(x)|^2 \quad (4.64)$$

und für den klassischen Fall haben wir

$$f_{\text{klassisch}}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\pi \sqrt{x_{\max}^2 - x^2}} & \text{für } |x| < x_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.65)$$

In den Abbildungen 4.5 und 4.6 vergleichen wir die beiden Funktionen $f_{\text{qm}}(x)$ und $f_{\text{klassisch}}(x)$ für $v = 0$ bzw. für $v = 22$. Der betrachtete Oszillator hat $m = 0.837 \times 10^{-27}$ kg und $k = 575.6$ N/m; er beschreibt näherungsweise die Schwingung eines H_2 -Moleküls. Für $v = 0$ [Abb. 4.5] ist $x_{\max} = 0.12 \times 10^{-10}$ m und das klassische Teilchen kann sich im x -Intervall $[-x_{\max}, x_{\max}]$ bewegen. Das quantenmechanische Teilchen hat aber relativ große Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in einem viel größeren Intervall, etwa für $|x| \leq 0.25 \times 10^{-10}$ m. Das quantenmechanische Teilchen hat seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x = 0$ während das klassische Teilchen seine minimale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x = 0$ hat. Für $v = 0$ sind die klassische und die quantenmechanische Beschreibung des Oszillators also grundsätzlich verschieden.

Für $v = 22$ [Abb. 4.6] ist die Situation ganz anders. Die Wellenfunktion $\phi_{22}(x)$ hat 22 Nullstellen, die in der Abbildung erkennbar sind. Bei der Energie $E_{22} = 45\hbar\omega/2$ ist $x_{\max} = 0.83 \times 10^{-10}$ m. Für $v = 22$ hat die klassische Funktion $f_{\text{klassisch}}(x)$ eine gewisse Ähnlichkeit mit der quantenmechanischen Funktion $f_{\text{qm}}(x)$. Stellen

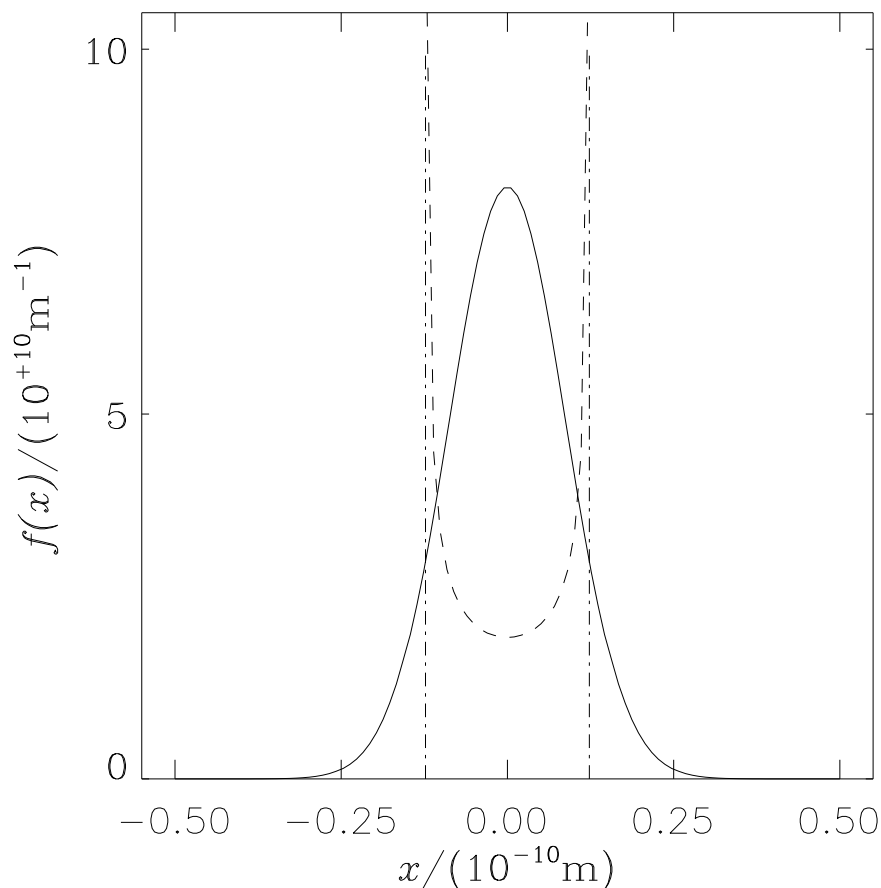


Abbildung 4.5: Die beiden Funktionen $f_{\text{qm}}(x)$ [Gln. (4.64); durchgezogene Kurve] und $f_{\text{klassisch}}(x)$ [Gln. (4.65); gestrichelte Kurve] für $v = 0$ und $E = E_0 = \hbar\omega/2$. Die Positionen von $x = -x_{\text{max}}$ und $x = x_{\text{max}}$ sind mit Strich-Punkt-Linien markiert.

wir uns vor, daß wir über die schnellen Oszillationen in $f_{\text{qm}}(x)$ mitteln würden, würden wir eine gemittelte Funktion erhalten, die $f_{\text{klassisch}}(x)$ sehr ähnlich wäre. Das Teilchen hat nun, sowohl klassisch als auch quantenmechanisch, seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x \approx \pm x_{\text{max}}$ und seine minimale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x = 0$.

Zustände mit niedriger Energie eines quantenmechanischen Systems sind normalerweise sehr ‘un-klassisch’, wie wir es hier für den ($v = 0$)-Zustand eines harmonischen Oszillators in Abb. 4.5 erkennen. Bei höheren Energien wird die Beschreibung allgemein zunehmend ‘klassischer’ wie wir es hier für den ($v = 22$)-Zustand in Abb. 4.6 sehen. Dieses allgemeine Phänomen ist als das *Korrespondenzprinzip* bekannt.

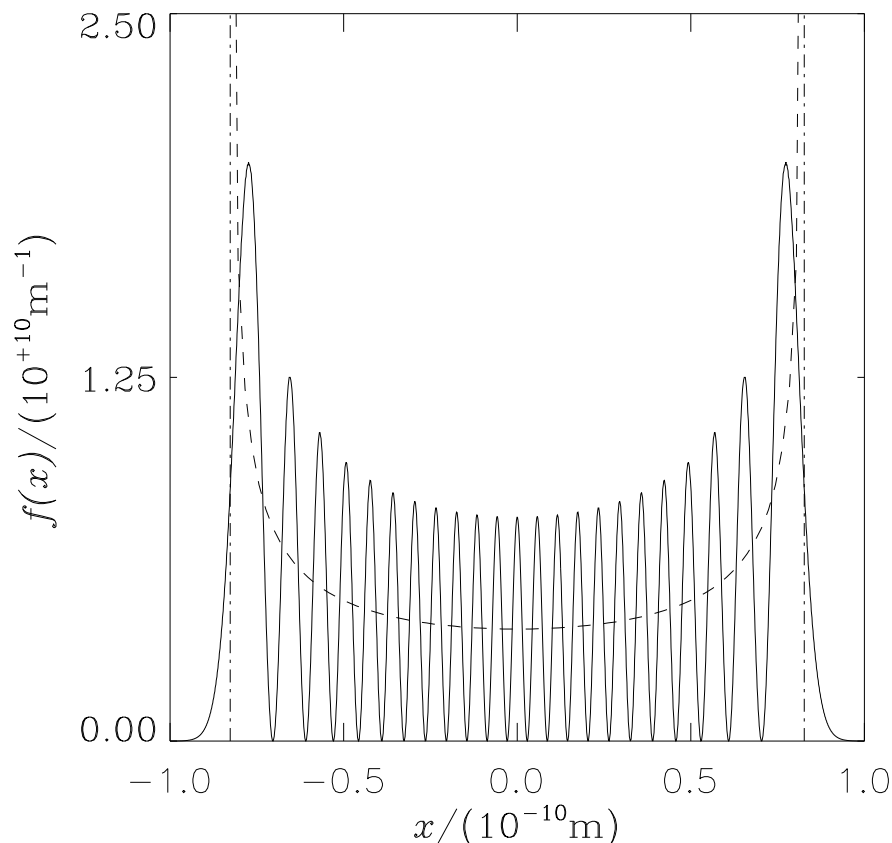


Abbildung 4.6: Die beiden Funktionen $f_{\text{qm}}(x)$ [Gln. (4.64); durchgezogene Kurve] und $f_{\text{klassisch}}(x)$ [Gln. (4.65); gestrichelte Kurve] für $v = 22$ und $E = E_{22} = 45\hbar\omega/2$. Die Positionen von $x = -x_{\text{max}}$ und $x = x_{\text{max}}$ sind mit Strich-Punkt-Linien markiert.

4.3 Der Tunneleffekt

Ein klassischer harmonischer Oszillator mit Energie E kann sich nur im x -Intervall $[-x_{\text{max}}, x_{\text{max}}]$ bewegen, wobei [Gln. (4.14)] $x_{\text{max}} = \sqrt{2E/k}$ ist. Die Gesamtenergie E des klassischen harmonischen Oszillators ist gegeben in Gln. (4.10):

$$E = T + V(x) = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x). \quad (4.66)$$

Für die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (4.67)$$

gilt notwendigerweise $T \geq 0$ und damit haben wir

$$T = E - V(x) \geq 0 \quad (4.68)$$

oder

$$E \geq V(x). \quad (4.69)$$

Ein klassischer harmonischer Oszillator mit Energie E (oder ein klassisches System allgemein) kann sich nur bei einem gegebenen x -Wert aufhalten, wenn $V(x) \leq E$ ist. Die entsprechenden x -Werte bilden die *klassisch erlaubten Bereiche*. Für den klassischen harmonischen Oszillator mit Energie E ist das x -Intervall $[-x_{\max}, x_{\max}]$ der klassisch erlaubte Bereich.

Abbildung 4.5 zeigt deutlich, daß für $v = 0$ der quantenmechanische harmonische Oszillator sich außerhalb der klassisch erlaubten Bereiche bewegen kann; die Funktion $f_{\text{qm}}(x)$ nimmt für $x < -x_{\max}$ und $x > x_{\max}$ signifikante Werte an. Auch können wir in Abb. 4.3 die klassisch erlaubten Bereiche einfach als die x -Intervalle identifizieren, für die $E_v \geq V(x)$ ist und wir erkennen, daß für $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, 9$ die quantenmechanischen Zustände signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeiten außerhalb der klassisch erlaubten Bereiche haben.

Die Tatsache, daß ein quantenmechanisches System sich bei Punkten im Koordinatenraum aufhalten kann, wo die potentielle Energie die Gesamtenergie übersteigt, kann nicht mit unseren Erfahrungen aus dem Alltag in Einklang gebracht werden. Es erscheint unmittelbar vernunftwidrig. Nichtsdestoweniger ist es so. In den frühen Tagen der Quantenmechanik hat man darüber Witze gemacht, daß die Systeme wohl irgendwie die klassisch verbotenen Bereiche des Koordinatenraums durchtunneln müssen und das Phänomen ist deshalb als *Tunneleffekt* bekannt geworden.

4.3.1 Eine Potentialbarriere

Ein hypothetisches Beispiel für den Tunneleffekt ist ein Teilchen mit Masse m , das sich auf einer x -Achse bewegt, beeinflusst von der Potentialfunktion [Abb. 4.7]

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < x_L \\ V_0 & \text{für } x_L \leq x \leq x_R \\ 0 & \text{für } x_R < x < L \\ \infty & \text{für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L. \end{cases} \quad (4.70)$$

Für diese Potentialfunktion ist – genau wie für das Teilchen im Potentialkasten [Gln. (3.1)] – die potentielle Energie unendlich groß für $x \leq 0$ und für $x \geq L$. Zusätzlich zur Potentialfunktion für das Teilchen im Potentialkasten haben wir aber eine *Potentialbarriere* mit endlicher Höhe V_0 im x -Intervall $[x_L, x_R]$ eingeführt.

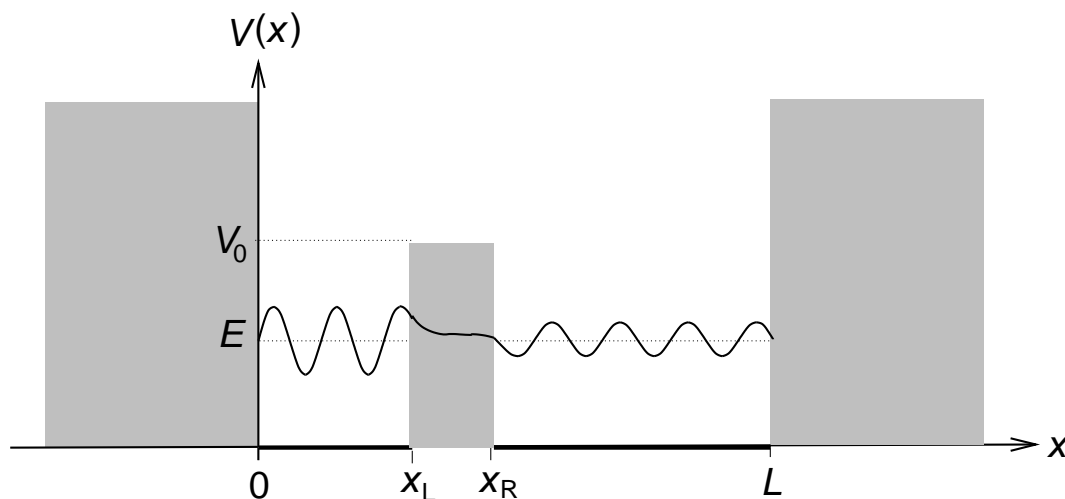


Abbildung 4.7: Eine Potentialbarriere.

Wir betrachten zunächst ein ‘klassisches’ Teilchen (das heißt, ein Teilchen, dessen Bewegung durch die Newtonschen Gesetze bestimmt wird) mit Energie E , wobei $0 < E < V_0$ ist. Das Teilchen unterliegt der Potentialfunktion in Gln. (4.70). Befindet sich dieses Teilchen zur Zeit $t = 0$ im x -Intervall $[0, x_L]$ muß es für immer in diesem Intervall bleiben. Die x -Bereiche $] -\infty, 0[$ und $[x_L, x_R]$ sind ja für dieses Teilchen klassisch verboten. Befindet sich das Teilchen zur Zeit $t = 0$ im x -Intervall $[x_R, L]$ wäre es aus demselben Grund dort für immer eingesperrt.

Ein ‘quantenmechanisches’ Teilchen, das von der Potentialfunktion in Gln. (4.70) beeinflusst wird, kann eine Energie $E \leq V_0$ haben und doch die Barriere durchtunneln. In Abb. 4.70 haben wir eine mögliche Wellenfunktion für dieses Teilchen skizziert. In den x -Bereichen $] -\infty, 0[$ und $] L, \infty[$ ist die Wellenfunktion $\phi(x) = 0$, genau wie für das Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten. In den x -Bereichen $[0, x_L]$ und $[x_R, L]$ ist $E > V(x) = 0$ und $\phi(x)$ ist eine oszillierende Funktion und im Bereich $[x_L, x_R]$ ist $\phi(x)$ eine Überlagerung von reellen Exponentialfunktionen. Für bestimmte E -Werte können wir aus diesen Teilfunktionen eine stetige, eindeutige Wellenfunktion $\phi(x)$ konstruieren und diese Energiewerte sind erlaubt. Das Teilchen mit der Wellenfunktion $\phi(x)$ befindet sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Intervall $[0, x_L]$, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Intervall $[x_R, L]$ und mit einer gewissen (kleinen) Wahrscheinlichkeit im Intervall $[x_L, x_R]$.

4.3.2 Die Inversionsbewegung des Ammoniakmoleküls

Das Ammoniakmolekül NH_3 ist pyramidenförmig bei Gleichgewicht und führt eine Schwingung aus, die dem “Umklappen” eines Regenschirms ähnlich ist. Das Prinzip

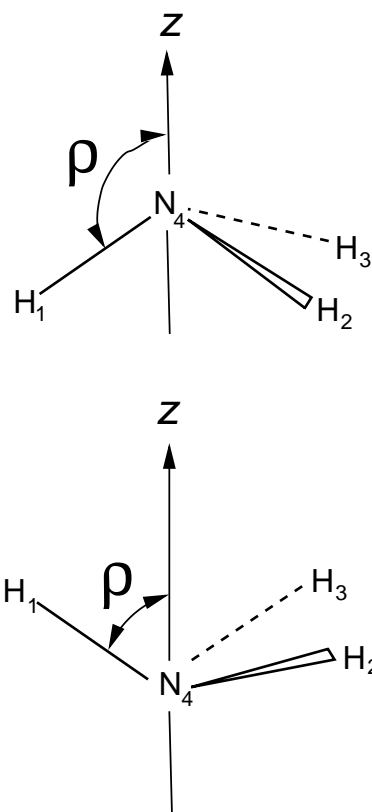


Abbildung 4.8: Die Winkelkoordinate ρ zur Beschreibung der “Regenschirm-Umklapp”-Bewegung des Ammoniakmoleküls. Die Protonen im Molekül sind als 1, 2, 3 numeriert und der Stickstoffkern ist als 4 gekennzeichnet.

ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die Abbildung zeigt auch die Winkelkoordinate ρ , die wir zur Beschreibung der Schwingung benutzen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß diese sogenannte *Inversionsschwingung* die einzige Schwingung ist, die das Ammoniakmolekül besitzt. Wir nehmen also an, daß die drei N-H Bindungslängen während der Inversionsschwingung konstant sind und gleich bleiben. Die drei Bindungswinkel $\angle(\text{H-N-H})$ bleiben auch während der Schwingung gleich.

