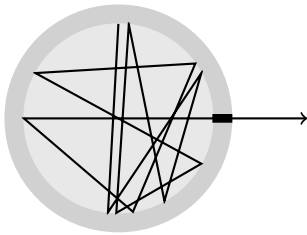


1 Das Versagen der klassischen Physik

1.1 Der schwarze Strahler

- Ein heißer Gegenstand emittiert elektromagnetische Strahlung
- Wenn man die Temperatur erhöht, wird der Anteil des kurzwelligen blauen Lichts größer
⇒ Der Körper wird weißglühend
- Ein idealisiertes Modellsystem ist der schwarze Körper. Hier werden alle Frequenzen gleich gut adsorbiert und emittiert.
- Ein kleines Loch in einem erwärmten Behälter ist eine gute Näherung für einen solchen schwarzen Strahler, da hier die austretende Strahlung im Inneren so oft adsorbiert und emittiert worden ist, dass sie mit den Gefäßwänden im Gleichgewicht steht



- Es fällt auf, dass sich das Maximum der Kurve bei höheren Temperaturen zu kleineren Wellenlängen verschiebt
- Wiensches Verschiebungsgesetz

$$T\lambda_{max} = \textit{konstant}$$

- Die Strahlungsdichte M (Leistung pro Flächeneinheit) ist proportional zur vierten Potenz der Temperatur

$$M = \sigma T^4$$

T := Temperatur

σ := Stefan-Boltzmann Konstante, $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

- Basierend auf einer Ableitung mit rein klassischen Argumenten erhält man das Rayleigh-Jeans Gesetz (siehe auch Nolting):

$$d\mathcal{E} = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

$\mathcal{E}$:= Energiedichte, Energie pro Volumen

k := Boltzmann Konstante, $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

- Das Rayleigh-Jeans Gesetz steht im Widerspruch zum Experiment! (Ist aber innerhalb der klassischen Physik exakt hergeleitet)
- Die Rayleigh-Jeans Formel ist auch aus theoretischer Sicht nicht sinnvoll, da die Energiedichte bei kleinen Wellenlängen unabhängig von der Temperatur unendlich ist (Ultraviolett katastrophe)
- Die Lösung des Problems wurde durch Planck erbracht:

$$d\mathcal{E} = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{e^{\frac{-hc}{\lambda kT}}}{1 - e^{\frac{-hc}{\lambda kT}}}$$

h := Plancksches Wirkungsquantum, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

- Planck nahm in seiner Herleitung an, dass die Schwingung des elektromagnetischen Feldes der Frequenz ν nur in Einheiten von $h\nu$ möglich ist
- Plancksche Quantenhypothese (erstmal 1900 publiziert)

1.2 Atomspektren

- Ein anderes Phänomen, dass nicht durch die klassische Physik erklärt werden kann, sind die Spektren von Atomen.
- Es treten diskrete Wellenzahlen auf!
- In der klassischen Physik gibt es keine Erklärung dafür. Die Spektren von Atomen müssten eigentlich eine kontinuierliche Verteilung von Frequenzen aufweisen.
- Die auftretenden Spektrallinien können durch die empirische Formel

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

erklärt werden.

$\tilde{\nu} :=$ Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{c}{\lambda}$

$\nu :=$ Frequenz

$\mathcal{R}_H :=$ Rydberg-Konstante, $1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$

$n := 3, 4, \dots$

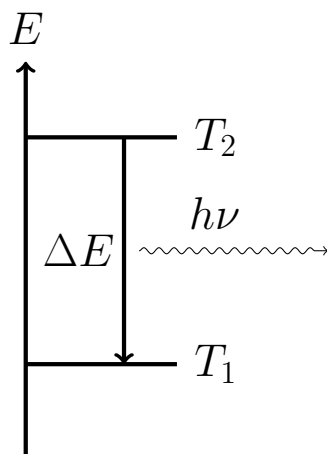
- Das Ritzsche Kombinationsprinzip verallgemeinert diesen Ausdruck zu:

Die Wellenzahl jeder Spektrallinie kann durch die Differenz zweier Terme berechnet werden.

$$\tilde{\nu} = T_n - T_m$$

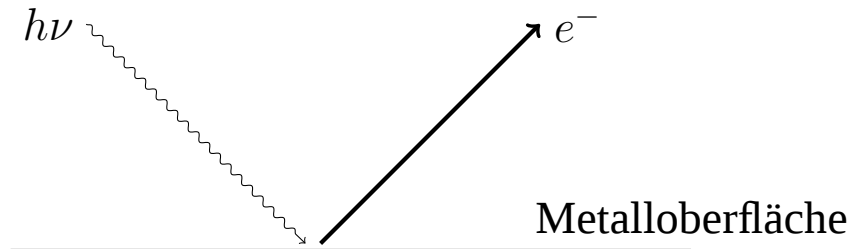
$$T_i := \text{Term}, T_i = \frac{\mathcal{R}_H}{i^2}, \quad i = 1, 2, \dots$$

- Dieser Ausdruck legt nahe, dass die Energieniveaus diskret sind.
- Der Übergang von einem Energieniveau zum anderen setzt ein Photon mit der Energie $h\nu$ frei.
- Diese Überlegung führt automatisch auf den Ausdruck für die Wellenzahl in spektroskopischen Übergängen.
- Aber warum treten nur bestimmte Übergänge auf, bzw. warum enthält das Spektrum diskrete Linien?