Die Inversionsschwingung kann durch eine Potentialfunktion $V(\rho)$ beschrieben werden, die in Abb. 4.9 in Einheiten von $hc\cdot\text{cm}^{-1}$ dargestellt ist. Bei den ρ -Werten ρ und $180^\circ - \rho$ unterscheiden sich die beiden Strukturen des Moleküls nur durch die Numerierung der Kerne und die potentielle Energie ist daher in den beiden Situationen gleich [Abb. 4.9]:

$$V(\rho) = V(180^\circ - \rho). \quad (4.71)$$

Die Potentialfunktion hat zwei Minima bei $\rho \approx 68^\circ$ bzw. $\rho \approx 112^\circ$, getrennt durch

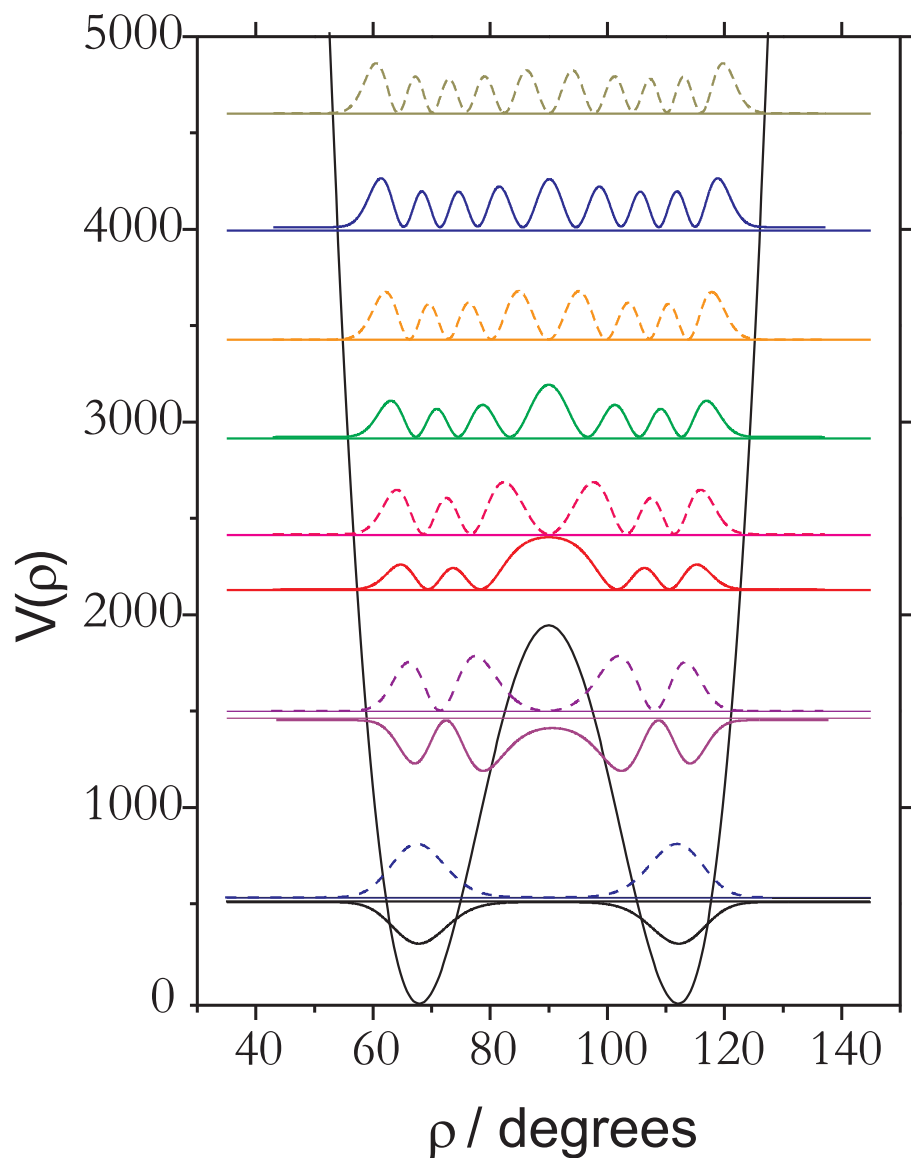


Abbildung 4.9: Potentielle Energie $V(\rho)$ (in Einheiten von $hc \cdot \text{cm}^{-1}$) und Wellenfunktionsquadrate $|\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ (in willkürlichen, gemeinsamen Einheiten) für die zehn niedrigst-energetischen Lösungen des Schwingungs-Schrödingerproblems für die “Regenschirm-Umklapp”-Bewegung des Ammoniakmoleküls. Die Abbildung wurde freundlicherweise von Dr. Sergei N. Yurchenko, TU Dresden, bereitgestellt.

eine Potentialbarriere mit Maximum bei $\rho = 90^\circ$ (wo das Molekül planar ist) und einer Höhe von etwa $hc \cdot 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Die Schrödingergleichung für die Inversionsschwingung von NH_3 kann numerisch gelöst werden. Wir bezeichnen die Wellenfunktionen, die wir als Lösungen der Schrödingergleichung erhalten, als $\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)$ mit $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Die zugehörige Energie der Wellenfunktion $\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)$ ist $E_v^{(\text{inv})}$, wobei die Energien so geordnet sind, daß $E_0^{(\text{inv})} < E_1^{(\text{inv})} < E_2^{(\text{inv})} < E_3^{(\text{inv})} < E_4^{(\text{inv})} < \dots$ sind. Es gilt

$$\phi_v^{(\text{inv})}(\rho) = \phi_v^{(\text{inv})}(180^\circ - \rho) \text{ für } v \text{ gerade} \quad (4.72)$$

und

$$\phi_v^{(\text{inv})}(\rho) = -\phi_v^{(\text{inv})}(180^\circ - \rho) \text{ für } v \text{ ungerade.} \quad (4.73)$$

Zustände mit v gerade sind *symmetrisch* bei der ‘Umklappbewegung’, die den Koordinatenwechsel $\rho \rightarrow 180^\circ - \rho$ herbeiführt und Zustände mit v ungerade sind *antisymmetrisch*. Für die antisymmetrischen Wellenfunktionen mit v ungerade gilt notwendigerweise $\phi_v^{(\text{inv})}(\rho = 90^\circ) = 0$. Die Symmetrie/Antisymmetrie der Eigenfunktionen, die in den Gln. (4.72) und (4.73) zum Ausdruck kommen, sind Konsequenzen der Symmetrie von $V(\rho)$ [Gln. (4.71)]. Die Inversions-Eigenfunktionen des NH_3 -Moleküls sind symmetrisch/antisymmetrisch in derselben Weise wie die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators [Gln. (4.53) und Abb. 4.3]. Genau wie die entsprechende Eigenfunktion des harmonischen Oszillators hat die Funktion $\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)$ keine Nullstellen, während $\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)$ eine Nullstelle aufweist, $\phi_2^{(\text{inv})}(\rho)$ zwei Nullstellen hat, usw. Es gilt, daß $\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)$ im Intervall $0 \leq \rho \leq 180^\circ$ v Nullstellen aufweist.

In Abb. 4.9 zeigen wir, zusammen mit der Potentialfunktion $V(\rho)$, die Wellenfunktionsquadrate $|\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ für die zehn niedrigst-energetischen Lösungen des Schrödingerproblems für die Schwingung. Das Wellenfunktionsquadrat $|\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ ist bei der Energie $E_v^{(\text{inv})}$ geplottet; die Wellenfunktionsquadrate mit geradem v sind als durchgezogene Kurven gezeichnet, während die mit ungeradem v als gestrichelte Kurven gezeichnet sind. Für $v = 0$ und 2 haben wir, der Übersicht halber, $-|\phi_v^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ geplottet.

Abbildung 4.9 zeigt, daß die vier energetisch-niedrigsten Zustände, $\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)$, $\phi_2^{(\text{inv})}(\rho)$, $\phi_3^{(\text{inv})}(\rho)$ und $\phi_4^{(\text{inv})}(\rho)$ Energien unterhalb des Barriere-Maximums haben. Das Molekül kann aber die Barriere ‘durchtunneln’ und in allen vier Zuständen hat es eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf beiden Seiten der Barriere. Abbildung 4.9 zeigt weiter, daß $E_0^{(\text{inv})} \approx E_1^{(\text{inv})}$ ist; die Aufspaltung $E_1^{(\text{inv})} - E_0^{(\text{inv})}$ beträgt $hc \cdot 0.79 \text{ cm}^{-1}$ und ist in Abb. 4.9 kaum erkennbar. Auch sehen wir, daß $|\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)|^2 \approx |\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ ist. Da $\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)$ symmetrisch ist [Gln. (4.72)] und $\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)$ antisymmetrisch [Gln. (4.73)], erhalten wir die Beziehung $|\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)|^2 \approx |\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)|^2$, weil wir die Vorzeichen der beiden Wellenfunktionen so wählen können, daß gilt

$$\phi_1^{(\text{inv})}(\rho) \approx \phi_0^{(\text{inv})}(\rho) \text{ für } 0 \leq \rho \leq 90^\circ \quad (4.74)$$

und

$$\phi_1^{(\text{inv})}(\rho) \approx -\phi_0^{(\text{inv})}(\rho) \text{ für } 90^\circ \leq \rho \leq 180^\circ. \quad (4.75)$$

Auch die beiden Zustände $\phi_2^{(\text{inv})}(\rho)$ und $\phi_3^{(\text{inv})}(\rho)$ bilden ein symmetrisches/antisymmetrisches ‘Paar’ in derselben Weise wie $\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)$ und $\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)$. Da die Energien $E_2^{(\text{inv})}$ und $E_3^{(\text{inv})}$ näher am Barriere-Maximum sind, ist die Aufspaltung $E_3^{(\text{inv})} - E_2^{(\text{inv})}$ wesentlich größer als die Aufspaltung $E_1^{(\text{inv})} - E_0^{(\text{inv})}$. Auch sind die beiden Wellenfunktionsquadrate $|\phi_2^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ und $|\phi_3^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ sich nicht so ähnlich wie $|\phi_0^{(\text{inv})}(\rho)|^2$ und $|\phi_1^{(\text{inv})}(\rho)|^2$. Es ist zum Beispiel in Abb. 4.9 deutlich erkennbar, daß $\phi_3^{(\text{inv})}(\rho)$ bei $\rho = 90^\circ$ eine Nullstelle besitzt und $\phi_2^{(\text{inv})}(\rho)$ nicht.

Die weiteren Zustände $\phi_4^{(\text{inv})}(\rho)$, $\phi_5^{(\text{inv})}(\rho)$, $\phi_6^{(\text{inv})}(\rho)$, \dots , $\phi_9^{(\text{inv})}(\rho)$ in Abb. 4.9 haben Energien oberhalb des Barriere-Maximums und bilden keine Paare, werden aber den Eigenzuständen des harmonischen Oszillators [Abb. 4.3] zunehmend ähnlicher.

Die hier beschriebene ‘Paarbildung’ ist typisch für die niedrigsten Eigenzustände eines Doppel-Minimum-Problems. Ist die Barriere sehr hoch wird die Aufspaltung zwischen den Paar-Mitgliedern für die niedrigsten Zustände sehr klein. Die Aufspaltungen nehmen aber mit steigender Eigenenergie (das heißt, mit abnehmendem Energieabstand zum Barriere-Maximum) deutlich zu.

4.4 Der zweidimensionale harmonische Oszillator

Hier folgt - zugegebenerweise etwas unmotiviert - ein Abschnitt über den zweidimensionalen harmonischen Oszillator, den wir bei der Behandlung der Schwingungsspektren von linearen Molekülen mit mehr als zwei Atomen und von hochsymmetrischen Molekülen benötigen. Der Hamiltonoperator eines zweidimensionalen, harmonischen Oszillators lautet:

$$\hat{H}_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial q_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_b^2} \right] + \frac{1}{2}k [q_a^2 + q_b^2]. \quad (4.76)$$

Dieser Hamiltonoperator beschreibt ein Teilchen mit Masse m , das sich in zwei Dimensionen (das heißt: in einer Ebene) bewegt, beeinflusst von der potentiellen Energie $V(q_a, q_b) = \frac{1}{2}k [q_a^2 + q_b^2]$. Die kartesischen Koordinaten des Teilchens sind (q_a, q_b) . Wir können den Hamiltonoperator als die Summe zweier unabhängiger Beiträge schreiben:

$$\hat{H}_{2D} = \hat{H}_a + \hat{H}_b, \quad (4.77)$$

mit

$$\hat{H}_\sigma = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_\sigma^2} + \frac{1}{2}k q_\sigma^2, \quad (4.78)$$

$\sigma = a$ oder b . Um die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{2D}\phi_{2D}(q_a, q_b) = E\phi_{2D}(q_a, q_b) \quad (4.79)$$

zu lösen, können wir die Ergebnisse des Abschnitts 2.11 benutzen. Da der Operatoren \widehat{H}_a nur von q_a abhängt, und \widehat{H}_b nur von q_b abhängt, können wir die beiden Schrödingergleichungen

$$\widehat{H}_\sigma \phi_\sigma(q_\sigma) = E_\sigma \phi_\sigma(q_\sigma), \quad (4.80)$$

$\sigma = a$ oder b , unabhängig lösen und dann die Gesamtenergie als

$$E_{2D} = E_a + E_b \quad (4.81)$$

berechnen. Die Gesamtwellenfunktion kann als

$$\phi_{2D}(q_a, q_b) = \phi_a(q_a) \phi_b(q_b) \quad (4.82)$$

erhalten werden. Die beiden, in der Gln. (4.78) definierten Operatoren ergeben Schrödingergleichungen eines eindimensionalen, harmonischen Oszillators. Im Abschnitt 4.1.3 haben wir die Lösungen bereits beschrieben. Wir wissen, daß

$$E_a = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(v_a + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad E_b = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(v_b + \frac{1}{2} \right), \quad (4.83)$$

wobei die beiden Quantenzahlen v_a und v_b die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... annehmen. Die beiden Wellenfunktionen sind:

$$\phi_a(q_a) = \phi_{v_a}(q_a) = N_{v_a} \mathcal{H}_{v_a} \left(\frac{q_a}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q_a^2}{2\alpha^2} \right) \quad (4.84)$$

und

$$\phi_b(q_b) = \phi_{v_b}(q_b) = N_{v_b} \mathcal{H}_{v_b} \left(\frac{q_b}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q_b^2}{2\alpha^2} \right), \quad (4.85)$$

wobei die Größen α und N_v in den Gleichungen (4.22) und (4.49) gegeben sind.

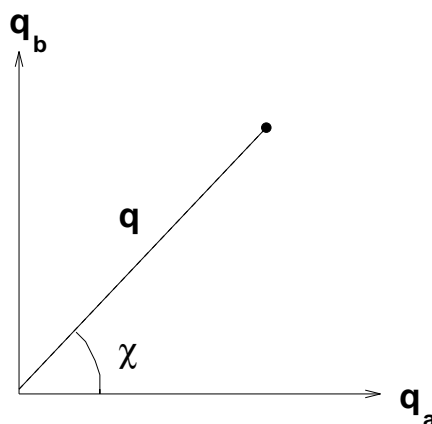
Nach den Gleichungen (4.81) und (4.83) ist die Gesamtenergie

$$E_{2D} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} (v_a + v_b + 1) = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} (v + 1). \quad (4.86)$$

Die Quantenzahl $v = v_a + v_b$ nimmt die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... an. Die Gesamtwellenfunktion ist

$$\phi_{2D}(q_a, q_b) = \phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{v_a}(q_a) \phi_{v_b}(q_b). \quad (4.87)$$

Man erkennt unschwer, daß die $v + 1$ Wellenfunktionen $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{0, v}(q_a, q_b)$, $\phi_{1, v-1}(q_a, q_b)$, $\phi_{2, v-2}(q_a, q_b)$, ..., $\phi_{v-1, 1}(q_a, q_b)$, $\phi_{v, 0}(q_a, q_b)$ alle zum selben Eigenwert $\hbar \sqrt{\frac{k}{m}} (v + 1)$ gehören. Man sagt, daß dieser Eigenwert $(v + 1)$ -fach entartet ist, oder daß sein Entartungsgrad $v + 1$ ist.

Abbildung 4.10: Der Zusammenhang zwischen (q_a, q_b) und (q, χ) .

Wir kennen jetzt die Eigenwerte E_{2D} und ein vollständiges Funktionensystem $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b)$ von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H}_{2D} . Man kann leicht einsehen, daß jede Linearkombination

$$\phi_v(q_a, q_b) = \sum_{v_a=0}^v c_{v_a}^{(v)} \phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b) \quad (4.88)$$

der Funktionen $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{0,v}(q_a, q_b), \phi_{1,v-1}(q_a, q_b), \phi_{2,v-2}(q_a, q_b), \dots, \phi_{v-1,1}(q_a, q_b), \phi_{v,0}(q_a, q_b)$ wieder eine Eigenfunktion von \hat{H}_{2D} mit dem Eigenwert $\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(v+1)$ ist, wobei die Entwicklungskoeffizienten $c_{v_a}^{(v)}$ willkürlich sind. In der Spektroskopie wählt man ganz bestimmte Linearkombinationen der Funktionen $\phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b)$, um den zweidimensionalen harmonischen Oszillator zu beschreiben. Wir werden hier diese Linearkombinationen kurz beschreiben.

Wir führen zwei neue Koordinaten q und χ ein. Diese beiden Koordinaten sind wie folgt definiert:

$$q_a = q \cos \chi \quad \text{und} \quad q_b = q \sin \chi. \quad (4.89)$$

Abbildung 4.10 zeigt den Zusammenhang zwischen (q_a, q_b) und (q, χ) . Die Bewegung des Teilchens in der (q_a, q_b) -Ebene erzeugt einen Drehimpuls senkrecht zur Ebene; diesem Drehimpuls wird der folgende Operator zugeordnet:

$$\hat{M} = -i\hbar \left[q_a \frac{\partial}{\partial q_b} - q_b \frac{\partial}{\partial q_a} \right]. \quad (4.90)$$

Die sogenannte *Kettenregel* der Differentialrechnung besagt, daß wir eine willkürliche Funktion ψ wie folgt nach χ ableiten können:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \chi} = \frac{\partial q_a}{\partial \chi} \frac{\partial \psi}{\partial q_a} + \frac{\partial q_b}{\partial \chi} \frac{\partial \psi}{\partial q_b}. \quad (4.91)$$

Die Gleichungen (4.89) und (4.91) ergeben

$$\frac{\partial\psi}{\partial\chi} = -q \sin\chi \frac{\partial\psi}{\partial q_a} + q \cos\chi \frac{\partial\psi}{\partial q_b} = q_a \frac{\partial\psi}{\partial q_b} - q_b \frac{\partial\psi}{\partial q_a}. \quad (4.92)$$

Vergleichen wir die beiden Gleichungen (4.90) und (4.92), sehen wir:

$$\widehat{M} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\chi}. \quad (4.93)$$

Der Hamiltonoperator \widehat{H}_{2D} (Gln. (4.76)) kann in den Koordinaten (q, χ) ausgedrückt werden. Das Ergebnis ist

$$\widehat{H}_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \right] + \frac{1}{2} k q^2. \quad (4.94)$$

Die Gleichungen (4.93) und (4.94) zeigen, daß \widehat{H}_{2D} und \widehat{M} kommutieren: $[\widehat{H}_{2D}, \widehat{M}] = 0$. Nach Abschnitt 2.11 existiert folglich ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ dieser Operatoren:

$$\widehat{H}_{2D}\phi_{v,\ell}(q, \chi) = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(v+1)\phi_{v,\ell}(q, \chi) \quad (4.95)$$

und

$$\widehat{M}\phi_{v,\ell}(q, \chi) = -i\hbar \frac{\partial\phi_{v,\ell}}{\partial\chi} = \hbar\ell\phi_{v,\ell}(q, \chi). \quad (4.96)$$

In Gln. (4.95) haben wir die schon bekannten Eigenwerte von \widehat{H}_{2D} angeführt und in Gln. (4.96) haben wir Gln. (4.93) benutzt. Damit die Gleichung (4.96) erfüllt werden kann, muß die Funktion $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ als

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi) = F(q) \exp(i\ell\chi) \quad (4.97)$$

gegeben sein, wobei $F(q)$ eine zunächst willkürliche Funktion von q ist. Ferner muß gelten, daß

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi + 2\pi) = \phi_{v,\ell}(q, \chi), \quad (4.98)$$

weil χ und $\chi + 2\pi$ dieselbe Position des Teilchens beschreiben. Gleichung (4.98) kann nur für die Funktion der Gln. (4.97) erfüllt sein, wenn ℓ eine ganze Zahl ist, das heißt $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$

Wir können nun die Gleichungen (4.94) und (4.97) in die Schrödingergleichung (4.79) einsetzen und erhalten die folgende Gleichung für die Funktion $F(q)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial F}{\partial q} + \frac{\ell^2}{q^2} F \right] + \frac{1}{2} k q^2 F = E_{2D} F. \quad (4.99)$$

Wie erwartet, hat diese Schrödingergleichung Lösungen für $E_{2D} = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(v+1)$; die zugehörige Funktion $F(q)$ ist

$$F(q) = \left(\frac{q}{\alpha}\right)^{|\ell|} L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right). \quad (4.100)$$

Die Funktion $L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha}\right)$ ist ein *assoziertes Laguerre-Polynom*. Dieses Polynom (und damit die Lösung der Schrödingergleichung) existiert nur, wenn $v \geq \ell$ und wenn v und ℓ entweder beide gerade oder beide ungerade sind. Nach den Gleichungen (4.97) und (4.100) können wir die Eigenfunktionen von \widehat{H}_{2D} , die gleichzeitig Eigenfunktionen von \widehat{M} sind, wie folgt schreiben:

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi) = N_{v,\ell} \left(\frac{q}{\alpha}\right)^{|\ell|} L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right) \exp(i\ell\chi), \quad (4.101)$$

wobei $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ und $\ell = -v, -v+2, -v+4, \dots, v-2, v$. Die Normierungskonstante $N_{v,\ell}$ in Gln. (4.101) ist

$$N_{v,\ell} = \sqrt{\frac{(v-|\ell|)!}{\{[(v+|\ell|)/2]!\}^3}}. \quad (4.102)$$

In der Spektroskopie benutzen wir die in Gln. (4.101) gegebenen Funktionen, um den zweidimensionalen harmonischen Oszillator zu beschreiben. Die zugehörige Eigenenergie der in Gln. (4.101) gegebenen Eigenfunktion ist

$$E_{2D} = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(v+1). \quad (4.103)$$

Die Energie hängt nicht von ℓ ab, so daß die oben erwähnte $(v+1)$ -fache Entartung jedes Energieniveaus durch die $v+1$ erlaubten ℓ -Werte $-v, -v+2, -v+4, \dots, v-2, v$ realisiert wird. Die Funktionen $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ der Gleichung (4.101) können, wie es in Gln. (4.88) ausgedrückt ist, als Linearkombinationen der Funktionen $\phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b) = \phi_{v_a, v-v_a}(q \cos \chi, q \sin \chi)$ geschrieben werden. Wir werden aber hier nicht näher auf diesen Zusammenhang eingehen.

Kapitel 5

Kreisbewegung

Als Vorbereitung auf die quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoff-Atoms (Kapitel 7) werden wir uns jetzt mit Rotationsbewegungen beschäftigen. Wie üblich betrachten wir zunächst die einfachste denkbare Rotationsbewegung, nämlich ein Teilchen mit Masse m , das eine *Kreisbewegung* ausführt. Die Situation ist in Abb. 5.1 skizziert. Das Teilchen bewegt sich in einer xy -Ebene auf einem Kreis mit konstantem Radius r . Daher gilt

$$x^2 + y^2 = r^2 = \text{Konstante.} \quad (5.1)$$

Der Winkel φ in Abb. 5.1 definiert offensichtlich die Position des Teilchens auf dem Kreis und wir benutzen φ als Koordinate, um das System in der Abbildung zu

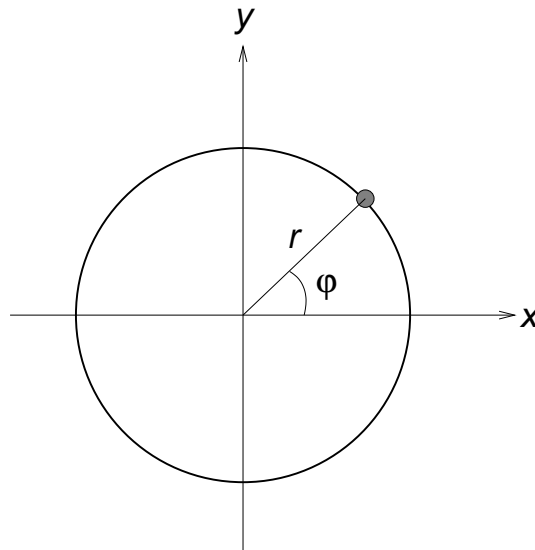


Abbildung 5.1: Kreisbewegung, beschrieben durch die Koordinate φ .

beschreiben. Es gilt

$$(x, y) = (r \cos \varphi, r \sin \varphi) \quad (5.2)$$

wobei r , wie bereits erwähnt, konstant ist.

5.1 Die klassische Beschreibung

Das Teilchen in Abb. 5.1 kann sich frei auf dem Kreis bewegen. Die potentielle Energie $V(\varphi)$ ist folglich konstant und wir setzen $V(\varphi) = 0$ für alle φ -Werte. Daher ist die klassische Gesamtenergie E als kinetische Energie vorhanden und wir haben

$$E = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} m [\dot{x}^2 + \dot{y}^2], \quad (5.3)$$

wobei wir die Definitionen $\dot{x} = dx/dt$ und $\dot{y} = dy/dt$ eingeführt haben. Differentiation der Gln. (5.2) ergibt (mit $\dot{\varphi} = d\varphi/dt$)

$$(\dot{x}, \dot{y}) = (-r \dot{\varphi} \sin \varphi, r \dot{\varphi} \cos \varphi) = r \dot{\varphi} (-\sin \varphi, \cos \varphi). \quad (5.4)$$

Folglich ist

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 = r^2 \dot{\varphi}^2 (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) = r^2 \dot{\varphi}^2 \quad (5.5)$$

und damit, aus Gln. (5.3),

$$E = \frac{1}{2} m r^2 \dot{\varphi}^2. \quad (5.6)$$

Bei der Beschreibung einer Rotationsbewegung ist es erfahrungsgemäß sinnvoll, den Drehimpulsvektor \mathbf{J} für das Teilchen einzuführen. Wir haben bereits im Kapitel 1 erwähnt, daß für ein Teilchen mit Masse m , Positionsvektor \mathbf{r} , Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} und Impulsvektor $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$ der klassische Drehimpulsvektor \mathbf{J} als

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m \mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (5.7)$$

definiert ist. In einem dreidimensionalen Koordinatensystem xyz , wo die z -Achse in gewöhnlicher Weise senkrecht zur xy -Ebene in Abb. 5.1 ist, hat \mathbf{r} die Koordinaten [Gln. (5.2)]

$$(x, y, z) = (r \cos \varphi, r \sin \varphi, 0) \quad (5.8)$$

und \mathbf{v} hat die Koordinaten [Gln. (5.4)]

$$(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = r \dot{\varphi} (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0). \quad (5.9)$$

Nach der Definition des Vektorproduktes (Mathematik A für Chemiker) erhält \mathbf{J} die Koordinaten

$$J_x = m (y \dot{z} - z \dot{y}) = 0, \quad (5.10)$$

$$J_y = m (z \dot{x} - x \dot{z}) = 0, \quad (5.11)$$

und

$$\begin{aligned} J_z &= m (x \dot{y} - y \dot{x}) \\ &= m (r \cos \varphi \times r \dot{\varphi} \cos \varphi - r \sin \varphi \times r \dot{\varphi} (-\sin \varphi)) \\ &= m r^2 \dot{\varphi} (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) = m r^2 \dot{\varphi}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Damit ist

$$\dot{\varphi} = \frac{J_z}{m r^2} \quad (5.13)$$

und, durch Gln. (5.6),

$$E = \frac{1}{2} m r^2 \left(\frac{J_z}{m r^2} \right)^2 = \frac{J_z^2}{2 m r^2}. \quad (5.14)$$

5.2 Die quantenmechanische Beschreibung

5.2.1 Der Hamiltonoperator

Der Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung ist Gln. (5.14). In dieser Gleichung möchten wir, gemäß des Operatorersatzprinzips [Abschnitt 2.6], E durch den Hamiltonoperator \hat{H} und J_z durch einen Operator \hat{J}_z ersetzen. Wie sieht aber \hat{J}_z aus?

Der klassische Ausdruck für J_z ist [Gln. (5.12)]

$$J_z = m (x \dot{y} - y \dot{x}) = x p_y - y p_x, \quad (5.15)$$

wobei p_x und p_y die x - und y -Komponenten des klassischen Impulsvektors $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$ ist. Das Operatorersatzprinzip [Abschnitt 2.6] schreibt vor, daß wir p_x durch $\hat{p}_x = -i \hbar \partial / \partial x$ und p_y durch $\hat{p}_y = -i \hbar \partial / \partial y$ ersetzen. Also erhalten wir den Operator

$$\hat{J}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = -i \hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (5.16)$$

Wie können wir diesen Operator durch unsere eigentliche Koordinate φ ausdrücken? Nach der *Kettenregel* (Mathematik A für Chemiker) gilt für eine willkürliche Funktion $f(x, y)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial y} \\ &= (-r \sin \varphi) \frac{\partial f}{\partial x} + (r \cos \varphi) \frac{\partial f}{\partial y} \\ &= x \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5.17)$$

wobei wir Gln. (5.2) benutzt haben. Dieses Ergebnis kann als eine Operatorgleichung ausgedrückt werden

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.18)$$

und in Gln. (5.16) eingesetzt werden. Also gilt

$$\hat{J}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (5.19)$$

Die klassische Gln. (5.14) liefert damit den folgenden Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_z^2}{2 m r^2} = -\frac{\hbar^2}{2 m r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (5.20)$$

5.2.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Für den Hamiltonoperator in Gln. (5.20) wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung $\hat{H}\psi = E\psi$:

$$\frac{\hbar^2}{2 m r^2} \hat{J}_z^2 \psi(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2 m r^2} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} = E \psi(\varphi). \quad (5.21)$$

Die resultierende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{2 m r^2 E}{\hbar^2} \psi(\varphi) = 0 \quad (5.22)$$

ist, technisch gesehen, identisch zur klassischen Schwingungsgleichung Gln. (4.7). Die Lösungen $x(t)$ der Gln. (4.7) müssen reell sein, da sie die x -Koordinate eines Teilchens darstellen. Die Wellenfunktion $\psi(\varphi)$ muß nicht reell sein und wir erhalten die allgemeine komplexe Lösung (Mathematik B für Chemiker)

$$\psi(\varphi) = A \exp(i a \varphi) + B \exp(-i a \varphi) \quad (5.23)$$

wobei A und B Integrationskonstanten sind, a ist eine reelle Zahl mit

$$a^2 = \frac{2 m r^2 E}{\hbar^2} \quad (5.24)$$

und

$$\exp(\pm i a \varphi) = \cos(a \varphi) \pm i \sin(a \varphi) \quad (5.25)$$

nach Euler.

Nach den Postulaten der Quantenmechanik muß die Wellenfunktion $\psi(\varphi)$ eindeutig sein [Seite 21]. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß nach einer vollen

Umdrehung, für $\varphi \rightarrow 2\pi$, der Wert von $\psi(\varphi)$ sich den Wert bei $\varphi = 0$ nähern muß, da $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ der gleichen physikalischen Situation entsprechen. Das heißt

$$\lim_{\varphi \rightarrow 2\pi} \psi(\varphi) = \psi(0). \quad (5.26)$$

Nach Gln. (5.23) haben wir

$$\psi(0) = A + B \quad (5.27)$$

und

$$\lim_{\varphi \rightarrow 2\pi} \psi(\varphi) = A \exp(i a 2\pi) + B \exp(-i a 2\pi). \quad (5.28)$$

Damit, als von Gln. (5.26) vorgeschrieben,

$$A + B = A \exp(i a 2\pi) + B \exp(-i a 2\pi) \quad (5.29)$$

für willkürliche Werte von A und B sein kann, muß die folgende Gleichung erfüllt sein:

$$\exp(i a 2\pi) = \exp(-i a 2\pi) = 1. \quad (5.30)$$

Das heißt, nach Euler:

$$\cos(a 2\pi) \pm i \sin(a 2\pi) = 1 \quad (5.31)$$

so daß a eine Ganzzahl ist:

$$a = m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (5.32)$$

wobei wir die traditionelle Bezeichnung m_ℓ für die Ganzzahl eingeführt haben. Gleichung (5.24) liefert

$$E = \frac{\hbar^2 m_\ell^2}{2 m r^2}, \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (5.33)$$

für die erlaubten Energien des Systems.

Wir bemerken, daß, zum Beispiel, sowohl für $m_\ell = +1$ als auch für $m_\ell = -1$, die Energie $E = \hbar^2/(2 m r^2)$ ist. Im allgemeinen haben die beiden Zustände mit $m_\ell = \pm|m_\ell|$, wobei $|m_\ell| > 0$ ist, die gleiche Energie, $E = \hbar^2 |m_\ell|^2/(2 m r^2)$. Dieser Energie können wir also zwei verschiedene Wellenfunktionen zuordnen, nämlich

$$\psi_{+|m_\ell|}(\varphi) = \exp(+i |m_\ell| \varphi) \quad (5.34)$$

und

$$\psi_{-|m_\ell|}(\varphi) = \exp(-i |m_\ell| \varphi). \quad (5.35)$$

Wir sagen, daß der Zustand mit der Energie $E = \hbar^2 |m_\ell|^2/(2 m r^2)$ *zweifach entartet* ist. Die Entartung ist gleich der Anzahl von linear unabhängigen (Mathematik A

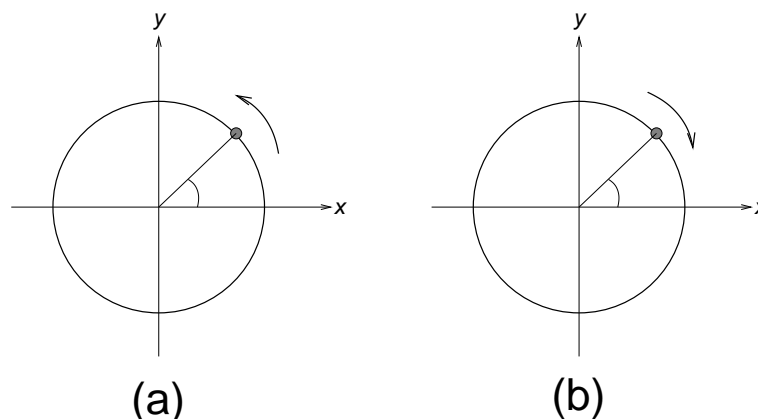


Abbildung 5.2: Kreisbewegung: (a) Zustand $\psi_{+|m_\ell|}(\varphi)$ und (b) Zustand $\psi_{-|m_\ell|}(\varphi)$.

für Chemiker) Wellenfunktionen, die zu einer gegebenen Energie gehören. Eine allgemeine Eigenfunktion, die zur Energie $E = \hbar^2 |m_\ell|^2 / (2 m r^2)$ gehört, ist in Gln. (5.23) gegeben. Diese Gleichung läßt sich auch als

$$\psi(\varphi) = A \psi_{+|m_\ell|}(\varphi) + B \psi_{-|m_\ell|}(\varphi) \quad (5.36)$$

für $|m_\ell| > 0$ schreiben. Der Zustand mit $|m_\ell| = 0$ hat $E = 0$ und ist nicht-entartet.

Welche Bedeutung hat die Quantenzahl m_ℓ ? Mit der allgemeinen Notation

$$\psi_{m_\ell}(\varphi) = A_{m_\ell} \exp(i m_\ell \varphi); \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (5.37)$$

wobei A_{m_ℓ} eine Normierungskonstante ist, haben wir

$$\hat{J}_z \psi_{m_\ell}(\varphi) = -i \hbar \frac{d\psi_{m_\ell}}{d\varphi} = \hbar m_\ell \psi_{m_\ell} \quad (5.38)$$

Die Wellenfunktion $\psi_{m_\ell}(\varphi)$ ist daher eine Eigenfunktion von \hat{J}_z mit dem Eigenwert $\hbar m_\ell$. Für ein rotierendes Teilchen im Zustand $\psi_{m_\ell}(\varphi)$ hat die z -Komponente des Drehimpulses den Wert $\hbar m_\ell$. Diese Komponente ist gleich dem gesamten Drehimpuls da $\hat{J}_x = \hat{J}_y = 0$ sind (siehe Abschnitt 5.1 für die klassischen Beziehungen). Die beiden Wellenfunktionen $\psi_{+|m_\ell|}(\varphi)$ und $\psi_{-|m_\ell|}(\varphi)$, die beide zur Energie $E = \hbar^2 |m_\ell|^2 / (2 m r^2)$ gehören, unterscheiden sich durch die ‘Umlaufrichtung’. Die Situation in Abb. 5.2(a) entspricht eines positiven J_z -Wertes, wobei klassisch $\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ist, während Abb. 5.2(b) eines negatives J_z -Wertes entspricht. Die Achsen xyz bilden ein Rechtssystem (Mathematik A für Chemiker) so daß die positive z -Richtung aus die Seite hinauszeigt.

In seinem Modell für das Wasserstoffatom [Abschnitt 1.6.2] hat Bohr die Bedingung postuliert, daß der Betrag des Drehimpulses des Elektrons als $|\mathbf{J}| = n \hbar / (2\pi) =$

$n \hbar$ gegeben ist, wobei $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ist [Gln. (1.34)]. Die Bewegung des Elektrons relativ zum Proton wird als eine Kreisbewegung betrachtet. Für die Kreisbewegung ist $|\mathbf{J}| = |J_z| = \hbar |m_\ell|$ nach Gln. (5.38). Setzen wir $n = |m_\ell|$ erhalten wir, daß das Bohr-Postulat mit den Vorschriften der Quantenmechanik übereinstimmt; der Drehimpulsbetrag ist tatsächlich so gequantelt, wie Bohr es verlangte. Die beiden Beschreibungen unterscheiden sich nur dadurch, daß der Wert $n = m_\ell = 0$ bei Bohr nicht vorkommt.

Die Normierungskonstante A_{m_ℓ} aus Gln. (5.37) ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^{2\pi} |\psi_{m_\ell}(\varphi)|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} |A_{m_\ell} \exp(i m_\ell \varphi)|^2 d\varphi \\ &= |A_{m_\ell}|^2 \int_0^{2\pi} |\exp(i m_\ell \varphi)|^2 d\varphi = |A_{m_\ell}|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A_{m_\ell}|^2, \end{aligned} \quad (5.39)$$

da $|\exp(i m_\ell \varphi)|^2 = 1$ ist, und damit haben wir

$$A_{m_\ell} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (5.40)$$

Die normierten Wellenfunktion aus Gln. (5.37) können also als

$$\psi_{m_\ell}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i m_\ell \varphi); \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (5.41)$$

geschrieben werden.

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im φ -Intervall $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ zu finden, ist

$$dP = |\psi_{m_\ell}(\varphi)|^2 d\varphi = \frac{1}{2\pi} |\exp(i m_\ell \varphi)|^2 d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi. \quad (5.42)$$

Die differentielle Wahrscheinlichkeit dP hängt nicht von φ ab und bei der Kreisbewegung sind daher alle φ -Werte gleich wahrscheinlich.