1.3 Der Photo-Effekt

(Einstein 1905 erklärt, Nobelpreis 1922)



- Ein Metall wird mit UV-Licht bestrahlt
 1. Solange die Frequenz des Lichtes unterhalb der für das Metall charakteristischen Schwelle bleibt, werden keine Elektronen frei gesetzt. Dies ist auch der Fall, wenn die Strahlungsintensität hoch ist.
 2. Die kinetische Energie der Elektronen ist proportional zur Frequenz des eingestrahnten Lichts
 3. Auch wenn die Lichtintensitäten gering sind, werden Elektronen frei gesetzt, wenn die Frequenz des Lichtes hoch genug ist.
- Man deutet den Photo-Effekt als Kollision eines teilchenähnlichen Geschosses mit einem Elektron

$$E_{kin} = E_{h\nu} - \Phi$$

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

$\frac{1}{2}m_e v^2$:= kinetische Energie des Photoelektrons

m_e := Masse des Elektrons

v := Geschwindigkeit des Elektrons

Φ := Austrittsarbeit

ν := Frequenz des eingestrahnten Lichts

- Wenn die Energie des Geschosses ausreichend ist, dann wird ein Elektron mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}m_e v^2$ aus dem Metall geschlagen
- Die Austrittsarbeit Φ ist die Energie, die das Elektron mindestens besitzen muss, um das Metall verlassen zu können
 $\Rightarrow$ Das Photon zeigt also Teilcheneigenschaften

1.4 Das Doppelspalt-Experiment

- Eine Welle (Materie, elektromagnetisch, ..) falle auf einen durchlässigen Schirm, auf dem ein Doppelspalt angebracht ist. Auf einer Photoplatte (Detektor) hinter dem Schirm in der xy-Ebene wird die sich einstellende Strahlungsintensität registriert.

- (a) Die Strahlungsquelle sendet klassische Teilchen aus (Kugeln)

Es ist möglich, dass die Teilchen durch die Spalte S_1 und S_2 beeinflusst werden. Wichtig ist allerdings, dass die von den beiden Spalten S_1 und S_2 ausgehenden Effekte unabhängig sind. Die Intensität des Doppelspalt-Experiments ist dann die Summe der Intensitäten der Einzelspaltexperimente.

$$I^{(a)}(x, y) = I_1^{(a)}(x, y) + I_2^{(a)}(x, y)$$

- (b) Die Quelle sendet elektromagnetische Wellen aus (Licht, Röntgen)

Öffnet man die Spalte nach einander, dann addieren

sich die Intensitäten. In diesem Fall sind die einzelnen Intensitäten aber schon von Beugungsmustern geprägt. Werden die beiden Spalte gleichzeitig geöffnet, dann kommt ein weiterer Interferenzterm hinzu.

$$I^{(b)}(x, y) = I_1^{(b)}(x, y) + I_2^{(b)}(x, y) + I_{12}^{(b)}(x, y)$$

- (c) Die Quelle sendet elektromagnetische Strahlung extrem schwacher Intensität aus, d.h. EINZELNE PHOTONEN!

Der Detektor sieht Teilchen wie in a).

Die Auftrefforte sind nicht vorhersagbar – sie verteilen sich zufällig über den Detektor. Wenn hinreichend viele Einzelprozesse stattgefunden haben, dann erscheint ein Gesamtbild, das $I^{(b)}(x, y)$ entspricht. (INTERFERENZMUSTER!)

- (d) Die Quelle sendet Elektronen aus

Die Elektronen werden einzeln als Teilchen auf dem Detektor registriert. Wie bei den Photonen ist der Ort an dem die Elektronen ankommen zufällig, d.h. nicht vorhersagbar. Die ersten ankommenden Elektronen verteilen sich scheinbar chaotisch auf dem Detektor. Nach einer hinreichenden Zahl an Elektronen ergibt sich eine Verteilung wie bei den Photonen ($I^{(b)}(x, y)$!). Elektronen interferieren also auch. Wenn man allerdings misst durch welchen Spalt das Elektron geht, dann verschwinden die Interferenzstreifen.

- Die oben beschriebenen Experimente können nur im Rahmen der Quantenmechanik erklärt werden. Wir wer-

den uns im Folgenden mit der Theorie beschäftigen, damit wir diese Versuche verstehen, sowie die wichtigsten Konsequenzen der Quantenmechanik für die Chemie erörtern können.

1.5 Der Welle-Teilchen-Dualismus

- Zusammenfassend geht aus diesen Versuchen hervor, dass sich Teilchen wie Wellen verhalten können und umgekehrt.
- Zwischen Wellen und Teilchen besteht ein tiefgehender Zusammenhang:
In atomaren Größenordnungen gehen die Begriffe Teilchen und Welle ineinander über; Teilchen können Welleneigenschaften und Wellen Teilcheneigenschaften haben.
- Dies ist in der de-Broglie-Wellenlänge zusammengefasst:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

λ := Wellenlänge

p := Impuls

- Elektronenbeugung (Strukturaufklärung)
- Neutronenbeugung (Strukturaufklärung)
⇒ Materie zeigt typische Welleneigenschaften

2 Das mathematische Fundament der Quantenmechanik

- Die grundlegende Gleichung der Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung (1926):

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

- Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung
- Die Gleichung hat die Form einer Eigenwertgleichung
 $\hat{H} :=$ Hamilton-Operator
 $\psi :=$ Wellenfunktion
 $E :=$ Energieeigenwert
- Die Wellenfunktion enthält alle für das System notwendigen Informationen

2.1 Operatoren und Eigenfunktionen

Ein Operator ist eine Rechenvorschrift:

- Logarithmus $\ln()$
- Wurzel $\sqrt{\quad}$
- Differenzieren $\frac{d}{dx}$

$f(x)$ ist eine Eigenfunktion zum Operator $\hat{O}$, wenn die Funktion sich nach dem Wirken des Operators nur um einen konstanten Faktor von der Ausgangsfunktion unterscheidet.

$$\hat{O}f = \lambda f \tag{1}$$

$\lambda \in \mathbb{C}$ (ist eine Zahl)

Beispiele:

- $\frac{d}{dx}e^x = e^x$, der Eigenwert ist 1
- $\frac{d}{dx}e^{\alpha x} = \alpha e^{\alpha x}$, der Eigenwert ist α
- $\frac{d}{dx}e^{\alpha x^2} = 2\alpha x e^{\alpha x^2}$, $e^{\alpha x^2}$ ist keine Eigenfunktion zu $\frac{d}{dx}$ da $2\alpha x e^{\alpha x^2}$ eine andere Abhängigkeit zur Variablen x hat als $e^{\alpha x^2}$