Kapitel 6

Bewegung auf einer Kugelfläche

Wir erweitern jetzt die Behandlung der Rotationsbewegung, indem wir die Bewegung eines Teilchens mit der Masse m auf einer Kugelfläche mit konstantem Radius r betrachten. Die Situation ist in Abb. 6.1 skizziert. Das Teilchen bewegt sich in einem xyz -Raum auf einer Kugelfläche mit konstantem Radius r . Daher gilt

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 = \text{Konstante.} \quad (6.1)$$

Die Winkel θ und φ in Abb. 6.1 definieren die Position des Teilchens auf der Kugelfläche und wir benutzen θ und φ als Koordinaten, um das System in der

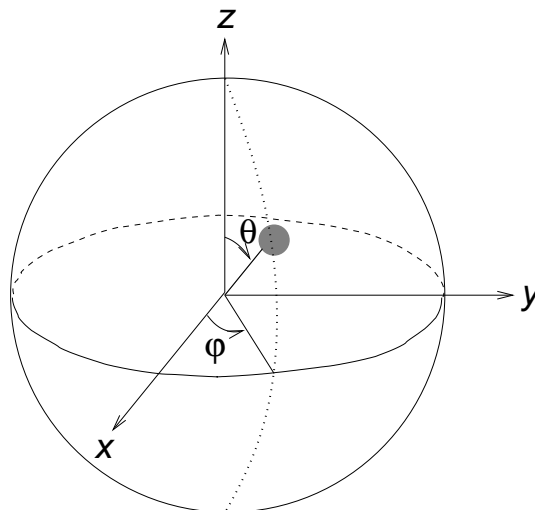


Abbildung 6.1: Bewegung auf einer Kugelfläche, beschrieben durch die Koordinaten θ und φ .

Abbildung zu beschreiben. Es gilt

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

wobei r , wie bereits erwähnt, konstant ist.

6.1 Die klassische Beschreibung

Das Teilchen in Abb. 6.1 kann sich frei auf der Kugelfläche bewegen. Die potentielle Energie $V(\theta, \varphi)$ ist folglich konstant und wir setzen $V(\theta, \varphi) = 0$ für alle (θ, φ) -Werte. Daher ist die klassische Gesamtenergie E als kinetische Energie vorhanden und wir haben

$$E = \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|^2, \quad (6.3)$$

wobei \mathbf{v} der Geschwindigkeitsvektor des Teilchens ist.

Wie bereits mehrmals erwähnt, ist für ein Teilchen mit Masse m , Positionsvektor \mathbf{r} , Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} und Impulsvektor $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$ der klassische Drehimpulsvektor \mathbf{J} als

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m \mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (6.4)$$

definiert. Für das Teilchen auf der Kugelfläche ist der Positionsvektor \mathbf{r} *radial*, er verbindet den Ursprungspunkt des dreidimensionalen Koordinatensystems xyz mit der Position des Teilchens auf der Kugelfläche. Da das Teilchen sich nur auf der Kugelfläche bewegen kann, bildet seiner Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} immer einen 90° -Winkel mit dem Radialvektor \mathbf{r} , so daß

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (6.5)$$

ist. Da die beiden Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{v} senkrecht zueinander stehen, gilt weiter

$$|\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = |\mathbf{r}| |\mathbf{v}|, \quad (6.6)$$

und damit ergibt Gln. (6.4)

$$|\mathbf{J}| = m |\mathbf{r}| |\mathbf{v}| = m r |\mathbf{v}| \quad (6.7)$$

oder

$$|\mathbf{v}|^2 = \frac{1}{m^2 r^2} |\mathbf{J}|^2. \quad (6.8)$$

Einsetzen in Gln. (6.3) liefert nun

$$E = \frac{1}{2} m \frac{1}{m^2 r^2} |\mathbf{J}|^2 = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2 m r^2}. \quad (6.9)$$

6.2 Die quantenmechanische Beschreibung

6.2.1 Der Hamiltonoperator

Den Hamiltonoperator für das Teilchen auf der Kugelfläche erhalten wir im Prinzip dadurch, daß wir das Operatorersatzsprinzip [Abschnitt 2.6] auf den Ausdruck für die klassische Energie in Gln. (6.9) anwenden. Hier soll die klassische Größe

$$|\mathbf{J}|^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (6.10)$$

in einen Operator ‘umgewandelt’ werden, wobei (J_x, J_y, J_z) die Komponenten des Drehimpulses entlang der xyz -Achsen [Abb. 6.1] sind.

Im Abschnitt 5.1 haben wir bereits erörtert, daß die klassischen Ausdrücke für die \mathbf{J} -Komponenten als

$$J_x = y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, \quad (6.11)$$

$$J_y = z \hat{p}_x - x \hat{p}_z, \quad (6.12)$$

und

$$J_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x \quad (6.13)$$

gegeben sind, wobei der klassische Impulsvektor die xyz -Komponenten (p_x, p_y, p_z) hat. Das Operatorersatzsprinzip schreibt vor, daß wir die quantenmechanischen Operatoren $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ durch die Substitutionen

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (6.14)$$

in die Ausdrücke für die klassischen Komponenten (J_x, J_y, J_z) erhalten. Die Operatoren werden daher

$$\hat{J}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (6.15)$$

$$\hat{J}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (6.16)$$

und

$$\hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (6.17)$$

Allerdings können wir nicht diese Ausdrücke direkt benutzen, da die Koordinaten (x, y, z) nicht frei variieren können; sie müssen immer Gln. (6.1) erfüllen. Die ‘freien’ Koordinaten sind die beiden Winkel θ und φ [Abb. 6.1]. Wir müssten eigentlich jetzt die Kettenregel (Mathematik A für Chemiker) einsetzen, um $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ durch θ und φ auszudrücken. Wir verzichten auf die recht mühsame Herleitung und geben das Ergebnis

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (6.18)$$

und, für den späteren Gebrauch,

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (6.19)$$

diese Gleichung ist identisch zu Gln. (5.19).

Der Hamiltonoperator des Teilchens auf der Kugelfläche wird

$$\hat{H} = \frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{J}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right]. \quad (6.20)$$

6.2.2 Die Kugelfunktionen

Wir möchten das Eigenwertproblem

$$\hat{H} \psi(\theta, \phi) = \frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{J}}^2 \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi) \quad (6.21)$$

lösen, wobei E eine erlaubte Energie und $\psi(\theta, \phi)$ die zugehörige Wellenfunktion ist. Da die beiden Operatoren \hat{H} und $\hat{\mathbf{J}}^2$ proportional sind, können wir dieses Schrödingerproblem dadurch lösen, daß wir die Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{J}}^2$ ermitteln. Diese Eigenfunktionen sind aber hinlänglich bekannt. Es existiert ein vollständiges Funktionensystem von *Kugelfunktionen* $Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$, wobei die Quantenzahl J die Werte $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ annimmt und die Quantenzahl m_J für einen gegebenen J -Wert die Werte $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ annimmt. Das heißt, für einen gegebenen J -Wert gibt es $2J+1$ erlaubte Werte für m_J . Die Kugelfunktionen erfüllen die folgenden Gleichungen

$$\hat{\mathbf{J}}^2 Y_{Jm_J} = \left[\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \right] Y_{Jm_J} = J(J+1) \hbar^2 Y_{Jm_J} \quad (6.22)$$

und

$$\hat{J}_z Y_{Jm_J} = m_J \hbar Y_{Jm_J}. \quad (6.23)$$

Die Kugelfunktionen $Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$ sind also gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ (mit Eigenwert $J(J+1)\hbar^2$) und \hat{J}_z (mit Eigenwert $m_J\hbar$). Offensichtlich ist

$$\hat{H} Y_{Jm_J}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2mr^2} J(J+1) Y_{Jm_J}(\theta, \phi), \quad (6.24)$$

so daß die Kugelfunktionen auch Eigenfunktionen von \hat{H} sind mit den Eigenwerten

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2mr^2} J(J+1), \quad (6.25)$$

wobei $J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Die Energie E_J hängt nicht von m_J ab. Alle $2J+1$ Kugelfunktionen $Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$ mit einem gegebenen J -Wert und $m_J = -J, -J+1,$

Tabelle 6.1: Kugelfunktionen

J	m_J	$Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\phi)$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(\pm i\phi)$
2	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$
3	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} (2 - 5 \sin^2 \theta) \cos \theta$
3	± 1	$\mp \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$
3	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$
3	± 3	$\mp \frac{1}{3}\sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \theta \exp(\pm 3i\phi)$

..., $J - 1$, J gehören also zum selben Eigenwert E_J . Jedes Energieniveau ist folglich $(2J + 1)$ -fach entartet.

Man kann zeigen, daß die Kugelfunktionen als

$$Y_{Jm_J}(\theta, \phi) = P_J^{|m_J|}(\cos \theta) \exp(im_J\phi) \quad (6.26)$$

gegeben sind, wobei die Funktion $P_J^{|m_J|}(x)$ ein *assoziertes Legendre-Polynom* ist. Die Tabelle 6.1 gibt die Ausdrücke für einige Kugelfunktionen.

Da [Gln. (6.19)] $\hat{J}_z = -i\hbar \partial/\partial\phi$ ist, können wir mit Hilfe von Gln. (6.26) unmittelbar bestätigen, daß Gln. (6.23) erfüllt ist.

Abbildung 6.2 skizziert ein Flächenelement dA auf der Kugeloberfläche. Es wird dadurch definiert, daß die Winkelkoordinaten θ und ϕ in den Intervallen $[\theta, \theta + d\theta]$ bzw. $[\phi, \phi + d\phi]$ liegen, wobei $d\theta$ und $d\phi$ infinitesimal kleine Zuwächse sind.

In Abb. 6.3 erkennt man, daß das Flächenelement dA in der waagerechten Ebene (das heißt, in der Ebene parallel zur xy -Ebene) die Kantenlänge $r \sin \theta d\phi$ hat

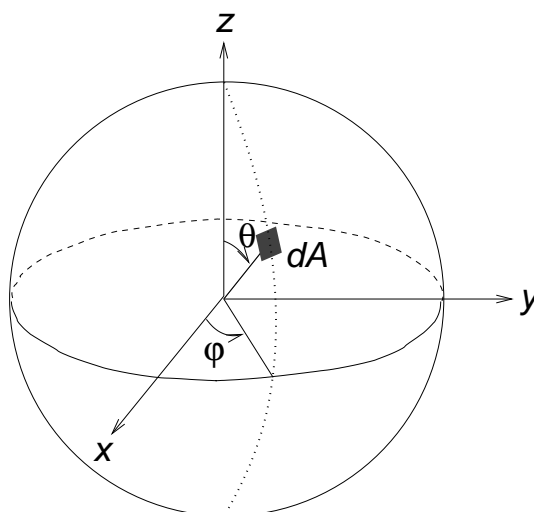


Abbildung 6.2: Ein Flächenelement $dA = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ auf der Kugelfläche.

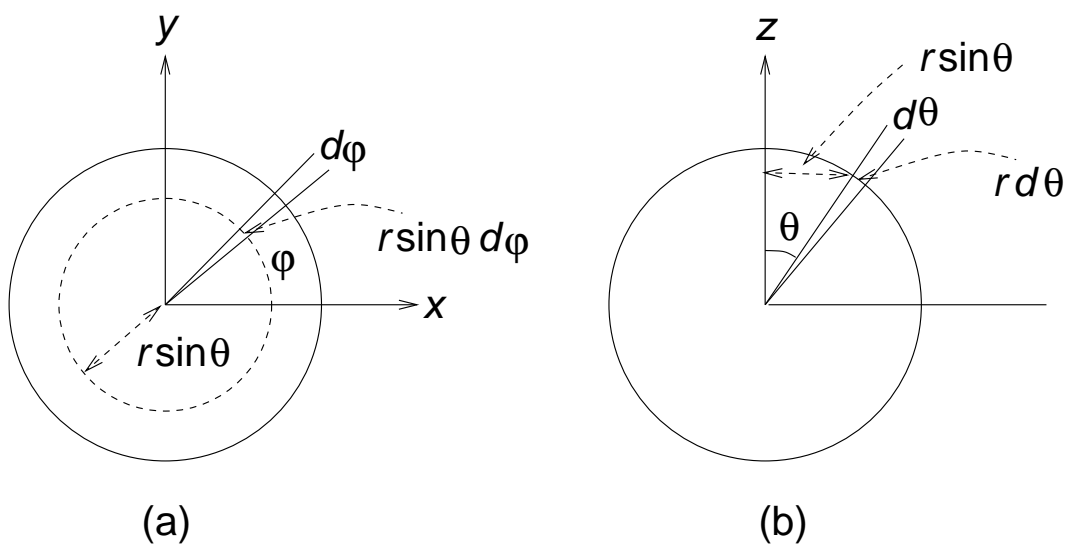


Abbildung 6.3: (a) Die Kugelfläche gesehen von 'oben', das heißt, von einem Beobachter, der sich auf der z -Achse bei $z > 0$ befindet. (b) Ein Querschnitt der Kugelfläche in einer 'senkrechten' Ebene, definiert durch den jeweiligen φ -Wert.

[Abb. 6.3(a)] während die Kantenlänge in der senkrechten Ebene [Abb. 6.3(b)] $r d\theta$ beträgt. Daher ist

$$dA = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (6.27)$$

Im Abschnitt 2.1 wird erwähnt, daß wir bei der Wahl des Volumenelementes dV

eine gewisse Freiheit haben. Für die Kugelfunktionen wählt man

$$dV = \frac{dA}{r^2} = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi; \quad (6.28)$$

dV ist also ein Flächenelement auf einer Einheitskugel mit $r = 1$. Die Kugelfunktionen erfüllen damit die folgende Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{J'm'_J}^* Y_{Jm_J} = \delta_{J'J} \delta_{m'_J m_J}. \quad (6.29)$$

Zwei verschiedene Kugelfunktionen sind orthogonal, weil sie verschiedene Eigenfunktionen des hermiteschen Operators $\hat{\mathbf{J}}^2$ sind [siehe Abschnitt 3.2.3]. Für ein Teilchen mit Wellenfunktion $Y_{Jm_J}(\theta, \varphi)$ ist die differentielle Wahrscheinlichkeit, das Teilchen mit Koordinatenwerten in den Intervallen $[\theta, \theta + d\theta]$ bez. $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ zu finden,

$$dP = |Y_{Jm_J}|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (6.30)$$

Die Fläche der Einheitskugel ist

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta = 2\pi \times [-\cos \theta]_0^\pi = 4\pi. \quad (6.31)$$

Die konstante Funktion $Y_{00}(\theta, \varphi)$ [Tabelle 6.1] hat deshalb den Wert $1/\sqrt{4\pi}$.

Kapitel 7

Das Wasserstoffatom

Abbildung 7.1 zeigt ein sogenanntes wasserstoffähnliches Atom. Das Atom setzt sich aus einem Atomkern mit Ladung Ze und Masse m_1 sowie einem Elektron mit Ladung $-e$ und Masse m_2 zusammen. Für $Z = 1$ haben wir also ein tatsächliches Wasserstoffatom. Wir beschreiben den augenblicklichen Zustand des Atoms mittels kartesischer Koordinaten in einem Koordinatensystem XYZ , das sich relativ zum Beobachter und seinem Labor nicht bewegt (ein "raumfestes" Koordinatensystem). In diesem Koordinatensystem bezeichnen wir die Koordinaten Kerns mit (X_1, Y_1, Z_1) und die Koordinaten des Elektrons mit (X_2, Y_2, Z_2) .

Der Konfigurationsraum des Atoms ist also durch die 6 Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$ definiert. Es wird sich als vorteilhaft erweisen, statt dieser Koordinaten *Massenschwerpunktskoordinaten*

$$X_0 = \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 X_1 + m_2 X_2]$$

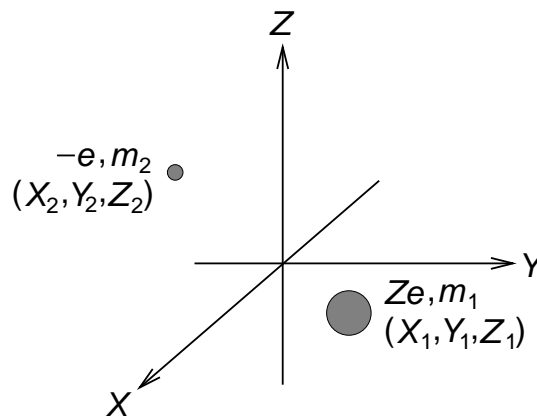
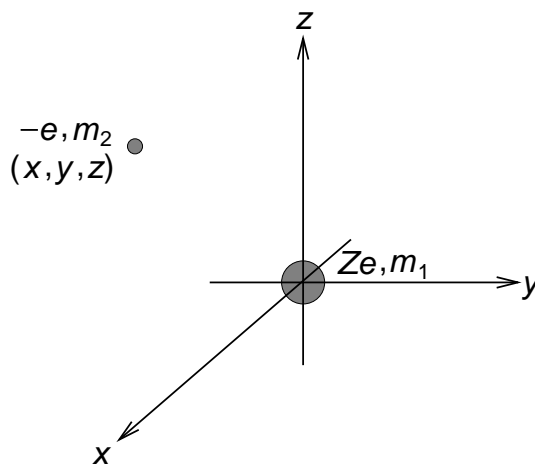


Abbildung 7.1: Das wasserstoffähnliche Atom.

Abbildung 7.2: Das wasserstoffähnliche Atom im Koordinatensystem xyz .

$$\begin{aligned}
 Y_0 &= \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 Y_1 + m_2 Y_2] \\
 Z_0 &= \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 Z_1 + m_2 Z_2]
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

und *relative Koordinaten*

$$\begin{aligned}
 x &= X_2 - X_1 \\
 y &= Y_2 - Y_1 \\
 z &= Z_2 - Z_1
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

zu benutzen. Im Koordinatensystem xyz (Abb. 7.2) befindet sich der Kern im Ursprungspunkt und das Elektron hat die Koordinaten (x, y, z) . Die Achsen xyz sind zu den Achsen XYZ parallel.

Im weiteren Verlauf der Herleitung werden wir auch sphärische Koordinaten (r, θ, ϕ) benutzen (Abb. 7.3). Diese Koordinaten sind mit den relativen Koordinaten (x, y, z) wie folgt verknüpft:

$$\begin{aligned}
 x &= r \sin \theta \cos \phi \\
 y &= r \sin \theta \sin \phi \\
 z &= r \cos \theta.
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

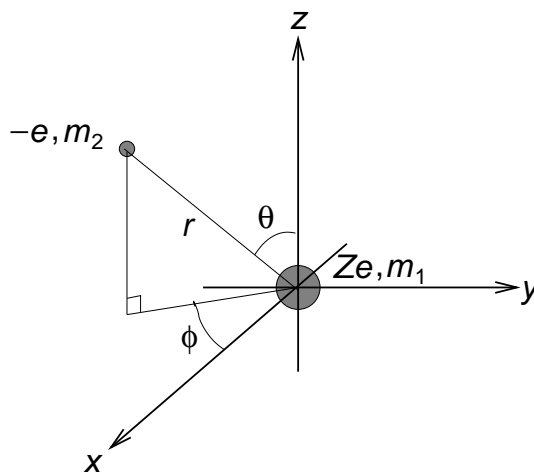


Abbildung 7.3: Der Zusammenhang zwischen den Koordinaten (x, y, z) und (r, θ, ϕ) .

7.1 Der Hamiltonoperator

7.1.1 Die kinetische Energie

Um den Hamiltonoperator nach der im Abschnitt 2.6 gegebenen Vorschrift herleiten zu können, müssen wir erst die klassische kinetische Energie der beiden Kerne bestimmen. Ausgedrückt in den Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$ erhalten wir

$$T = \frac{1}{2}m_1 (\dot{X}_1^2 + \dot{Y}_1^2 + \dot{Z}_1^2) + \frac{1}{2}m_2 (\dot{X}_2^2 + \dot{Y}_2^2 + \dot{Z}_2^2). \quad (7.4)$$

Durch einige Rechenschritte zeigt man, daß man in den Koordinaten (X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) (Gln. (7.1) und (7.2)) den Ausdruck

$$T = \frac{1}{2}M (\dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2) + \frac{1}{2}\mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (7.5)$$

erhält, wobei die Gesamtmasse $M = m_1 + m_2$ ist, und die *reduzierte Masse* μ ist als

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.6)$$

gegeben.

Die klassische kinetische Energie in Gln. (7.5) kann nach der Vorschrift im Abschnitt 2.6 in einen quantenmechanischen Operator umgewandelt werden:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2} \right) \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= \hat{T}_0 + \hat{T}_{\text{rel}},\end{aligned}\tag{7.7}$$

mit

$$\hat{T}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2} \right)\tag{7.8}$$

und

$$\hat{T}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right),\tag{7.9}$$

wobei \hat{T}_0 der Operator für die kinetische Energie der *Translationsbewegung* ist, und \hat{T}_{rel} der Operator für die kinetische Energie der *relativen Bewegung* ist.

7.1.2 Die potentielle Energie

Für das wasserstoffähnliche Atom kann man einsehen, daß die Potentialfunktion nur von den relativen Koordinaten x , y und z abhängen kann. Wir betrachten ja ein isoliertes Atom (das heißt wir können das Atom so behandeln, als wäre es im Universum allein), und eine Änderung der Massenschwerpunktskoordinaten X_0 , Y_0 und Z_0 bewirkt nur, daß das Atom als ganzes im Raum verschoben wird. Eine solche Bewegung bezeichnet man als *Translation*. Es ist einsichtig, daß die physikalische Situation sich durch eine Translation nicht ändert, wenn das Atom allein im Universum ist, und folglich kann die Potentialfunktion V sich auch nicht ändern. Wir können also diese Funktion als $V(x, y, z)$ schreiben.

Die beiden Teilchen des Atoms beeinflussen sich durch *Coulomb*-Kräfte (oder *elektrostatische* Kräfte). Entsprechend ist der Ausdruck für die potentielle Energie

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\tag{7.10}$$

wobei

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\tag{7.11}$$

der Abstand zwischen den beiden Teilchen und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist.

SI- und cgs-Einheiten

Bei der Aufstellung des Ausdruckes für die potentielle Energie eines wasserstoffähnlichen Atoms in Gln. (7.10) müssen wir uns mit einem etwas irritierenden Problem auseinandersetzen: nämlich dem Problem der Einheiten. Es wird angenommen, daß der/die Leser/in mit den SI-Einheiten vertraut ist. Er/sie wird deshalb den Ausdruck für die Coulombenergie in der folgenden Form erkennen:

$$E_C = k_C \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}}. \quad (7.12)$$

Dies ist die elektrostatische potentielle Energie zweier Teilchen mit den Ladungen Q_1 und Q_2 ; r_{12} ist der Abstand zwischen den Teilchen. In der Gleichung (7.12) ist k_C Coulomb-Konstante und es gilt $k_C = 1/(4\pi\epsilon_0)$ mit ϵ_0 als die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die SI-Einheit von ϵ_0 ergibt sich als $[\epsilon_0] = \text{F m}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$ (wir bezeichnen die Einheit einer Größe G als $[G]$), ferner ist $[Q_1] = [Q_2] = \text{C} = \text{A s}$, $[r_{12}] = \text{m}$. Mit diesen Einheiten erhalten wir, daß $[E_C] = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{J}$ ist, die SI-Einheit für Energie.

Unglücklicherweise ist es recht üblich, bei quantenchemischen Berechnungen sogenannte cgs-Einheiten (centimeter-gramme-second) zu verwenden. Um den Anschluß an die existierende Literatur zur theoretischen Beschreibung von Atomen und Molekülen nicht zu verlieren, in der häufig cgs-Einheiten verwendet werden, werden wir die Transformation zwischen SI- und cgs-Einheiten erklären.

Tabelle 7.1 zeigt einen Vergleich zwischen Einheiten im SI- und im cgs-System. Man sieht, daß die Herleitung der Einheiten für Kraft und Energie in den beiden Systemen ganz analog verläuft, aber daß die Definitionen der Einheiten für Ladung ganz verschieden sind. Im SI-System ist das Ampère (A), die Einheit des elektrischen Stroms, eine Grund-Einheit, und die Einheit für Ladung, das Coulomb (C), ist als $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ abgeleitet. Im cgs-System wird der Ausdruck für die Coulomb-Energie als Grundlage für die Definition der Ladungseinheit verwendet. Man definiert, daß in cgs-Einheiten

$$E_C = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} \quad (7.13)$$

ist. Das heißt, in cgs-Einheiten ist die Coulomb-Konstante $k_C = 1$. Ferner soll die Ladungseinheit so definiert sein, daß zwei Einheitsladungen, die sich im Abstand von 1 cm befinden, die potentielle Energie 1 erg (Tabelle 7.1) haben sollen. Dies ergibt, wenn wir die Einheitsladung Q bezeichnen

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} = Q^2 / \{1 \text{ cm}\} \quad (7.14)$$

oder

$$Q = 1 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}. \quad (7.15)$$

Tabelle 7.1: Einheiten im SI-System und im cgs-System.

Größe	SI	cgs
Masse	kg	g
Länge	m	cm
Zeit	s	s
Kraft	N = kg m s ⁻²	dyn = g cm s ⁻²
Energie	J = kg m ² s ⁻²	erg = g cm ² s ⁻²
Ladung	C = A s	e.s.u. = g ^{1/2} cm ^{3/2} s ⁻¹

Die durch Q definierte Ladungseinheit wird 1 e.s.u (electrostatic unit) genannt. Das Buch "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry" von I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay und K. Kuchitsu (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988) gibt den Namen *Franklin* (Fr) für diese Einheit.

Durch die Gleichung (7.12) können wir den Wert von $Q = 1$ e.s.u. in Coulomb berechnen. Wir setzen $E_C = 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ und $r = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$ in die Gleichung ein und erhalten

$$10^{-7} \text{ J} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times Q^2 / \{10^{-2} \text{ m}\} \quad (7.16)$$

oder

$$Q = 2\sqrt{\pi\epsilon_0} 10^{-9/2} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{1/2} = 3.336 \times 10^{-10} \text{ C}. \quad (7.17)$$

In cgs-Einheiten gilt

$$k_C = 1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (7.18)$$

und damit

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}. \quad (7.19)$$

In cgs-Einheiten hat die Dielektrizitätskonstante des Vakuums also den Wert $1/4\pi$.

7.1.3 Der Gesamt-Hamiltonoperator

Der gesamte Hamiltonoperator des Atoms kann nun als

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + V(x, y, z) \\ &= \hat{T}_0 + \hat{T}_{\text{rel}} + V(x, y, z) \\ &= \hat{H}_{\text{trans}} + \hat{H}_{\text{rel}}\end{aligned}\quad (7.20)$$

geschrieben werden, wobei $\hat{H}_{\text{trans}} = \hat{T}_0$ und

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \hat{T}_{\text{rel}} + V(x, y, z) \quad (7.21)$$

ist. Offensichtlich hängt \hat{H}_{trans} nur von den drei Koordinaten X_0 , Y_0 und Z_0 ab, während \hat{H}_{rel} nur von x , y und z abhängt. Für den Gesamt-Hamiltonoperator \hat{H} können wir nun die im Abschnitt 2.11 geschilderten Ergebnisse anwenden. \hat{H} kann als die Summe zweier Operatoren \hat{H}_{trans} und \hat{H}_{rel} geschrieben werden, die von völlig verschiedenen Koordinaten abhängen. Nach Abschnitt 2.11 können wir die Eigenfunktionen und Eigenwerte von \hat{H} dadurch bestimmen, daß wir die beiden Schrödingerprobleme

$$\hat{H}_{\text{trans}}\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) = E_{\text{trans}}\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \quad (7.22)$$

und

$$\hat{H}_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}}(x, y, z) = E_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}}(x, y, z) \quad (7.23)$$

unabhängig voneinander lösen. Die Gesamt-Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) = E_{\text{trans-rel}}\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) \quad (7.24)$$

liefert dann die Eigenwerte

$$E_{\text{trans-rel}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rel}} \quad (7.25)$$

und die Wellenfunktionen

$$\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) = \psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi_{\text{rel}}(x, y, z). \quad (7.26)$$

In spektroskopischen Anwendungen werden wir normalerweise die Translationsbewegung völlig ignorieren. Das heißt, wir lösen in der Praxis nur die Schrödingergleichung (7.23), so daß wir die Energiebeiträge E_{rel} der relativen Bewegung zusammen mit den entsprechenden Wellenfunktionen ψ_{rel} ermitteln. Die Translationsbewegung hat für uns keine Bedeutung, weil sich bei spektroskopischen Übergängen (das sind

Übergänge, die durch elektromagnetische Strahlung induziert werden) der Translationszustand nicht ändern kann. Ein solcher Übergang verbindet also zwei Wellenfunktionen

$$\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi''_{\text{rel}}(x, y, z) \rightarrow \psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi'_{\text{rel}}(x, y, z) \quad (7.27)$$

mit derselben Translationswellenfunktion, aber zwei verschiedenen Wellenfunktionen $\psi''_{\text{rel}}(x, y, z)$ und $\psi'_{\text{rel}}(x, y, z)$ für die relative Bewegung. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen ist

$$\Delta E = E'_{\text{rel}} - E''_{\text{rel}}, \quad (7.28)$$

und dieser hängt nicht von der Translationsenergie ab. Translationsbewegung äussert sich in der Spektroskopie normalerweise nur durch *Dopplerverbreiterung*, das heißt, eine durch den Dopplereffekt hervorgerufene Verbreiterung der beobachteten Linien. Die Translationsbewegung kann nicht in allen Zusammenhängen ignoriert werden. Berechnen wir zum Beispiel “mikroskopische” Atom- oder Molekülenergien, um thermodynamische Zustandsfunktionen nach den Regeln der statistischen Thermodynamik ermitteln zu können, müssen wir den Translationsbeitrag E_{trans} zur Gesamtenergie berücksichtigen.

Wir ignorieren hier die Translation und beschäftigen uns von jetzt ab nur mit der relativen Bewegung, die vom Hamiltonoperator \hat{H}_{rel} beschrieben wird. Es ist vorteilhaft, diesen Hamiltonoperator durch die Koordinaten (r, θ, ϕ) (Gln. 7.3) auszudrücken. Das Ergebnis lautet

$$\hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{\mathbf{J}}^2 + V(r), \quad (7.29)$$

wobei [Gln. (7.10)]

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (7.30)$$

und

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (7.31)$$

sind. Der Operator $\hat{\mathbf{J}}^2$ stellt, wie für das Teilchen auf der Kugelfläche im Kapitel 6, das Betragsquadrat des *Drehimpulses* des wasserstoffähnlichen Atoms dar [siehe Gln. (6.18)].

7.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Wir möchten jetzt das Schrödingerproblem für die relative Bewegung

$$\hat{H}_{\text{rel}} \psi_{\text{rel}}(r, \theta, \varphi) = E_{\text{rel}} \psi_{\text{rel}}(r, \theta, \varphi) \quad (7.32)$$

lösen, wobei der Hamiltonoperator in Gln. (7.29) gegeben ist.

Es läßt sich auf einfacher Weise zeigen, daß die drei Operatoren \widehat{H}_{rel} [Gln. (7.29)], $\widehat{\mathbf{J}}^2$ [Gln. (7.31)], und

$$\widehat{J}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7.33)$$

alle kommutieren:

$$\left[\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{\mathbf{J}}^2 \right] = \left[\widehat{H}_{\text{rel}}, \widehat{J}_z \right] = \left[\widehat{\mathbf{J}}^2, \widehat{J}_z \right] = 0. \quad (7.34)$$

Nach den Ausführungen im Abschnitt 2.11 existiert daher ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen dieser drei Operatoren. Wir kennen bereits die Eigenfunktionen der beiden Operatoren $\widehat{\mathbf{J}}^2$ und \widehat{J}_z ; diese sind die Kugelfunktionen $Y_{Jm_J}(\theta, \varphi)$ [Abschnitt 6.2.2].

Damit die Funktion $\psi_{\text{rel}}(r, \theta, \varphi)$ aus Gln. (7.32) eine Eigenfunktion für $\widehat{\mathbf{J}}^2$ und \widehat{J}_z sein kann, muß sie die Form

$$\psi_{\text{rel}}(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (7.35)$$

haben. Die Quantenzahlen, die wir in der allgemeinen Diskussion des Abschnittes 6.2.2 als J und m_J bezeichnet haben, werden traditionsgemäß im Zusammenhang mit dem wasserstoffähnlichen Atom ℓ und m_ℓ genannt. Wir haben also $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ und, für einen gegebenen ℓ -Wert, $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, \ell - 1, \ell$.

Wir setzen nun Gln. (7.29), (7.30) und (7.35) in Gln. (7.32) ein und erhalten

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) + \frac{1}{2\mu r^2} \hbar^2 \ell(\ell + 1) R(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} R(r) = E_{\text{rel}} R(r). \quad (7.36)$$

Wir haben hier benutzt, daß $\widehat{\mathbf{J}}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$ ist. Nachdem wir diesen Ausdruck für $\widehat{\mathbf{J}}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$ in die Gleichung eingesetzt haben, haben wir die gemeinsamen Faktoren von $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$ auf beiden Seiten der Gleichung 'weggekürzt.'

Mit der Definition $Q(r) = r R(r)$ erhalten wir

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} + \left\{ \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} Q(r) = E_{\text{rel}} Q(r). \quad (7.37)$$

Mit der Definition der Länge

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (7.38)$$

raten wir eine Lösung der Gln. (7.37) für $\ell = 0$:

$$Q(r) = r \exp\left(-\frac{Z r}{a}\right). \quad (7.39)$$

Es gilt

$$\frac{\partial Q}{\partial r} = \left(1 - \frac{Zr}{a}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right) \quad (7.40)$$

und

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} = \frac{Z}{a} \left(\frac{Zr}{a} - 2\right) \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right). \quad (7.41)$$

Einsetzen von Gln. (7.41) in Gln. (7.37) ergibt ($\ell = 0$):

$$-\frac{\hbar^2 Z}{2\mu a} \left(\frac{Zr}{a} - 2\right) e^{-\frac{Zr}{a}} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} e^{-\frac{Zr}{a}} = E_{\text{rel}} r e^{-\frac{Zr}{a}} \quad (7.42)$$

oder

$$-\frac{\hbar^2 Z}{2\mu a} \left(\frac{Zr}{a} - 2 + 2\right) e^{-\frac{Zr}{a}} = E_{\text{rel}} r e^{-\frac{Zr}{a}} \quad (7.43)$$

wobei wir benutzt haben, daß [Gln. (7.38)] $e^2/(4\pi\epsilon_0) = \hbar^2/(\mu a)$ ist. Für

$$E_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu a^2} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (7.44)$$

ist Gln. (7.43) erfüllt. Zur erlaubten Energie E_{rel} in Gln. (7.44) gehört die (nichtnormierte) Wellenfunktion

$$\psi_{\text{rel}}(r, \theta, \varphi) = \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right) Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right) \quad (7.45)$$

wobei wir Gln. (7.35) mit $R(r) = Q(r)/r$ benutzt und $Y_{00}(\theta, \varphi)$ aus Tabelle 6.1 eingesetzt haben. Für $Z = 1$ stimmt die Energie in Gln. (7.44) mit der Energie E_1 (mit $n = 1$) von Gln. (1.36) überein; die letztere Energie wurde vom Bohr'schen Atommodell vorhergesagt.

7.3 Die erlaubten Energien des wasserstoffähnlichen Atoms

Energien und Wellenfunktionen

Die allgemeinen Lösungen der Gln. (7.37) sind durch die *Hauptquantenzahl* $n = \ell + 1$, $\ell + 2$, $\ell + 3$, ... gekennzeichnet. Die erlaubten Energien sind

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad (7.46)$$

sie stimmen mit den Vorhersagen des Bohr'schen Atommodells [Gln. (1.36)] überein. Die zugehörigen Wellenfunktionen können wir nach Gln. (7.35) als

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (7.47)$$

schreiben, wobei, für einen gegebenen n -Wert, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-2, n-1$ und $m_\ell = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \dots, \ell-1, \ell$ sind. Die Funktionen mit $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ nennt man s, p, d, f, g, ... (nach f und g wird es alphabetisch, f, g, h, ...). Eine Funktion mit $(n, \ell) = (1, 0)$ wird eine 1s Funktion genannt, weitere s-Funktionen mit $n > 1$ sind 2s, 3s, 4s, Mit $\ell = 1$ gibt es np Funktionen: 2p, 3p, 4p, Mit $\ell = 2$ gibt es nd Funktionen: 3d, 4d, 5d, Und so weiter.

Die Funktion $R_{n\ell}(r)$ ist als

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) e^{-\rho/2} \quad (7.48)$$

gegeben, wobei

$$\rho = \frac{2Zr}{na} \quad (7.49)$$

ist. Die Funktion $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ ist ein *assoziiertes Laguerre-Polynom* und die Normierungskonstante $N_{n\ell}$ ist als

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \quad (7.50)$$

gegeben.

Normierung und Orthogonalität

In Abb. 6.2 und 6.3 betrachteten wir eine Kugelfläche mit Radius r und ein Flächenelement auf der Kugeloberfläche, das durch die Koordinatenintervalle $[\theta, \theta + d\theta]$ und $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ abgegrenzt wird. In Gln. (6.27) haben wir den Flächeninhalt des Flächenelementes als

$$dA = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7.51)$$

berechnet. Das wasserstoffähnliche Atom wird mittels der drei Koordinaten (r, θ, φ) beschrieben und das Volumen, das durch die Koordinatenintervalle $[r, r + dr]$, $[\theta, \theta + d\theta]$ und $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ abgegrenzt wird, ist

$$dV = dr dA = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (7.52)$$

Dieses Volumenelement wird zur Normierung der Funktionen $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ benutzt. Für ein wasserstoffähnliches Atom mit Wellenfunktion $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ ist die differentielle Wahrscheinlichkeit, das Elektron relativ zum Atomkern im Volumen dV , abgegrenzt von den Koordinatenintervallen $[r, r + dr]$, $[\theta, \theta + d\theta]$ und $[\varphi, \varphi + d\varphi]$, als

$$\begin{aligned} dP &= |\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr |Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (7.53)$$

gegeben.

Die Funktionen $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ erfüllen damit die folgende Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \psi_{n'\ell' m'_\ell}^* \psi_{n\ell m_\ell} = \delta_{n'n} \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'_\ell m_\ell}. \quad (7.54)$$

Zwei verschiedene $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ -Funktionen sind orthogonal, weil sie verschiedene Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{H}_{rel} [Gln. (7.29)] sind [siehe Abschnitt 3.2.3].