2.1.1 Lineare Operatoren

- Für lineare Operatoren gilt folgende Beziehung:

$$\hat{O}(af + bg) = a\hat{O}f + b\hat{O}g$$

$a, b :=$ Zahlen (komplex oder reell)

$f, g :=$ Funktionen, oder Vektoren

- Beispiele:

(a) Der Operator d/dx ist linear ($f(x), g(x)$ seien beliebige Funktionen):

$$\frac{d}{dx}[af(x) + bg(x)] = af'(x) + bg'(x) = a\frac{d}{dx}f(x) + b\frac{d}{dx}g(x)$$

(b) Der Operator $\sqrt{}$ ist nicht linear:

$$\sqrt{af(x) + bg(x)} \neq a\sqrt{f(x)} + b\sqrt{g(x)}$$

(c) Die Matrix $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ ist ein linearer Operator:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \left[a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a+b \\ a+0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a+b \\ -a \end{pmatrix}$$

$$a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a+b \\ -a \end{pmatrix}$$

2.1.2 Entwicklung in Eigenfunktionen

Eine nützliche Eigenschaft der Eigenfunktionen eines Operators ist, dass Sie einen vollständigen Satz an Funktionen bilden. Daher kann man andere Funktionen nach den Eigenfunktionen eines Operators entwickeln:

$$g(x) = \sum_i c_i f_i(x) \quad (2)$$

Die $c_i \in \mathbb{C}$ sind in diesem Fall die Entwicklungskoeffizienten und die $f_i(x)$ sind alle Eigenfunktionen des Operators $\hat{O}$. $g(x)$ wird als Linearkombination der Eigenfunktionen $f_i(x)$ dargestellt.

Beispiel:

Wir können die Funktion $f(x) = 2x + 3$ als Linearkombination von $\sin(ax)$ schreiben ($\hat{O} = \frac{d^2}{dx^2}$), oder als Linearkombination von Exponentialfunktionen $e^{\alpha x}$ ($\hat{O} = \frac{d}{dx}$).

Formal hat die Entwicklung in Gl. 2 den Vorteil, dass wir die Wirkung eines Operators $\hat{O}$ auf eine unbekannte Funktion g untersuchen können, indem wir g durch eine Linearkombination aus den Eigenfunktionen von $\hat{O}$ ausdrücken:

$$\begin{aligned} \hat{O} f_i &= \lambda_i f_i \\ \hat{O} g &= \hat{O} \sum_i c_i f_i = \sum_i c_i \hat{O} f_i = \sum_i c_i \lambda_i f_i \end{aligned} \quad (3)$$

2.2 Darstellung von Operatoren

Nun wollen wir die explizite Form der wichtigsten quantenmechanischen Operatoren finden: In Ortsdarstellung ist der Ortsoperator die Multiplikation mit x :

$$x \mapsto x \times \quad (4)$$

Der Impulsoperator ist durch:

$$p_x \mapsto \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (5)$$

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

Eine alternative Möglichkeit ist die Impulsdarstellung der Quantenmechanik. Hier ist der Impuls multiplikativ:

$$p_x \mapsto p_x \times \quad (6)$$

Der Ortsoperator ist durch:

$$x \mapsto -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p_x} \quad (7)$$

gegeben. Wir werden uns im Folgenden auf die Ortsdarstellung der Quantenmechanik beschränken.

2.3 Kommutatorbeziehungen

Eine wichtige Eigenschaft von Operatoren ist die hintereinander geschachtelte Ausführung verschiedener Operationen $\hat{A}$ und $\hat{B}$. Die zusammengesetzte Operation $(\hat{A}\hat{B}g$ auf die Funktion g bedeutet, dass zuerst $\hat{B}$ auf g

wirkt und dann $\hat{A}$ auf das Ergebnis von $\hat{B}g$. Im Allgemeinen ist das Ergebnis abhängig von der Reihenfolge, in der die Operatoren wirken:

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

Mit dem Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}]$ kann man untersuchen, ob die Operatoren vertauscht werden können (kommutieren) oder nicht.

Wenn der Kommutator verschwindet, dann kann man die Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ vertauschen. Wenn der Kommutator $\neq 0$ ist, dann ist die Reihenfolge der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ wichtig.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (8)$$

Beispiel: Berechnung des Kommutators $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ in Ortsdarstellung. Zuerst benötigt man eine beliebige Funktion f auf die der Operator wirkt. Dann setzen wir die Definitionen der Operatoren und des Kommutators ein und berechnen die Wirkung der Operatoren auf f . Am Ende führt man einen Koeffizientenvergleich durch:

$$\begin{aligned} [x, p_x]f &= (xp_x - p_x x)f = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}xf \\ &= x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}f - x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial x} \\ \Rightarrow [x, p_x] &= -\frac{\hbar}{i} = i\hbar \end{aligned}$$

(Der Term $\frac{\partial}{\partial x}xf$ wird nach der Produktregel differenziert.)

3 Die Konstruktion weiterer wichtiger Operatoren

Andere Operatoren können mit Hilfe des Orts- und des Impulsoperators konstruiert werden. Die kinetische Energie ist in der klassischen Mechanik:

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

Durch Ersetzen des Impulses mit dem Impulsoperator in Ortsdarstellung erhält man den Operator der kinetischen Energie in Ortsdarstellung:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (9)$$

Im 3-Dimensionalen Fall ist der Operator der kinetischen Energie:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \\ &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Die Summe der drei zweiten Ableitungen nennt man Laplace-Operator. In der englischsprachigen Literatur wird typischerweise ∇^2 verwendet, während in der deutschsprachigen Literatur Δ verwendet wird.

Die potentielle Energie eines Teilchens wird beschrieben durch den multiplikativen Operator $\hat{V}$. Der Operator der potentiellen Coulomb Energie eines Kerns mit der Ladung Z ist:

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \times \quad (11)$$

- r := Abstand des Kerns zum Elektron
- ϵ_0 := Permittivität des Vakuums
- e := Elementarladung

Aus den Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie kann man den Energieoperator der Systems – den Hamilton-Operator – konstruieren.