Setzen wir Gln. (7.47) in Gln. (7.54) ein, ergibt sich

$$\left(\int_0^\infty r^2 R_{n'\ell'}^* R_{n\ell} dr \right) \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{\ell' m'_\ell}^* Y_{\ell m_\ell} \right) = \delta_{n'n} \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'_\ell m_\ell}. \quad (7.55)$$

Mit der Hilfe von Gln. (6.29) erhalten wir damit

$$\int_0^\infty r^2 R_{n'\ell'}^* R_{n\ell} dr = \delta_{n'n}. \quad (7.56)$$

Entartung

Die Energie des wasserstoffähnlichen Atoms hängt nur von n ab und alle Wellenfunktionen mit einem gegebenen n -Wert, aber verschiedenen ℓ - und m_ℓ -Werten, gehören zur Energie E_n . Da es für jeden ℓ -Wert ($2\ell + 1$) erlaubte m_ℓ -Werte gibt, ist die Entartung des Zustandes mit Energie E_n gegeben als

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \left(\sum_{\ell=0}^{n-1} \ell \right) + n = 2 \left(\frac{n-1}{2} \times n \right) + n = n^2, \quad (7.57)$$

wobei wir einen bekannten Ausdruck für die Summe $\sum_{\ell=0}^{n-1} \ell$ benutzt haben. Der $(n = 1)$ -Zustand ist also nicht-entartet, der $(n = 2)$ -Zustand ist vierfach entartet, der $(n = 3)$ -Zustand ist neunfach entartet, der $(n = 4)$ -Zustand ist sechszehn-fach entartet und so weiter.

Kapitel 8

... Und jetzt?

8.1 Quantenmechanische Probleme mit analytischen Lösungen

In den Kapiteln 3-7 haben wir mehrere quantenmechanische Modellsysteme betrachtet. Die wichtigsten Systeme,

- das Teilchen im 1D-Potentialkasten,
- das Teilchen im 3D-Potentialkasten,
- der eindimensionale harmonische Oszillator (1D),
- der zweidimensionale harmonische Oszillator (2D) und
- das wasserstoffähnliche Atom,

sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. In der Tabelle sind die erlaubten Energien der Systeme sowie die zugehörigen Wellenfunktionen aufgelistet.

Die Systeme in Tabelle 8.1 haben gemeinsam, daß ihre Schrödingergleichungen *analytische Lösungen* besitzen. Die Systeme haben Wellenfunktionen, die wir in geschlossener (oder *analytischer*) Form aufschreiben können. Wenn wir den Hamiltonoperator des betrachteten Systems auf eine solche Wellenfunktion wirken lassen, erhalten wir *exakt* die Wellenfunktion zurück, multipliziert mit einer erlaubten Energie des Systems. Das komplizierteste chemische System, das wir bisher betrachtet haben, ist ein wasserstoffähnliches Atom mit einem Elektron. Wir möchten natürlich gerne kompliziertere Systeme, also Mehrelektronenatome und Moleküle, betrachten. Nur ist es leider so, daß wir für diese Systeme keine analytische Lösungen der Schrödingergleichung bestimmen können. Es gibt sehr wenige Systeme mit analytischen Lösungen und wir haben bereits die chemisch interessantesten davon behandelt.

Tabelle 8.1: Quantenmechanische Modellsysteme

System	Energie	Wellenfunktion
Teilchen im 1D-Potentialkasten	$E_n = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2,$ $n = 1, 2, 3, 4, \dots$	$\phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$
Teilchen im 3D-Potentialkasten	$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right),$ $n_\alpha = 1, 2, 3, 4, \dots$ für $\alpha = x, y$ und z .	$\phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \phi_{n_x}(x) \times \phi_{n_y}(y) \times \phi_{n_z}(z).$
Harmonischer Oszillator (1D)	$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(v + \frac{1}{2} \right),$ $v = 0, 1, 2, 3, \dots$	$\phi_v(x) = N_v \mathcal{H}_v\left(\frac{x}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right).$
Harmonischer Oszillator (2D)	$E_{2D} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} (v + 1),$ $v = 0, 1, 2, 3, \dots;$ $\ell = -v, -v + 2, \dots,$ $v - 2, v.$	$\phi_{v,\ell}(q, \chi) = N_{v,\ell} \left(\frac{q}{\alpha}\right)^{ \ell } L_{(v+ \ell)/2}^{ \ell }\left(\frac{q}{\alpha}\right) \times \exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right) \exp(i\ell\chi)$
Wasserstoff(ähnliches) Atom	$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2},$ $n = 1, 2, 3, 4, \dots;$ $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1;$ $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots,$ $-\ell-1, \ell.$	$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = N_{n\ell} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \times e^{-\rho/2} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi),$ $\rho = 2Zr/na.$

Was können wir also tun, wenn wir das Heliumatom mit zwei Elektronen beschreiben möchten? In der theoretischen Chemie wird im allgemeinen die im Abschnitt 2.10 geschilderte Methode benutzt, um Schrödingerprobleme numerisch (also mit einem Rechner) zu lösen, für die es keine analytische Lösungen gibt.

Das heißt, die zunächst unbekanntes Wellenfunktionen des Systems ψ_m werden als Linearkombinationen von bekannten Basisfunktionen $\phi_k^{(0)}$ angesetzt [Gln. (2.89)] und die Entwicklungskoeffizienten c_{km} werden, zusammen mit den erlaubten Energien, durch numerische Diagonalisierung einer Matrix bestimmt. Wir werden für das Heliumatom exemplarisch vorstellen, wie die entsprechende Berechnung durchgeführt wird.

8.2 Das Heliumatom I

8.2.1 Der Gesamt-Hamiltonoperator

Im Abschnitt 7.1 wurde erklärt, daß wir für ein wasserstoffähnliches Atom den Gesamt-Hamiltonoperator als

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{trans}} + \hat{H}_{\text{rel}} \quad (8.1)$$

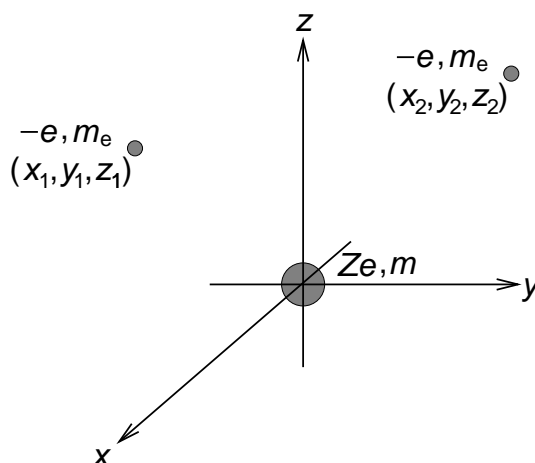
schreiben können, wobei \hat{H}_{trans} die Translationsbewegung (das heißt, die Verschiebung im Raum des gesamten Atoms) und \hat{H}_{rel} die relative Bewegung beschreibt. Die beiden Operatoren \hat{H}_{trans} und \hat{H}_{rel} hängen von verschiedenen Koordinaten ab. Sie sind also völlig unabhängig voneinander und das Schrödingerproblem von \hat{H} kann daher durch die getrennten Lösungen der Schrödingerprobleme von \hat{H}_{trans} und \hat{H}_{rel} gelöst werden [siehe Abschnitt 7.1.3]. Nur die Eigenwerte von \hat{H}_{rel} sind für uns interessant und wir vernachlässigen \hat{H}_{trans} . Für das wasserstoffähnliche Atom beschreibt der Hamiltonoperator \hat{H}_{rel} die in Abb. 7.2 dargestellte Situation: Der Atomkern befindet sich im Ursprungspunkt des Koordinatensystems xyz und das Elektron hat die Koordinaten (x, y, z) . Für das Heliumatom können wir eine analoge Trennung des Hamiltonoperator durchführen. Der Gesamt-Hamiltonoperator kann durch Gln. (8.1) ausgedrückt werden, wobei \hat{H}_{trans} nun die Translationsbewegung des Heliumatoms beschreibt und \hat{H}_{rel} die Bewegung der Elektronen relativ zum Atomkern beschreibt. Das heißt, \hat{H}_{rel} beschreibt die in Abb. 8.1 dargestellte Situation: Der Atomkern (mit Ladung Ze und Masse m) befindet sich im Ursprungspunkt des Koordinatensystems xyz und die Elektronen 1 und 2 (jeweils mit Ladung $-e$ und Masse m_e) haben die Koordinaten (x_1, y_1, z_1) bzw. (x_2, y_2, z_2) .

In einer guten Näherung gilt

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} \quad (8.2)$$

mit

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (8.3)$$

Abbildung 8.1: Das Heliumatom im Koordinatensystem xyz .

$i = 1$ oder 2 , und

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (8.4)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gln. (8.3) beschreibt die kinetische Energie des Elektrons i ($= 1$ oder 2) und die potentielle Energie im zweiten Term ist die Coulombenergie, die durch Wechselwirkung zwischen Elektron i und dem Atomkern entsteht. Der Abstand zwischen Elektron i und dem Atomkern ist

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}. \quad (8.5)$$

Die potentielle Energie \hat{H}_{12} ist die Coulombenergie, die durch Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen entsteht. Der Abstand zwischen den beiden Elektronen ist

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}. \quad (8.6)$$

Im Abschnitt 7.1.3 haben wir gesehen, daß die ‘Aufspaltung’ von Translationsbewegung und relativer Bewegung für das wasserstoffähnliche Atom die Einführung der reduzierten Masse [Gln. (7.6)] μ für das Elektron bewirkt, wobei $\mu \approx m_e$ ist. Der Ausdruck für \hat{H}_{rel} eines wasserstoffähnlichen Atoms in Gln. (7.29) beschreibt formal ein Elektron mit Masse μ und Koordinaten (x, y, z) [oder (r, θ, ϕ)], das sich im Coulombfeld des Kerns bewegt. Bei der Beschreibung des Heliumatoms vernachlässigen wir ähnliche kleine Korrekturen, die durch die Aufspaltung der Translationsbewegung entstehen und nehmen in Gln. (8.3) die Elektronenmasse als die tatsächliche Masse m_e .

8.2.2 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{rel}} \phi_m(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E_m \phi_m(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (8.7)$$

oder

$$\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} \right) \phi_m(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E_m \phi_m(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (8.8)$$

kann nicht unmittelbar gelöst werden. Machen wir eine drastische Vereinfachung dadurch, daß wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen, ist die Lösung des vereinfachten Problems sehr einfach. Die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung entspricht der Näherung $\hat{H}_{12} = 0$ und der vereinfachte Hamiltonoperator wird damit

$$\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \quad (8.9)$$

Für den Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ können wir die Ergebnisse der Gleichungen (2.111)-(2.113) einsetzen. Dieser Hamiltonoperator ist die Summe zweier unabhängigen Beiträge, da \hat{H}_1 nur von den Koordinaten (x_1, y_1, z_1) und \hat{H}_2 nur von den Koordinaten (x_2, y_2, z_2) abhängt. Nach den Gleichungen (2.111)-(2.113) können wir daher zunächst die beiden Schrödingerprobleme

$$\hat{H}_i \phi_{m^{(i)}}(x_i, y_i, z_i) = E_{m^{(i)}} \phi_{m^{(i)}}(x_i, y_i, z_i) \quad (8.10)$$

für $i = 1$ und 2 unabhängig voneinander lösen. Die Lösungen des vereinfachten Gesamt-Schrödingerproblems

$$\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)} \phi_m^{(0)}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E_m^{(0)} \phi_m^{(0)}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (8.11)$$

haben dann die Form

$$\phi_m^{(0)}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \phi_{m^{(1)}}(x_1, y_1, z_1) \times \phi_{m^{(2)}}(x_2, y_2, z_2) \quad (8.12)$$

mit

$$E_m^{(0)} = E_{m^{(1)}} + E_{m^{(2)}}. \quad (8.13)$$

Wir kennen bereits die Lösungen der Schrödingergleichungen in Gln. (8.10). Wir erkennen nämlich, daß \hat{H}_i in Gln. (8.3) der Hamiltonoperator eines wasserstoffähnlichen Atoms mit $\mu = m_e$ ist [siehe die Gleichungen (7.9), (7.10) und (7.21)] und wir können die Ergebnisse des Kapitels 7 benutzen. Wir haben (Abschnitt 7.3) für $i = 1$ oder 2

$$E_{m^{(i)}} = E_{n^{(i)}} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{(n^{(i)})^2}, \quad n^{(i)} = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad (8.14)$$

mit

$$\phi_{m^{(i)}}(x_i, y_i, z_i) = \psi_{n^{(i)}\ell^{(i)}m_\ell^{(i)}}(r_i, \theta_i, \varphi_i) = R_{n^{(i)}\ell^{(i)}}(r_i) Y_{\ell^{(i)}m_\ell^{(i)}}(\theta_i, \varphi_i) \quad (8.15)$$

wobei, für einen gegebenen $n^{(i)}$ -Wert, $\ell^{(i)} = 0, 1, 2, \dots, n^{(i)} - 2, n^{(i)} - 1$ und $m_\ell^{(i)} = -\ell^{(i)}, -\ell^{(i)} + 1, -\ell^{(i)} + 2, \dots, \ell^{(i)} - 1, \ell^{(i)}$ sind. In dieser, recht einfachen Näherung können wir also die Energie des Heliumatoms als

$$E_{n^{(1)}n^{(2)}} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{(n^{(1)})^2} + \frac{1}{(n^{(2)})^2} \right) \quad \text{mit } n^{(1)}, n^{(2)} = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8.16)$$

schreiben. Für $Z = 2$ erhalten wir für die Grundzustandsenergie (das heißt, die niedrigste Energie mit $n^{(1)} = n^{(2)} = 1$) $E_{11} = -10502$ kJ/mol. Der experimentell ermittelte Wert ist -7619 kJ/mol und der theoretische Wert weicht 38% vom experimentellen Wert ab. Die Vernachlässigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist also eine sehr grobe Näherung. Bevor wir diskutieren, wie wir den theoretischen Wert verbessern können, müssen wir ein prinzipielles Problem bei Mehr-Elektronen-Systemen erörtern.

8.3 Das Pauliprinzip

Im Abschnitt 8.2.2 haben wir als eine erste, grobe Näherung zur Lösung der Schrödingergleichung des Heliumatoms die Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vernachlässigt. Dadurch erhielten wir den vereinfachten Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ [Gleichung (8.9)]. Wir haben dann gezeigt, daß wir formal Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators als Produkte

$$\begin{aligned} & \psi_{n^{(1)}\ell^{(1)}m_\ell^{(1)}n^{(2)}\ell^{(2)}m_\ell^{(2)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) \\ &= \psi_{n^{(1)}\ell^{(1)}m_\ell^{(1)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \times \psi_{n^{(2)}\ell^{(2)}m_\ell^{(2)}}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (8.17)$$

konstruieren können, wobei wir die Eigenfunktionen $\psi_{n^{(i)}\ell^{(i)}m_\ell^{(i)}}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ des wasserstoffähnlichen Atoms in Kapitel 7 ermittelt haben. In dieser Näherung wird das Heliumatom als zwei, von einander unabhängigen wasserstoffähnlichen Atomen beschrieben.

In diesem Abschnitt werden wir die Eigenschaften der Produktfunktion $\psi_{n^{(1)}\ell^{(1)}m_\ell^{(1)}n^{(2)}\ell^{(2)}m_\ell^{(2)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$ näher untersuchen. Wir werden dabei feststellen müssen, daß es selbst in der groben, durch $\hat{H}_{12} = 0$ definierten Näherung (Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen) *nicht* möglich ist, die Produktfunktion $\psi_{n^{(1)}\ell^{(1)}m_\ell^{(1)}n^{(2)}\ell^{(2)}m_\ell^{(2)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$ allgemein als angenäherte Wellenfunktion für das Heliumatom zu benutzen.

Wir benutzen, der Einfachheit halber, die folgenden vereinfachten Notationen ($i = 1$ oder 2): $\mathbf{r}_i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$,

$$\chi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_{n^{(i)}\ell^{(i)}m_\ell^{(i)}}(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (8.18)$$

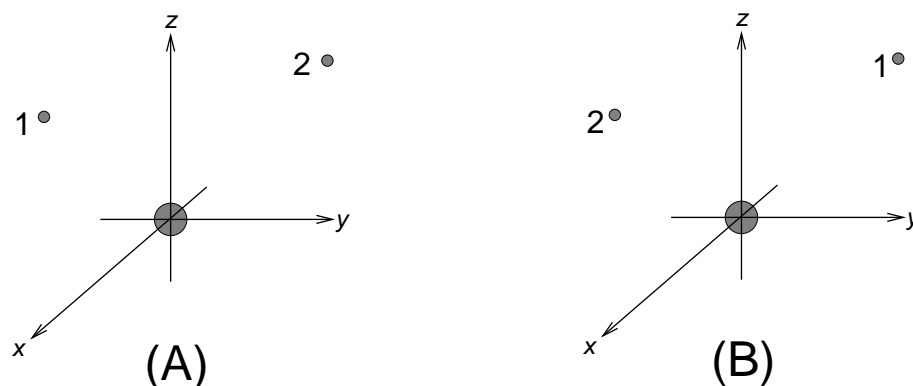


Abbildung 8.2: Die Situationen A und B.

und

$$\chi_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n^{(1)}\ell^{(1)}m_\ell^{(1)}n^{(2)}\ell^{(2)}m_\ell^{(2)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2). \quad (8.19)$$

Wir vergleichen jetzt zwei Punkte im Konfigurationsraum des Heliumatoms [Abb. 8.2]: Einen willkürlichen Punkt A, definiert durch die Koordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und den Punkt B, in dem die beiden Elektronen relativ zum Punkt A vertauscht sind; Punkt B wird durch die Koordinaten $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ definiert. Wenn wir das differentielle Volumenelement im Konfigurationsraum als

$$dV = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \times r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \quad (8.20)$$

[Gln. (7.52)] definieren, ist die differentielle Wahrscheinlichkeit, daß das System mit der Wellenfunktion $\psi_{e^{(jk)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sich innerhalb dieses Volumenelementes beim Punkt A befindet, gegeben als

$$dP_A = |\chi_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV = |\chi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\chi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dV, \quad (8.21)$$

und die differentielle Wahrscheinlichkeit, daß das System sich innerhalb des gleichen Volumenelementes beim Punkt B befindet, ist als

$$dP_B = |\chi_{12}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 dV = |\chi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\chi_2(\mathbf{r}_1)|^2 dV, \quad (8.22)$$

gegeben. Für Produktfunktionen mit $\chi_1 \neq \chi_2$ werden im allgemeinen die beiden differentiellen Wahrscheinlichkeiten dP_A und dP_B ungleich, das heißt

$$dP_A \neq dP_B. \quad (8.23)$$

Dies ist aber vernunftwidrig! Die beiden Punkte A und B unterscheiden sich nur dadurch, daß wir zwei identische, ununterscheidbare Elektronen vertauscht haben.

Wenn wir uns vorstellen, daß wir die augenblickliche Konfiguration des Systems ermitteln könnten [indem wir zum Beispiel das Atom photographieren könnten], wären wir nicht in der Lage, die beiden Situationen A und B zu unterscheiden, weil die beiden Elektronen völlig identisch sind. Eine akzeptable Theorie kann deshalb nicht eine der beiden Situationen bevorzugen. Sie muß die gleiche differentielle Wahrscheinlichkeit in den Punkten A und B liefern. Wir folgern, daß die Produktfunktion in Gln. (8.17) keine korrekte Beschreibung des Zwei-Elektronen-Systems liefern kann.

Wir müssen fordern, daß eine allgemeine Zwei-Elektronen-Wellenfunktion $\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ die gleiche Wahrscheinlichkeit in den Punkten A und B liefert, das heißt

$$|\psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 = |\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (8.24)$$

oder

$$\psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i\theta} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.25)$$

wobei θ eine reelle Zahl ist, so daß $|e^{i\theta}|^2 = 1$. Ferner können wir die beiden Elektronen *zweimal* vertauschen und erhalten dann

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\theta} \psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = (e^{i\theta})^2 \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.26)$$

so daß $(e^{i\theta})^2 = 1$ und damit $e^{i\theta} = \pm 1$ ist.