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

Der Hamilton-Operator eines Teilchens mit der Masse m im Potential $V(x)$ in einer Dimension ist:

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

Der Hamilton-Operator eines Elektrons im Potential eines Kerns mit der Ladung 1 und der reduzierten Masse μ ist (H-Atom):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Anleitung zur Konstruktion quantenmechanischer Operatoren:

1. Klassischen Ausdruck aufschreiben

2. Die Ortskoordinaten durch den Ortsoperator ersetzen ($x \mapsto \hat{x}$), die Impulskoordinaten durch den Impulsoperator ersetzen. ($p_x \mapsto \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$)

3.1 Integrale über Operatoren

- Der Mittelwert aus einer großen Anzahl an Messungen ist der Erwartungswert der Observablen. Der Erwartungswert eines Operators $\hat{O}$ ist:

- 1-Dimensional

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x) \hat{O} \psi(x)$$

- 3-Dimensional

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \psi^*(x, y, z) \hat{O} \psi(x, y, z)$$

- Häufig findet man auch

$$\langle \hat{O} \rangle = \int d\tau \psi^* \hat{O} \psi$$

- Ein wichtiges Integral dieser Art ist der Überlapp zwischen zwei Funktionen. Der Operator ist 1.

$$S = \int d\tau f^* g$$

- Ist der Überlapp 0, dann sind die Funktionen orthogonal.

- Ein Beispiel ist die Normierung einer Funktion zwischen $-L$ und L :

$$f(x) = \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right)$$

- Die Stammfunktion von $\cos^2(ax)$ ist:

$$F(x) = \frac{1}{2a} (ax + \sin(ax) \cos(ax))$$

$$S = \int_{-L}^L dx \left[\cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right) \right]^* \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right) = \int_{-L}^L dx \cos^2\left(\frac{\pi}{2L}x\right)$$

- Die zweite Gleichheit gilt, weil x reell ist.
- $\cos(\pi/2) = 0$, $\cos(-\pi/2) = 0$

$$\begin{aligned} S &= \left[\frac{2L}{2\pi} \left(\frac{\pi}{2L}x + \sin\left(\frac{\pi}{2L}x\right) \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right) \right) \right]_{-L}^L \\ &= \left(\frac{1}{2}L + 0 \right) - \left(-\frac{1}{2}L + 0 \right) = L \end{aligned}$$

- Die Normierungsbedingung für eine Funktion einer Variablen zwischen $-L$ und L ist:

$$\int_{-L}^{+L} dx \tilde{f}^*(x) \tilde{f}(x) = 1$$

- Eine unnormierte quadratintegrale Funktion kann man mit einer geeigneten Konstante N multiplizieren, damit die Normierungsbedingung gilt:

$$\int_{-L}^{+L} dx N f^*(x) N f(x) = N^2 S = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{S}}$$

- Das Vorzeichen der Wellenfunktion ist physikalisch nicht relevant. Daher wählen wir N positiv.
- Die normierte Funktion lautet somit:

$$\tilde{f}(x) = \frac{1}{\sqrt{S}} f(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right)$$

- Basierend auf den vorherigen Überlegungen können wir jetzt die Orthonormalitätsbedingungen für einen Satz von Funktionen $\{f_n(x)\}$ angeben:

$$\int_a^b dx f_i^*(x) f_j(x) = \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} := \text{Kronecker delta} \begin{cases} 1 \text{ für } i = j \\ 0 \text{ für } i \neq j \end{cases}$$

- Dies drückt mathematisch aus, dass der Überlapp der Funktionen $f_i(x)$ und $f_j(x)$ verschwindet, wenn i und j verschieden sind und dass die Funktionen normiert sind ($i = j$).

3.2 Postulate der Quantenmechanik

- Die Quantenmechanik basiert auf ein paar wenigen Postulaten, die sehr weitgehende Vorhersagen erlauben
- Im Rahmen der Quantenmechanik lassen sich das Doppelspaltexperiment, der Compton-Effekt, die Planckverteilung und die diskreten Linien in Atomspektren erklären

3.2.1 Postulat 1

Der Zustand eines Systems wird vollständig durch eine Funktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, t)$ beschrieben.

$\mathbf{r}_i$:= Raumkoordinaten des i-ten Teilchens, x_i, y_i, z_i (Der Spin fehlt noch)

t := Zeit

- Die Funktion ψ heißt Wellenfunktion und spielt in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle
- Wenn man keine zeitabhängigen Phänomene untersucht, dann reicht $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$
- Ein Zustand wird durch einen Satz an Quantenzahlen charakterisiert.

$$\psi_{a,b,c,\dots}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$$

3.2.2 Postulat 2

Zu jeder Observablen ($a, b, c, \dots$) gehört ein linearer hermitescher Operator $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$

3.2.3 Postulat 3

Wenn ein System durch die Wellenfunktion ψ beschrieben wird, dann ist der mittlere Messwert der Observablen a nach einer großen Zahl an Messungen der Erwartungswert des zu a gehörenden Operators.

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

- Für normierte Wellenfunktionen vereinfacht sich der Erwartungswert zu:

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

- Wenn ψ_i eine Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$ ist, dann gilt:

$$\hat{A} \psi_i = a_i \psi_i$$

- Damit ergibt sich für den Erwartungswert (normierte WF):

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

- Nun nehmen wir an, dass die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators ist, aber keine Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$. Um dennoch eine Aussage über den Erwartungswert zu machen, entwickeln wir die Wellenfunktion nach den Eigenfunktionen des Operators $\hat{A}$.

$$\hat{A} \phi_i = a_i \phi_i$$

- Wir nennen die i-te Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$ nun ϕ_i , damit wir die Eigenfunktionen von $\hat{H}$ und $\hat{A}$ unterscheiden können.

$$\psi_i = \sum_k c_{ki} \phi_k$$

- Setzen wir diesen Ansatz in den Erwartungswert ein, dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \int d\tau \psi_i^* \hat{A} \psi_i = \sum_k \sum_l c_{ki}^* c_{li} \int d\tau \phi_k^* \hat{A} \phi_l \\
 &= \sum_k \sum_l c_{ki}^* c_{li} a_l \int d\tau \phi_k^* \phi_l = \sum_k \sum_l c_{ki}^* c_{li} a_l \delta_{kl} \\
 &= \sum_k c_{ki}^* c_{ki} a_k = \sum_k |c_{ki}|^2 a_k
 \end{aligned}$$