Wir müssen hier feststellen, daß wir bei der Konstruktion der Produktfunktion in Gln. (8.17) einen Fehler begangen haben. Der Fehler ist, daß wir nicht die *Symmetrie* des Heliumatoms berücksichtigt haben. Im Heliumatom können wir die beiden Elektronen vertauschen, ohne die physikalische Situation scheinbar zu verändern. Man sagt, daß die Vertauschung zweier Elektronen eine *Symmetrioperation* dieses Systems ist¹. Die zentrale Aussage, die wir anhand von Symmetrieargumenten machen können, ist: Wenn zwei Situationen eines Systems durch eine Symmetrioperation verbunden sind, dann kann die Quantenmechanik nicht eine dieser Situationen bevorzugen. Die beiden Situationen müssen dieselbe Wahrscheinlichkeit haben.

Aus der Tatsache, daß die Vertauschung zweier Elektronen eine Symmetrioperation eines n -Elektronensystems ist, konnten wir folgern, daß eine akzeptable Zwei-Elektronen-Wellenfunktion die Gleichung (8.25) erfüllen muß. Die Symmetrieargumente allein erlauben jedoch nicht, den Wert der Konstante $e^{i\theta}$ zu ermitteln. Es gibt

¹Die formale Definition einer Symmetrioperation \hat{S} ist, daß sie mit dem Hamiltonoperator \hat{H} des betrachteten Systems kommutiert: $[\hat{S}, \hat{H}] = 0$. Symmetriebetrachtungen spielen in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle; diese Themen werden in den Büchern "Molecular Symmetry and Spectroscopy" [NRC Research Press, Ottawa, 1998; ISBN 0-660-17519-3] und "Fundamentals of Molecular Symmetry" [IOP Publishing, Bristol, 2004; ISBN 0-7503-0941-5], beide von P.R. Bunker und P. Jensen, behandelt.

aber ein Naturgesetz, das uns den Wert dieser Konstante vorschreibt. Um dieses Naturgesetz zu beschreiben, müssen wir erst den *Spin* eines Teilchens erörtern. Erfahrungsgemäß weiß man, daß jedes Teilchen einen “inneren” Drehimpuls, den Spin, und ein zugehöriges magnetisches Moment hat. Etwas naiv kann man sich das Elektron als ein kleines, geladenes Bällchen vorstellen, das rotiert, wodurch der Drehimpuls und das magnetische Moment erzeugt werden. Spins werden durch eine Hauptquantenzahl beschrieben, die wir hier s nennen. Für ein gegebenes Teilchen (Elektron, Proton, Kohlenstoff-12-Kern, ...) ist s konstant, aber die möglichen Werte dieser Konstante sind $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, 4, 9/2, \dots$. Spins werden ausführlicher im Abschnitt 8.4 beschrieben.

Das Naturgesetz unterscheidet zwei Typen von Teilchen:

1. *Fermionen* sind Teilchen mit halbzahlgiger Spinquantenzahl $s = 1/2, 3/2, \dots$. Beispiele für Fermionen sind Elektronen, Protonen und Neutronen.
2. *Bosonen* sind Teilchen mit ganzzahlgiger Spinquantenzahl $s = 0, 1, 2, \dots$. Beispiele für Bosonen sind Deuteronen und Photonen.

Eine Aussage des Naturgesetzes ist nun: Wenn ein System identische Fermionen enthält, dann muß bei der Vertauschung zweier identischen Fermionen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln. Man sagt, daß Fermionen der *Fermi-Dirac Statistik* gehorchen. Da Elektronen den Spin $s = 1/2$ haben und folglich Fermionen sind, bedeutet dies, daß die Konstante in Gln. (8.25)

$$e^{i\theta} = e^{i\pi} = -1 \quad (8.27)$$

ist, und die allgemeine Gleichung (8.25) wird für das Heliumatom

$$\psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (8.28)$$

Man sagt, daß die Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen *antisymmetrisch* ist. Die Anwendung der Fermi-Dirac Statistik für Elektronen nennt man oft das *Pauliprinzip*.

Für Bosonen gilt nach dem Naturgesetz, daß die Wellenfunktion bei Vertauschung von zwei identischen Bosonen unverändert bleibt, das heißt, die Wellenfunktion ist *symmetrisch*. Man sagt, daß Bosonen der *Bose-Einstein Statistik* gehorchen. Wir werden uns hier ausschließlich mit Elektronen beschäftigen und werden deshalb nicht näher auf die Verhältnisse der Bosonen eingehen.

Das Pauliprinzip stellt sicher, daß die elektronischen Wellenfunktionen bei der Vertauschung von Elektronen die korrekten Symmetrieeigenschaften haben. Wir müssen uns jetzt überlegen, wie wir, ausgehend von den Ein-Elektronen-Funktionen $\chi_1(\mathbf{r}_1)$ und $\chi_1(\mathbf{r}_1)$, Zwei-Elektronen-Funktionen konstruieren können, die das Pauliprinzip

erfüllen. Für zwei Elektronen wäre die einfachste akzeptable Funktion, die man sich vorstellen könnte, offensichtlich für $\chi_1 \neq \chi_2$

$$\chi_{12}^{(\text{asymm})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2) - \chi_2(\mathbf{r}_1)\chi_1(\mathbf{r}_2) \}. \quad (8.29)$$

Wir erkennen diese Funktion als den Wert der *Determinante* (Mathematik B für Chemiker)

$$\chi_{12}^{(\text{asymm})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (8.30)$$

Die Gleichung (8.30) zeigt, wie man, ausgehend von den Ein-Elektronen-Funktionen $\chi_1(\mathbf{r}_1)$ und $\chi_2(\mathbf{r}_1)$, für zwei Elektronen eine Wellenfunktion, die das Pauliprinzip erfüllt, als eine Determinante konstruieren kann.

8.4 Der Elektronenspin

Offensichtlich können wir bei der Aufstellung der Determinanten-Funktion in Gln. (8.29) jede Ein-Elektronen-Funktion $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ *nur einmal* verwenden. Würden wir $\chi_1 = \chi_2$ setzen, würde die Determinante zwei gleiche Spalten haben. Sie hätte dann den Wert Null und wäre als Wellenfunktion unbrauchbar. Wie wir die Theorie entwickelt haben, ist es nur möglich, ein einziges Elektron in jeder Ein-Elektronen-Funktion unterzubringen. Folglich sollte es unmöglich sein, den Grundzustand des Heliumatoms dadurch zu beschreiben, daß wir beide Elektronen in der Ein-Elektronen-Funktion $\psi_{100}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ (siehe Abschnitt 8.2.2) unterbringen können. Dies widerspricht aber der bekannten Regel, die zum Beispiel bei der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente verwendet wird, daß nämlich eine Ein-Elektronen-Funktion (gewöhnlicherweise “Orbital” oder “Raumfunktion” genannt) durch zwei Elektronen “besetzt” werden kann. Um unsere Theorie mit dieser Regel in Übereinstimmung zu bringen, müssen wir die Effekte des *Elektronenspins* berücksichtigen.

Wie bereits erwähnt weiß man erfahrungsgemäß, daß jedes Elektron einen “inneren” Drehimpuls, den Spin, hat. Im Kapitel 6 haben wir bereits gesehen, daß ein gewöhnlicher, “räumlicher” Drehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ [erzeugt durch die räumliche Bewegung eines Teilchens] mit kartesischen Komponenten ($\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$) quantenmechanisch durch Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ und \hat{J}_z beschrieben wird. Die Eigenfunktionen sind die Kugelfunktionen [Abschnitt 6.2.2], die wir als $|J, m_J\rangle = Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$ schreiben können. Die Kugelfunktionen erfüllen die Gleichungen [Gln. (6.22)-(6.23)]

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |J, m_J\rangle = [\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2] |J, m_J\rangle = J(J+1) \hbar^2 |J, m_J\rangle \quad (8.31)$$

und

$$\widehat{J}_z |J, m_J\rangle = m_J \hbar |J, m_J\rangle. \quad (8.32)$$

wobei die Quantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$ ist und $m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ ist. Der Spin eines Elektrons erfüllt (zusammen mit jedem anderen Drehimpuls) völlig analoge Gleichungen. Wir können den Spin des Elektrons i als einen Operatorvektor ($\widehat{s}_{X,i}, \widehat{s}_{Y,i}, \widehat{s}_{Z,i}$) einführen, dieser Vektor hat das Betragsquadrat

$$\widehat{\mathbf{s}}_i^2 = \widehat{s}_{X,i}^2 + \widehat{s}_{Y,i}^2 + \widehat{s}_{Z,i}^2. \quad (8.33)$$

In völliger Analogie mit dem "räumlichen" Drehimpuls hat der Elektronenspin Eigenfunktionen, $|s_i, m_{s,i}\rangle$, die die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\widehat{\mathbf{s}}_i^2 |s_i, m_{s,i}\rangle = s_i(s_i + 1) \hbar^2 |s_i, m_{s,i}\rangle \quad (8.34)$$

und

$$\widehat{s}_{Z,i} \hbar |s_i, m_{s,i}\rangle = m_{s,i} |s_i, m_{s,i}\rangle. \quad (8.35)$$

Wie bereits erwähnt, hat s_i für jedes Elektron den festen Wert $1/2$. Die Quantenzahl $m_{s,i}$ kann die Werte $-s_i, -s_i + 1, \dots, s_i$ annehmen, das heißt die beiden Werte $-1/2$ und $1/2$. Für jedes Elektron existieren also zwei *Spinfunktionen*, $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$. Gewöhnlicherweise verwendet man die Namen

$$\alpha(\xi) = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (8.36)$$

und

$$\beta(\xi) = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (8.37)$$

In den Gleichungen (8.36) und (8.37) wird angedeutet, daß die Spinfunktionen α und β von *Spinkoordinaten* ξ abhängig sind. Die genaue Natur dieser Spinkoordinaten ist uns nicht bekannt, aber wir bezeichnen sie hier symbolisch als ξ . Es wird angenommen, daß die Spinfunktionen α und β normiert sind:

$$\int \alpha(\xi)^* \alpha(\xi) d\xi = \int \beta(\xi)^* \beta(\xi) d\xi = 1 \quad (8.38)$$

und daß sie orthogonal zueinander sind

$$\int \alpha(\xi)^* \beta(\xi) d\xi = \int \beta(\xi)^* \alpha(\xi) d\xi = 0. \quad (8.39)$$

Ferner erfüllen die Spinfunktionen α und β offensichtlich die Eigenwertgleichungen (8.34) und (8.35)

$$\widehat{\mathbf{s}}_i^2 \alpha(\xi_i) = s_i(s_i + 1) \alpha(\xi_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha(\xi_i) = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha(\xi_i) \quad (8.40)$$

$$\widehat{\mathbf{s}}_i^2 \beta(\xi_i) = s_i(s_i + 1)\beta(\xi_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta(\xi_i) = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta(\xi_i), \quad (8.41)$$

$$\widehat{s}_{z,i} \alpha(\xi_i) = \frac{1}{2} \hbar \alpha(\xi_i) \quad (8.42)$$

und

$$\widehat{s}_{z,i} \beta(\xi_i) = -\frac{1}{2} \hbar \beta(\xi_i). \quad (8.43)$$

Die Erfahrung zeigt: Wenn wir eine Theorie der Elektronenbewegung eines Moleküls entwickeln wollen, deren Ergebnisse einigermaßen mit den beobachteten Daten übereinstimmen, müssen wir den Elektronenspin wie folgt berücksichtigen:

Wenn wir die Orbitalfunktionen² $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ mit den Spinfunktionen $\alpha(\xi_i)$ und $\beta(\xi_i)$ kombinieren, erhalten wir dadurch die *Spinorbitale*

$$\psi_{j,\alpha}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i) \quad (8.44)$$

oder

$$\psi_{j,\beta}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i)\beta(\xi_i). \quad (8.45)$$

Die Determinanten werden nun auf der Basis der Spinorbitale aufgestellt. Mit einer gegebenen Raumfunktion $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ können wir nun die zwei verschiedenen Spinorbitale (8.44) und (8.45) erhalten. Da sie verschieden sind, können sie gleichzeitig in der Determinante vorkommen und wir können also eine Raumfunktion zweimal "verwenden", einmal mit α -Spin und einmal mit β -Spin. Dies entspricht unserer Erwartung, daß wir jedes Orbital mit zwei Elektronen "besetzen" dürfen.

Für den Grundzustand des Heliumatoms modifizieren wir die Determinantenfunktion in Gln. (8.30) wie folgt:

$$\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \end{vmatrix}. \quad (8.46)$$

Diese Funktion ist ein Beispiel einer *Slater-Determinante* [siehe Abschnitt 8.6.2]. In Gln. (8.46) können wir problemlos für den Grundzustand des Heliumatoms $\chi_1(\mathbf{r}_i) = \chi_2(\mathbf{r}_i) = \psi_{100}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ setzen. Wir erhalten in diesem Fall

$$\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) = \psi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \psi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(\xi_1) & \beta(\xi_1) \\ \alpha(\xi_2) & \beta(\xi_2) \end{vmatrix} \quad (8.47)$$

²Diese Funktionen hängen nur von den *Raumkoordinaten* \mathbf{r}_i der Elektronen ab; wir werden sie deshalb im weiteren Text *Raumfunktionen* nennen. Andere übliche Bezeichnungen für diese Funktionen sind *Ortsfunktionen* oder *Bahnfunktionen*.

oder

$$\begin{aligned} \chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) &= \psi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \psi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\xi_1) \beta(\xi_2) - \alpha(\xi_2) \beta(\xi_1)]; \quad (8.48) \end{aligned}$$

diese Funktion ist keine Nullfunktion.

Es lässt sich einfach zeigen, daß die Funktion $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ [Gleichung (8.9)] ist:

$$\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)} \chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) = E_{11} \chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2). \quad (8.49)$$

Der Eigenwert ist E_{11} [das heißt, die Energie mit $n^{(1)} = n^{(2)} = 1$ in Gln. (8.16)], genau wie für die Produktfunktion $\psi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \psi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$. Die Herleitung des Eigenwertes beruht darauf, daß der Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ nur auf den Raumteil $\psi_{100}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \psi_{100}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ der Gln. (8.48) wirkt. In der Slaterdeterminante $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ haben wir folglich eine Funktion gefunden, die dieselben Eigenschaften wie die Produktfunktion hat, aber zusätzlich das Pauliprinzip erfüllt. Im Gegensatz zur Produktfunktion dürfen wir also $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ als eine grobe Näherung an die wirkliche Wellenfunktion des Heliumatoms benutzen.

8.5 Das Heliumatom II

Mit der Slaterdeterminante $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ in Gln. (8.47) haben wir einen Ansatz für die Wellenfunktion des Heliumatoms gefunden, der das Pauliprinzip erfüllt. Diese Wellenfunktion ist allerdings keine Eigenfunktion des Gesamt-Hamiltonoperators des Heliumatoms \hat{H}_{rel} [Gln. (8.2)], sondern nur eine Eigenfunktion des angenäherten Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ [Gln. (8.9)], bei dessen Herleitung wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt haben. Der Eigenwert, der zu $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ und $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ gehört, ist $E_{11} = -10502$ kJ/mol [Gln. (8.49)] und dieser Wert weicht 38% vom experimentell ermittelten Wert -7619 kJ/mol ab [Abschnitt 8.2.2]. Die Übereinstimmung ist so schlecht, daß wir versuchen müssen, die Berechnung zu verbessern.

Wie bereits im Abschnitt 8.1 erwähnt, verbessern wir die Berechnung dadurch, daß wir die im Abschnitt 2.10 geschilderte Methode benutzen, um das Schrödingerproblem numerisch (mit einem Rechner) zu lösen.

Das heißt, die zunächst unbekanntesten Wellenfunktionen des Heliumatoms, die wir als $\chi_m(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ bezeichnen, werden als Linearkombinationen von bekannten Basisfunktionen (genannt $\phi_k^{(0)}$ im Abschnitt 2.10) angesetzt [Gln. (2.89)] und die Entwicklungskoeffizienten c_{km} werden, zusammen mit den erlaubten Energien, durch numerische Diagonalisierung einer Matrix bestimmt.

Für den Grundzustand des Heliumatoms benutzen wir Slater-Determinanten als Basisfunktionen

$$\begin{aligned}\phi_k^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) &= \phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \alpha(\xi_1) & \psi_{n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \beta(\xi_1) \\ \psi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)}}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \alpha(\xi_2) & \psi_{n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \beta(\xi_2) \end{vmatrix}. \quad (8.50)\end{aligned}$$

Die Determinante-Funktion in Gln. (8.50) hat dieselbe Form wie die Slaterdeterminante in Gln. (8.46) und Gln. (8.47), in der allgemeinen Basisfunktion $\phi_k^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) = \phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ haben wir die beiden Elektronen in willkürlich gewählten Eigenfunktionen des wasserstoffähnlichen Atoms, $\psi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ und $\psi_{n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}(r_1, \theta_1, \varphi_1)$, untergebracht. Da wir wissen, daß die beiden Elektronenspins im Grundzustand des Heliumatoms antiparallel sind, benutzen wir nur Basisfunktion, für die dieses zutrifft. Das heißt, wir geben dem einen Elektron α -Spin und dem anderen β -Spin.

Die Idee ist nun, die Eigenfunktionen $\chi_m(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ des Heliumatoms nach Gln. (2.89) anzusetzen:

$$\begin{aligned}\chi_m(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) &= \sum_{n_1^{(k)}, \ell_1^{(k)}, m_1^{(k)}} \sum_{n_2^{(k)}, \ell_2^{(k)}, m_2^{(k)}} c_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(m)} \phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)\end{aligned} \quad (8.51)$$

Dieser Ansatz führt, wie im Abschnitt 2.10 beschrieben, zur Konstruktion und Diagonalisierung einer Matrix mit Elementen

$$\begin{aligned}H_{n_1^{(k)'}, \ell_1^{(k)'}, m_1^{(k)'}, n_2^{(k)'}, \ell_2^{(k)'}, m_2^{(k)'}, n_1^{(k)''}, \ell_1^{(k)''}, m_1^{(k)''}, n_2^{(k)''}, \ell_2^{(k)''}, m_2^{(k)'}} &= \left\langle \phi_{n_1^{(k)'}, \ell_1^{(k)'}, m_1^{(k)'}, n_2^{(k)'}, \ell_2^{(k)'}, m_2^{(k)'}}^{(0)} \left| \widehat{H}_{\text{rel}} \right| \phi_{n_1^{(k)''}, \ell_1^{(k)''}, m_1^{(k)''}, n_2^{(k)''}, \ell_2^{(k)''}, m_2^{(k)'}}^{(0)} \right\rangle. \quad (8.52)\end{aligned}$$

Nach Gln. (8.2) ist $\widehat{H}_{\text{rel}} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \widehat{H}_{12} = \widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} + \widehat{H}_{12}$ [Gln. (8.9)]. Es lässt sich einfach zeigen, daß die Funktion $\phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ in Gln. (8.50) eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ [Gleichung (8.9)] ist:

$$\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} \phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) = E_{n_1^{(k)} n_2^{(k)}} \phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2). \quad (8.53)$$

Der Eigenwert ist $E_{n_1^{(k)} n_2^{(k)}}$ [das heißt, die Energie mit $n^{(1)} = n_1^{(k)}$ und $n^{(2)} = n_2^{(k)}$ in Gln. (8.16)]. Das Matrixelement in Gln. (8.52) läßt sich damit vereinfachen

$$\begin{aligned} H_{n_1^{(k)'} \ell_1^{(k)'}, m_1^{(k)'}, n_2^{(k)'}, \ell_2^{(k)'}, m_2^{(k)'}, n_1^{(k)''}, \ell_1^{(k)''}, m_1^{(k)''}, n_2^{(k)''}, \ell_2^{(k)''}, m_2^{(k)''}} \\ = E_{n_1^{(k)'}, n_2^{(k)'}} \delta_{n_1^{(k)'}, n_1^{(k)'}} \delta_{n_2^{(k)'}, n_2^{(k)'}} \\ + \left\langle \phi_{n_1^{(k)'}, \ell_1^{(k)'}, m_1^{(k)'}, n_2^{(k)'}, \ell_2^{(k)'}, m_2^{(k)'}}^{(0)} \left| \widehat{H}_{12} \right| \phi_{n_1^{(k)''}, \ell_1^{(k)''}, m_1^{(k)''}, n_2^{(k)''}, \ell_2^{(k)''}, m_2^{(k)''}}^{(0)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (8.54)$$

Da die Basisfunktionen $\phi_{n_1^{(k)} \ell_1^{(k)} m_1^{(k)} n_2^{(k)} \ell_2^{(k)} m_2^{(k)}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ Eigenfunktionen von $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ sind, ist die Matrixdarstellung dieses Operators diagonal. In der Matrixdarstellung des gesamten Operators $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} + \widehat{H}_{12}$ werden die nicht-diagonalen Elemente ausschließlich von \widehat{H}_{12} verursacht.

Damit wir die exakten Energien des Heliumatoms berechnen können, müssen wir im Prinzip unendlich viele Summanden im Ansatz für die Wellenfunktion [Gln. (8.51)] zulassen. Die unendlich vielen Summanden entstehen dadurch, daß die Quantenzahlen $n_1^{(k)}$ und $n_2^{(k)}$ nicht begrenzt sind. Die Dimension der Matrixdarstellung, die wir diagonalisieren müssen, ist gleich der Anzahl von Summanden in Gln. (8.51) und wird im Prinzip unendlich groß. In der Praxis können wir natürlich keine unendlich große Matrix diagonalisieren und müssen die Anzahl der Summanden in Gln. (8.51) künstlich begrenzen. Dieses entspricht einer Näherung. Je mehr Summanden, also Basisfunktionen, wir berücksichtigen können, je genauer wird die Berechnung.

Als die einfachst denkbare Berechnung dieser Art betrachten wir den Fall, wo wir nur einen einzigen Summanden in Gln. (8.51) zulassen, entsprechend der Basisfunktion $\chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ in Gln. (8.47). Mit dieser einzigen Basisfunktion erhalten wir aus Gln. (8.54) eine Matrixdarstellung der Dimension 1 mit dem einen Matrixelement

$$H_{100100,100100} = E_{11} + \left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \widehat{H}_{12} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle. \quad (8.55)$$

Man kann einen analytischen Ausdruck für das Matrixelement

$$\left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \widehat{H}_{12} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle = \left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle \quad (8.56)$$

herleiten, nämlich

$$\left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle = \frac{5Z m_e e^4}{32 h^2 \epsilon_0^2}. \quad (8.57)$$

Für $Z = 2$ erhalten wir

$$\left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle = 3282 \text{ kJ/mol.} \quad (8.58)$$

In unserer jetzigen Näherung müssen wir für das Heliumatom eine 1×1 Matrix mit dem einen Element $H_{100100,100100}$ diagonalisieren. Diese Matrix hat den Eigenwert

$$H_{100100,100100} = E_{11} + \left\langle \phi_{100100}^{(0)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_{100100}^{(0)} \right\rangle = -7220 \text{ kJ/mol.} \quad (8.59)$$

In der jetzigen Näherung erhalten wir also -7220 kJ/mol für die Grundzustandsenergie des Heliumatoms. Dieser Wert weicht 5% vom experimentellen Wert -7619 kJ/mol ab. Die Berücksichtigung des Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm \hat{H}_{12} im Hamiltonian hat also eine sehr große Verbesserung bewirkt. Weitere Verbesserungen werden dadurch erreicht, daß wir mehr Summanden in Gln. (8.51) zulassen. Bereits mit 5-10 Summanden können wir die Grundzustandsenergie vom Heliumatom mit einer Genauigkeit von etwa 0.1% berechnen. Mit einem modernen Rechner können wir Tausende von Summanden berücksichtigen und die Energien des Heliumatoms im wesentlichen exakt berechnen.

Nach dem *Variationsprinzip* (Abschnitt 2.9) gilt (Gln. 2.82)

$$\langle \phi | \hat{H}_{\text{rel}} | \phi \rangle \geq E_0. \quad (8.60)$$

wobei ϕ eine willkürlich gewählte Wellenfunktion für das Heliumatom ist, und E_0 die exakte Grundzustandsenergie des Atoms bezeichnet. Setzen wir $\phi = \chi_{12}^{(\text{Slater})}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2)$ in Gln. (8.47), erhalten wir

$$H_{100100,100100} \geq E_0 \quad (8.61)$$

Wir haben berechnet, daß $H_{100100,100100} = -7220 \text{ kJ/mol}$ ist. Für E_0 nehmen wir den experimentellen Wert -7619 kJ/mol . Tatsächlich ist $H_{100100,100100} \geq E_0$.

8.6 Die Slaterdeterminante und das periodische System der Elemente

8.6.1 Determinanten allgemein

Determinanten werden in der Vorlesung ‘Mathematik B für Chemiker’ diskutiert. Wir erinnern an ihre Definition:

Einer quadratischen Matrix \mathbf{A} aus n Zeilen und n Spalten mit den Elementen a_{ik} kann man immer eine sogenannte Determinante n -ter Ordnung zuordnen. Man versteht darunter den mathematischen Ausdruck, der aus den Elementen der Matrix in folgender Weise gebildet wird: Man wählt zunächst aus jeder Zeile und aus jeder Spalte der Matrix jeweils genau ein Element, ordnet diese Elemente nach den Zeilen und bildet ihr Produkt:

$$a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}.$$

Die Größen $j_1 j_2 \dots j_n$ sind die jeweiligen Spaltenindizes. Da aus jeder Spalte genau ein Element gewählt wurde, bilden die Spaltenindizes $j_1 j_2 \dots j_n$ eine Permutation der Zahlen 1 bis n . Wenn es sich um eine gerade Permutation handelt (das heißt, wenn man eine gerade Anzahl von Vertauschungen von je zwei Elementen braucht, um diese Permutation aus den Zahlen 1, 2, \dots , n , das heißt, aus der *Referenzpermutation*, herzustellen), so fügen wir dem Produkt das positive Vorzeichen bei. Bei einer ungeraden Permutation (das heißt, wenn man eine ungerade Anzahl von Vertauschungen von je zwei Elementen braucht, um diese Permutation aus den Zahlen 1, 2, \dots , n herzustellen) das negative Vorzeichen. Das kann man dadurch zum Ausdruck bringen, daß man vor das Produkt den Faktor $(-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)}$ setzt, wobei $t(j_1 j_2 \dots j_n)$ die Zahl der Vertauschungen von je zwei Elementen angibt, die von der Zahlenfolge 1, 2, \dots , n zur Folge $j_1 j_2 \dots j_n$ führt. Eine Vertauschung von zwei Elementen wird auch eine *Transposition* genannt. Anschließend bilden wir die Summe über Produkte für alle $n!$ Permutationen der Spaltenindizes, was wir durch ein Summenzeichen ohne Angabe der Grenzen angeben wollen

$$\sum (-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)} a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}.$$

Die so erhaltene Summe stellt die gesuchte Determinante dar. Sie wird durch das Symbol $|\mathbf{A}|$ oder auch durch das gesamte Koeffizientenschema, das zwischen zwei senkrechten Linien geschrieben wird, bezeichnet. Es gilt somit

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum (-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)} a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}. \quad (8.62)$$

Zwei Eigenschaften der Determinanten sind hier besonders wichtig:

1. Vertauscht man zwei Zeilen (oder zwei Spalten) einer Determinante, so wechselt sie ihr Vorzeichen.
2. Eine Determinante mit zwei gleichen Zeilen (oder zwei gleichen Spalten) hat den Wert Null.

8.6.2 Die Slaterdeterminante

Für ein n -Elektronenatom oder ein n -Elektronenmolekül können wir die elektronische Wellenfunktion als ein $n \times n$ -Slater-Determinante ansetzen. In dem Falle, bei welchem die Anzahl der Elektronen n gerade ist, $n = 2m$, können wir die folgende

Determinante erhalten:

$$\begin{aligned} & \psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \chi_1(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (8.63)$$

bei welcher alle Raumfunktionen $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ zweimal besetzt sind. Vertauschen wir in Gln. (8.63) die beiden Elektronen i und j , entspricht dieses einer Vertauschung der i 'ten und j 'ten Zeile der Slaterdeterminante. Die Determinante wechselt dann das Vorzeichen [Section 8.6.1]:

$$\begin{aligned} & \psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= -\psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (8.64)$$

Damit erfüllt die Funktion $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$ das Pauliprinzip.

Im allgemeinen kann man erreichen, daß die Raumorbitale $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ orthogonal zueinander sind:

$$\int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_k(\mathbf{r}_1) r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 = 0 \text{ wenn } j \neq k \quad (8.65)$$

und wir gehen davon aus, daß diese Funktionen normiert sind

$$\int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_j(\mathbf{r}_1) r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 = 1. \quad (8.66)$$

Unter diesen Voraussetzungen wird die Slaterdeterminante (8.63) durch den Faktor $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ normiert.

8.6.3 Das periodische System der Elemente

Vernachlässigen wir für ein n -Elektronenatom die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, erhalten wir einen vereinfachten Hamiltonoperator:

$$\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \widehat{H}_3 + \dots + \widehat{H}_{n-1} + \widehat{H}_n, \quad (8.67)$$

wobei, wie für das Heliumatom, jeder Teiloperator \widehat{H}_i ein wasserstoffähnliches Atom beschreibt. Nehmen wir in Gln. (8.63) die Raumfunktionen als Eigenfunktionen des n -Elektronenatoms [das heißt, als Eigenfunktionen von \widehat{H}_i ; Gln. (8.15)]

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \psi_{n^{(j)}\ell^{(j)}m_\ell^{(j)}}(r_i, \theta_i, \varphi_i) = R_{n^{(j)}\ell^{(j)}}(r_i) Y_{\ell^{(j)}m_\ell^{(j)}}(\theta_i, \varphi_i), \quad (8.68)$$

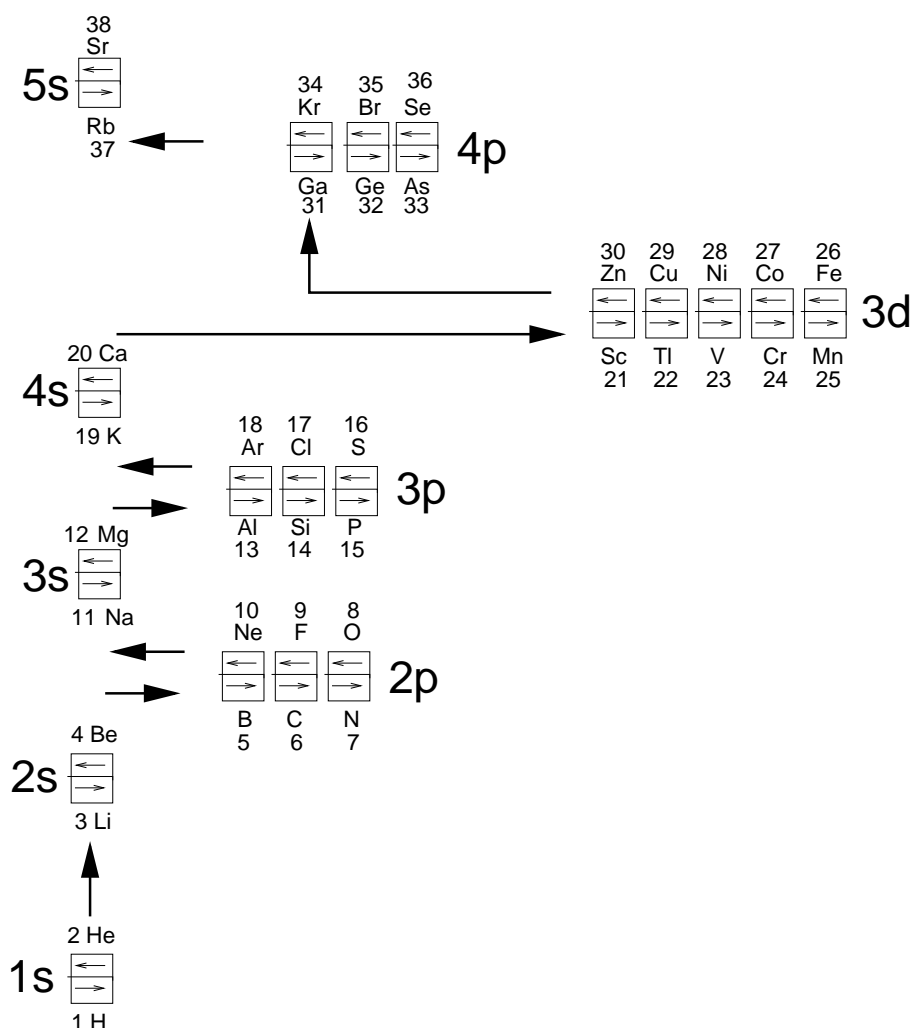


Abbildung 8.3: Das Aufbauprinzip des periodischen Systems der Elemente.

wird die Slaterdeterminante in Gln. (8.63) eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$. Für die besondere Determinante in Gln. (8.63), bei welcher alle Raumfunktionen zweimal verwendet wurden, ist der Eigenwert

$$E_{\text{rel}}^{(0)} = 2 \sum_{j=1}^m E_{n^{(j)}}, \quad (8.69)$$

wobei $E_{n^{(j)}}$ in Gln. (8.14) gegeben ist, weil jede Raumfunktion $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ mit zwei Elektronen besetzt ist und deshalb mit $2E_{n^{(j)}}$ zur Gesamtenergie beiträgt.

Es ist bekannt, daß wir die Elektronenstruktur der Atome, und damit das periodische System der Elemente, anhand von Slaterdeterminanten verstehen können.

Die Ein-Elektronenfunktionen werden in der Reihenfolge 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, ... gefüllt, wobei die $n\ell$ -Notation im Abschnitt 7.3 erklärt ist. Dieses *Aufbauprinzip* ist in Abb. 8.3 für die Elemente H ($Z = 1$) durch Sr ($Z = 38$) dargestellt.

Index

- Ammoniak, 75
- analytische Lösung, 110
- antisymmetrische Wellenfunktion, 118
- Aufbauprinzip, 129
- Austrittsarbeit, 13

- Bahnfunktionen, 121
- Balmer'sche Experiment, 15
- Basisfunktion, 37, 112, 122
- Bereich, klassisch erlaubt, 74
- Bohr'sche Atommodell, 17, 89
- Bose-Einstein Statistik, 118
- Boson, 118

- cgs-Einheiten, 102
- Compton-Verschiebung, 14
- Coulomb, C, 102
- Coulomb-Kräfte, 101
- Coulombenergie, 102

- Determinante, 119
- Diagonalisierung, 38
- Differentialoperator, 23
- Dimension einer Matrix, 38
- diskretes Spektrum, 24
- Dopplerverbreiterung, 105
- Drehimpuls, 105

- Eigenfunktion, 24
- Eigenwert, 24
- Eigenwertgleichung, 24
- Eigenwertproblem, 38
- Elektron, 18
- Elektronenspin, 119
- Entartung, 58, 80

- Entartungsgrad, 80
- erg, 102
- Erwartungswert, 24, 52
- e.s.u., 103

- Fermi-Dirac Statistik, 118
- Fermion, 118
- Franklin, 103
- Frequenz, 9
- Funktion, 23
- Funktionensystem, vollständiges, 32, 51

- Hamiltonfunktion, 29
- Hamiltonoperator, 27
- harmonischer Oszillator, 31
 - zweidimensional, 79
- Hermitepolynom, 67
- hermitescher Operator, 25
- Hertz, 12
- Hohlraum, 7
- Hohlraumstrahlung, 7
- h-quer $\hbar = h/2\pi$, 19

- Imaginärteil, 21
- Impulsoperator, 23, 52
- Inversionsschwingung, 76

- Kettenregel, 81, 86
- klassischer Impuls, 28
- Kommutator, 27
- kommutierende Operatoren, 38
- komplexe Funktion, 21
- komplexe Zahlen, 21
- Konfigurationsraum, 20
- konjugiert komplexe Zahl, 21

- kontinuierliches Spektrum, 24
Koordinate, 20
 kartesisch, 20
Korrespondenzprinzip, 68, 72
Kreisbewegung, 84
Kronecker-Symbol, 34
Kugelfunktionen $Y_{Jm_J}(\theta, \phi)$, 94
Laguerre-Polynom, 83, 108
 assoziiert, 108
Legendre-Polynom, 95
 assoziiert, 95
Lichtquant, 9
Linienspektrum, 15
Massenschwerpunktskoordinaten, 98
Matrixdarstellung, 37
Matrizelement, 24
Multiplikationsoperator, 23
Neptun, 6
Normierungsintegral, 22
Operator, 23
 hermitesch, 25
 linear, 26
Operatorersatzungsprinzip, 30
Orbital, 119
Orthogonalität, 22
Ortsfunktionen, 121
Pauliprinzip, 118
photoelektrischer Effekt, 12
Photon, 9
Planck, 8
Planck'sche Wirkungsquantum, 9
Positionoperator, 23, 52
Potentialbarriere, 74
Proton, 18
raumfestes Koordinatensystem, 98
Raumfunktion, 119
Raumfunktionen, 121
Raumkoordinaten, 121
Rayleigh, 8
Realteil, 21
reduzierte Masse, 100
Referenzpermutation, 126
relative Bewegung, 101
relative Koordinaten, 99
Rydberg-Ritz Kombinationsprinzip, 16
Säkulargleichung, 38
schwarzer Körper, 7
SI-Einheiten, 102
Skalarprodukt, 22
Slater-Determinante, 121, 126
Spektroskopie, 15
Spektrum der Eigenwerte, 24
Spin, 118
Spinfunktionen, 120
Spinkoordinaten, 120
Spinorbitale, 121
stationärer Zustand, 33
Stefan's Konstante, 7
Symmetrieoperation, 117
symmetrische Wellenfunktion, 118
Translation, 101
Transposition, 126
Tunneleffekt, 73, 74
Überlappungsintegral, 22
Ultraviolett katastrophe, 8
Uranus, 6
Variationsprinzip, 36, 125
vollständiges Funktionensystem, 32, 51
Volumenelement, 20
Wasserstoffatom, 15
Wellenfunktion, 21, 44
 eindeutig, 21, 87
 normierbar, 21, 22
 normiert, 22

orthogonal, 22

stetig, 21, 48

Wellengleichung, 31

Wellenlänge, 9

Wellenzahl, 9, 11

Wien's Verschiebungsgesetz, 8

Winkelfrequenz, 63

zweidimensionaler harmonischer Oszilla-
tor, 79