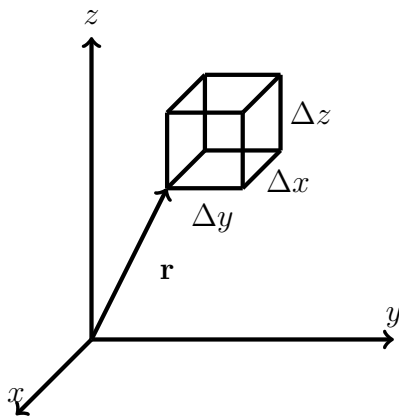
Wenn ψ_i eine Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$ ist, dann erhält man bei der Bestimmung der Observablen (Messung) immer den entsprechenden Eigenwert a_i als Erwartungswert. Wenn ψ_i keine Eigenfunktion des Operators ist, dann wird bei der Messung einer der Eigenwerte des Operators $\hat{A}$ gemessen. Die Wahrscheinlichkeit den k -ten Eigenwert zu erhalten ist $|c_{ki}|^2$. c_{ki} ist der k -te Entwicklungskoeffizient in der Darstellung der Wellenfunktion in den Eigenfunktionen von $\hat{A}$.

- Bei einer Messung der zum Operator $\hat{A}$ gehörenden Observablen, erhält man immer einen Wert aus dem Eigenwertspektrum des Operators.
- Wird der Zustand des Systems durch eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ beschrieben, dann erhält man bei jeder Messung den Eigenwert dieser Eigenfunktion.
- Ist die Wellenfunktion keine Eigenfunktion des Operators, dann ergeben verschiedene Messungen des Systems unterschiedliche Messwerte. Bei einer großen Anzahl an Einzelmessungen erhält man den Erwartungswert

des Operators. (Die mit der Wahrscheinlichkeit gewichteten Eigenwerte)

3.2.4 Postulat 4

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in einem kleinen Volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ am Ort $\mathbf{r}$ gefunden wird ist ungefähr $|\psi(\mathbf{r})|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$. (Bornsche Interpretation der Wellenfunktion)



- Die $\Delta x \Delta y \Delta z$ sind klein aber haben eine endliche Größe.
- $|\psi|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte. Man erhält die Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Volumen V zu finden, wenn man die Wahrscheinlichkeitsdichte mit dem Volumenelement multipliziert und integriert.

$$\int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 dx dy dz$$

- Die Wellenfunktion selbst ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude. Sie hat keine direkte physikalische Bedeutung, man kann sie nicht direkt messen!
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist immer positiv und reell.

- Die Wahrscheinlichkeitsamplitude kann negativ und komplexwertig sein.
- Dies impliziert, dass die Wellenfunktion quadratintegrabel sein muss:

$$\int d\tau |\psi|^2 < \infty$$

- Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen irgendwo zu finden muss endlich sein.
- Wenn man das Teilchen im ganzen Raum sucht, dann muss man es 100%-tig finden.
- Für die Wellenfunktion bedeutet das, dass sie im unendlichen gegen Null gehen muss.

3.2.5 Postulat 5

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

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

- Die Schrödingergleichung kann man nicht herleiten, Sie ist ein Postulat.
- Man kann Plausibilitätsbetrachtungen machen und zu der Erkenntnis gelangen, dass die Gleichung so aussehen muss.

- Die zeitabhängige 1-Dimensionale Schrödingergleichung eines Teilchens in einem zeitunabhängigen Potential lautet:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t)$$

3.3 Die stationäre Schrödingergleichung

- Wenn das Potential V zeitunabhängig ist, dann ist es möglich die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion durch eine Funktion $\phi(t)$ zu beschreiben:
- Hierzu machen wir einen Separationsansatz:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$$

- Wenn wir diesen Ansatz in die zeitabhängige 1-Dimensionale Schrödingergleichung eines Teilchens in einem zeitunabhängigen Potential einsetzen ergibt sich:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\phi(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar\psi(x)\frac{d\phi(t)}{dt}$$

- Jetzt dividieren wir durch $\psi(x)\phi(t)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt}$$

- Auf der linken Seite stehen Funktionen die nur von x abhängen.
- Auf der rechten Seite stehen Funktionen, die nur von t abhängen.

- Wenn x und t unabhängige Variablen sind, dann müssen beide Seiten konstant sein.
- Die Einheit der Konstanten ist die einer Energie (Die potentielle Energie ist $V(x)$).
- Separation in zwei Gleichungen liefert zwei unabhängige Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E \\
 \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \\
 i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = E & \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{E}{i\hbar} \phi(t)
 \end{aligned}$$

- In der letzten Gleichung ist die Ableitung der Funktion gleich der Funktion multipliziert mit einer Konstanten.
- Daher ist es naheliegend $\phi(t)$ als Exponentialfunktionen anzusetzen:

$$\begin{aligned}
 \phi(t) &= e^{\alpha t} \\
 \frac{de^{\alpha t}}{dt} &= \alpha e^{\alpha t} = \frac{E}{i\hbar} e^{\alpha t}
 \end{aligned}$$

- Jetzt dividiert man durch $e^{\alpha t}$ und erhält:

$$\alpha = \frac{E}{i\hbar} = \frac{E(-1)i^2}{i\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}$$

- Hier wurde mit eins multipliziert:

$$1 = (-1)(-1) = (-1)i^2$$

- Die zeitabhängige Wellenfunktion des Systems lautet also:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Wellenfunktion ist jedoch nicht zeitabhängig:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \left(\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)^* \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \\ &= \psi^*(x)\psi(x)e^{\frac{iEt}{\hbar}}e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \psi^*(x)\psi(x) \end{aligned}$$

- Da (viele) für die Chemie wichtigen Potentiale V zeitunabhängig sind, reicht es aus wenn wir die in diesen Fällen die zeitunabhängige Schrödingergleichung lösen.

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

- Zustände, deren Wahrscheinlichkeitsdichte zeitlich unverändert bleibt, nennt man stationäre Zustände.

3.4 Hermitesche Operatoren

- Hermitesche Operatoren haben die Eigenschaft, dass die Eigenwerte reell sind.
- Dies muss auch für observable Größen erfüllt sein, da in der Quantenmechanik zu jeder observablen Größe ein Operator gehört.
- Jede einzelne Messung eines Systems liefert einen der Eigenwerte des Operators:

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

- Wenn ein Operator also einen Messwert (reelle Zahl) repräsentieren soll, dann muss er reelle Eigenwerte besitzen.
- Hermitesche Operatoren erfüllen folgende Bedingung:

$$\int d\tau \psi_m^* \hat{O} \psi_n = \left(\int d\tau \psi_n^* \hat{O} \psi_m \right)^*$$

- Alternativ kann man die Hermitizität auch folgendermaßen definieren:

$$\int d\tau \psi_m^* \hat{O} \psi_n = \int d\tau \left(\hat{O} \psi_m \right)^* \psi_n$$

- Man kann sich die zweite Definition auch als turn-over-Regel merken.
- Beispiele:

1. Ortsoperator x :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* x \psi_n dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n x \psi_m^* dx = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x^* \psi_m dx \right]^* \\ &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_m dx \right]^* \end{aligned}$$

2. Impulsoperator $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$:
partielle Integration:

$$\int f'(x) g(x) dx = f(x) g(x) - \int f(x) g'(x)$$

3. $f(x)$ ist dann ψ_n und $g(x)$ ist ψ_m^*

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n dx &= \frac{\hbar}{i} \left([\psi_m^* \psi_n]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \frac{\partial}{\partial x} \psi_m^* dx \right) \\ &= \left(-\frac{\hbar}{-i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^* \psi_m dx \right)^* = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_m dx \right)^* \end{aligned}$$

Der Term $\psi_m^* \psi_n$ verschwindet, da beide Funktionen im unendlichen verschwinden müssen (quadratintegrale Funktionen).

3.5 Diracsche Bra-c-Ket Notation

- Die in der Quantenmechanik auftretenden Integrale werden in der Dirac-Notation folgendermaßen geschrieben:

$$\int \psi_m^* \hat{O} \psi_n d\tau = \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle = \langle m | \hat{O} | n \rangle$$

- Somit ist die Integration und die komplexe Konjugation im "Bra-Ket" enthalten.
- Das Symbol $\langle \psi_m |$ heißt Bra und enthält die komplexe Konjugation.
- Das Symbol $|\psi_n\rangle$ heißt Ket.
- Wenn ein Bra und ein Ket zusammen stehen $\langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle$ dann bedeutet dies, dass über die Variablen in ψ integriert wird.
- Falls der Operator die 1 ist, dann läßt man den Operator weg:

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

- In dieser Schreibweise lauten die Orthonormalitätsbedingungen:

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

- Für den Überlapp zweier Funktionen gilt:

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

- Dies kann man leicht durch Einsetzen der Definition des Überlappintegrals überprüfen.

3.6 Eigenschaften hermitescher Operatoren

- Die Definition der Hermitizität lautet in Dirac-Schreibweise:

$$\langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle^*$$

- Oder in abgekürzter Schreibweise:

$$\langle m | \hat{O} | n \rangle = \langle n | \hat{O} | m \rangle^*$$

- *Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell.*
- Sei $\hat{O}$ ein hermitescher Operator mit den Eigenwerten λ_ω :

$$\hat{O} | \psi_\omega \rangle = \lambda_\omega | \psi_\omega \rangle$$

- Wenn man sich klar macht, dass λ_ω ein Eigenwert ist und $| \psi_\omega \rangle$ die entsprechende Eigenfunktion und nur die Indizes eine Rolle spielen, dann kann man die Eigenwertgleichung auch etwas abstrakter aufschreiben (in der Literatur auch häufig verwendet):

$$\hat{O} | \omega \rangle = \omega | \omega \rangle$$

- Nun multipliziert man von links mit $\langle\omega|$

$$\langle\omega|\hat{O}|\omega\rangle = \omega\langle\omega|\omega\rangle = \omega$$

- Wenn wir die Gleichung komplex konjugieren, dann erhalten wir:

$$\langle\omega|\hat{O}|\omega\rangle^* = \omega^*$$

- Wenn wir die Hermitizität des Operators benutzen, dann ergibt das:

$$\omega = \langle\omega|\hat{O}|\omega\rangle = \langle\omega|\hat{O}|\omega\rangle^* = \omega^*$$

- Wegen $\omega = \omega^*$ sind die Eigenwerte reell.
- *Die Eigenfunktionen (Eigenvektoren) hermitescher Operatoren sind orthogonal.*
- Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass die Eigenwerte nicht entartet sind (die Eigenwerte sind alle unterschiedlich).
- Nun seien $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ Eigenfunktionen des Operators $\hat{O}$ mit den Eigenwerten α und β .
- Mathematisch heißt das:

$$\alpha \neq \beta$$

$$\hat{O}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{12}$$

$$\hat{O}|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle \tag{13}$$

- Wir wollen zeigen, dass dann $\langle\beta|\alpha\rangle = 0$.

- Nun Multiplizieren wir Gl. 12 mit $\langle \beta |$ und Gl. 13 mit $\langle \alpha |$:

$$\langle \beta | \hat{O} | \alpha \rangle = \langle \beta | \alpha | \alpha \rangle = \alpha \langle \beta | \alpha \rangle$$

$$\langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta | \beta \rangle = \beta \langle \alpha | \beta \rangle$$

- Nun subtrahieren die komplex konjugierte zweite Gleichung von der ersten:

$$\langle \beta | \hat{O} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle^* = \alpha \langle \beta | \alpha \rangle - \beta^* \langle \alpha | \beta \rangle^*$$

- Wegen der Hermitizität von $\hat{O}$ ist $\beta^* = \beta$ und

$$\langle \beta | \hat{O} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle^*$$

- Somit ist die linke Seite der Gleichung Null.
- Auf der rechten Seite ist $\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle^*$ und wir können ausklammern:

$$\langle \beta | \alpha \rangle (\alpha - \beta) = 0$$

- Wenn die Eigenwerte verschieden sind, (nach Voraussetzung) dann muss der Überlapp der Eigenfunktionen Null sein:

$$\langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

- Genau das wollten wir zeigen.
- Der Beweis kann leicht auf entartete Eigenfunktionen erweitert werden.

3.6.1 Verträgliche Observable

- Wenn wir einen Zustand nach den Eigenwerten verschiedener Operatoren klassifizieren:

$$|a, b, \dots\rangle$$

- Hier sind $a, b, \dots$ die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \dots$
- Das heißt also

$$\hat{A}|a, b, \dots\rangle = a|a, b, \dots\rangle$$

$$\hat{B}|a, b, \dots\rangle = b|a, b, \dots\rangle$$

$$\hat{A}\hat{B}|a, b, \dots\rangle = ab|a, b, \dots\rangle$$

- Nun kann man sich fragen, ob man einen Zustand nach beliebigen Operatoren klassifizieren kann
- Die Antwort ist NEIN!
- Dies geht nur wenn die Operatoren vertauschen. Mathematisch heißt dass:

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

Wenn zwei Observablen gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können, dann müssen die entsprechenden Operatoren kommutieren.

- Sei ψ Eigenfunktion von $\hat{A}$ und $\hat{B}$.

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

$$\hat{B}|\psi\rangle = b|\psi\rangle$$

- Wenn wir nun beide Operatoren auf Ψ anwenden, dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle &= \hat{A}b|\psi\rangle = b\hat{A}|\psi\rangle = ba|\psi\rangle = ab|\psi\rangle \\ &= a\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}a|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle\end{aligned}$$

- Wenn diese Bedingung für alle Eigenfunktionen der beiden Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gilt, dann muss der Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}]$ verschwinden.
- Nun kann man sich auch fragen, ob diese Bedingung auch anders herum gilt. Ist ψ Eigenfunktion von $\hat{B}$, wenn $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ und $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$?

$$\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}a|\psi\rangle$$

- Wenn $\hat{A}$ und $\hat{B}$ kommutieren, dann ist

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}a|\psi\rangle = a\hat{B}|\psi\rangle$$

- Also ist $\hat{B}|\psi\rangle$ Eigenfunktion von $\hat{A}$
- Daher ist $\hat{B}|\psi\rangle$ proportional zu ψ . Wenn wir die Proportionalitätskonstante mit b bezeichnen, dann ergibt sich

$$\hat{B}|\psi\rangle = b|\psi\rangle$$

- $\hat{B}|\psi\rangle$ kann keine beliebige Funktion sein, da $\hat{B}|\psi\rangle$ Eigenfunktion von $\hat{A}$ sein muss. Man kann sich plausibel machen, dass die Proportionalität gilt, wenn man 2 Fälle unterscheidet:

1. $\hat{B}|\psi\rangle$ eine andere Eigenfunktion von $\hat{A}$. Dann ist der Eigenwert aber nicht a (keine Entartung).

2. $\hat{B}|\psi\rangle$ ist die gleiche Eigenfunktion von $\hat{A}$.
- Wenn wir wissen wollen, ob wir zwei Observable beliebig genau messen können – also ob $\hat{A}$ und $\hat{B}$ verträglich sind, dann müssen wir also nur den Kommutator der entsprechenden quantenmechanischen Operatoren berechnen.
 - Wenn zwei Observable komplementär sind – nicht verträglich, dann kann man sie nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen. Der Kommutator der entsprechenden quantenmechanischen Operatoren ist von Null verschieden.

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

3.6.2 Die Unschärferelation

- Wenn wir zwei Observable nicht gleichzeitig beliebig genau messen können, dann kann man sich immer noch fragen ob es eine Grenze in der Genauigkeit gibt.
- Ein berühmtes Beispiel ist die Orts- und Impulsunschärfe:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

- Die Unschärferelation wurde von W. Heisenberg 1927 vorgeschlagen.
- Im Folgenden wollen wir eine formale Herleitung dieser Beziehung durchführen:
- Sei der Kommutator zweier Operatoren

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

- Wenn die beiden Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{p}_x$ sind, dann hatten wir für den Kommutator $i\hbar$ erhalten.
- Wenn wir nun eine Wellenfunktion ψ haben, die nicht notwendigerweise eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ oder $\hat{B}$ ist, dann ist der mittlere Messwert jeweils der Erwartungswert von $\hat{A}$ bzw. $\hat{B}$.

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

$$\langle \hat{B} \rangle = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle$$

- Der Operator für die Streuung der Messwerte um den Erwartungswert ist:

$$\delta \hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$$

$$\delta \hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$$

- Der Kommutator von $[\delta \hat{A}, \delta \hat{B}]$ ist:

$$\begin{aligned} [\delta \hat{A}, \delta \hat{B}] &= \delta \hat{A} \delta \hat{B} - \delta \hat{B} \delta \hat{A} \\ &= (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) - (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \\ &= \hat{A} \hat{B} - \hat{A} \langle \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \hat{B} + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \\ &\quad - (\hat{B} \hat{A} - \hat{B} \langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{B} \rangle \hat{A} + \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{A} \rangle) \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C} \end{aligned}$$

- Die Erwartungswerte $\langle \hat{O} \rangle$ sind einfache Zahlen und kommutieren daher mit den Operatoren.

- Nun wollen wir folgendes Integral – es ist im Wesentlichen ein Erwartungswert – untersuchen:

$$\begin{aligned}
 I &= \int d\tau |(\alpha\delta A - i\delta B)\psi|^2 \\
 &= \int d\tau \left[(\alpha\delta\hat{A} - i\delta\hat{B})\psi \right]^* \left[(\alpha\delta\hat{A} - i\delta\hat{B})\psi \right] \\
 &= \int d\tau \left[(\alpha\delta\hat{A} - i\delta\hat{B})\psi \right]^* \psi'
 \end{aligned}$$

- ψ' ist im Moment eine praktische Abkürzung.
- α ist hier eine reelle Zahl.
- Dieser Ausdruck ist immer positiv, da das Betragsquadrat immer positiv ist.
- Die Operatoren $\delta\hat{A}$ und $\delta\hat{B}$ sind hermitesch, weil $\hat{A}$ und $\hat{B}$ hermitesch sind.
- Wir erinnern uns an die turn-over-Regel für hermitesche Operatoren:

$$\int d\tau \psi_m^* \hat{O} \psi_n = \int d\tau (\hat{O} \psi_m)^* \psi_n$$

$$\begin{aligned}
 \int d\tau \left[(\alpha\delta\hat{A} - i\delta\hat{B})\psi \right]^* \psi' &= \int d\tau (\alpha\delta\hat{A}\psi)^* \psi' - \int d\tau (i\delta\hat{B}\psi)^* \psi' \\
 &= \alpha \int d\tau \psi^* \delta\hat{A}\psi' + i \int d\tau \psi^* \delta\hat{B}\psi' \\
 &= \int d\tau \psi^* (\alpha\delta\hat{A} + i\delta\hat{B}) \psi'
 \end{aligned}$$

- Nun schreiben wir ψ' wieder aus und man erkennt, dass I ein Erwartungswert ist:

$$\begin{aligned} I &= \int d\tau \psi^* \left(\alpha \delta \hat{A} + i \delta \hat{B} \right) \left(\alpha \delta \hat{A} - i \delta \hat{B} \right) \psi \\ &= \left\langle \left(\alpha \delta \hat{A} + i \delta \hat{B} \right) \left(\alpha \delta \hat{A} - i \delta \hat{B} \right) \right\rangle \end{aligned}$$

- Nun multipliziert man die Operatoren aus und splittet den Erwartungswert in getrennte Terme auf:

$$\begin{aligned} I &= \alpha^2 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle + \langle (\delta \hat{B})^2 \rangle - i\alpha \underbrace{\langle \delta \hat{A} \delta \hat{B} - \delta \hat{B} \delta \hat{A} \rangle}_{=[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}} \\ &= \alpha^2 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle - \alpha \langle i \hat{C} \rangle + \langle (\delta \hat{B})^2 \rangle \end{aligned}$$

- Dies ist eine quadratische Gleichung in α . Der Betrag von I wird minimal, wenn wir nach α ableiten und die Ableitung Null setzen. Dies ist ein Minimum, da $\langle (\delta \hat{A})^2 \rangle$ positiv ist.

$$\frac{dI}{d\alpha} = 2\alpha \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle - \langle i \hat{C} \rangle = 0$$

$$\Leftrightarrow \alpha = \frac{\langle i \hat{C} \rangle}{2 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle}$$

- Nun setzen wir den errechneten Wert für α in I ein:

$$\begin{aligned} I &= \frac{\langle i \hat{C} \rangle^2}{4 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle^2} \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle - \frac{\langle i \hat{C} \rangle}{2 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle} \langle i \hat{C} \rangle + \langle (\delta \hat{B})^2 \rangle \\ &= \frac{\langle i \hat{C} \rangle^2}{4 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle} - \frac{2 \langle i \hat{C} \rangle^2}{4 \langle (\delta \hat{A})^2 \rangle} + \langle (\delta \hat{B})^2 \rangle \end{aligned}$$

- I ist in jedem Fall positiv.

$$I = -\frac{\langle i\hat{C} \rangle^2}{4\langle (\delta\hat{A})^2 \rangle} + \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle \geq \frac{\langle i\hat{C} \rangle^2}{4} \quad (14)$$

- Wenn man die Definition von $\delta\hat{A}$ in den Erwartungswert einsetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - 2\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \end{aligned}$$

- Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung $\Delta\hat{A}$ ist definiert als:

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

- Wenn wir dies in Gl. 14 einsetzen, dann ergibt sich:

$$(\Delta\hat{A})^2 (\Delta\hat{B})^2 \geq \frac{\langle i\hat{C} \rangle^2}{4}$$

- Häufig wird die Unschärferelation auch folgendermaßen angegeben:

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2}|\langle i\hat{C} \rangle| = \frac{1}{2}|\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$$

- Wenn wir zum Beispiel die Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{p}_x$ nehmen, dann ist der Kommutator:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

$$(\Delta\hat{x})^2 (\Delta\hat{p}_x)^2 \geq \frac{(i^2\hbar)^2}{4} = \frac{\hbar^2}{4}$$

3.7 Zeitentwicklung

- Der Kommutator ist auch nützlich, um Aussagen über die Zeitentwicklung eines Erwartungswertes zu machen.
- Wenn ein Operator ohne intrinsische Zeitabhängigkeit $\hat{\Omega}$ mit dem Hamilton-Operator kommutiert, dann ändert sich der Erwartungswert des Operators nicht mit der Zeit.

$$\frac{d\langle\hat{\Omega}\rangle}{dt} = 0 \quad \text{wenn} \quad \frac{\partial\hat{\Omega}}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{H}, \hat{\Omega}] = 0$$

- Herleitung:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi$$

$$\frac{d\langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle}{dt} = \left\langle\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)|\hat{\Omega}|\Psi\right\rangle + \langle\Psi|\hat{\Omega}|\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)\rangle$$

- Die Zeitableitung kann man nun ersetzen:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle}{dt} &= \left\langle\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\right\rangle + \langle\Psi|\hat{\Omega}|\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{H}\hat{\Omega}|\Psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{\Omega}\hat{H}|\Psi\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar}\left(\langle\Psi|\hat{H}\hat{\Omega}|\Psi\rangle - \langle\Psi|\hat{\Omega}\hat{H}|\Psi\rangle\right) \\ &= \frac{i}{\hbar}\langle\Psi|[\hat{H}, \hat{\Omega}]|\Psi\rangle \end{aligned} \tag{15}$$

- Eine nützliche Rechenregel für Kommutatoren ist:

$$\begin{aligned} [(A+B), C] &= (A+B)C - C(A+B) \\ &= AC + BC - CA - CB = [A, C] + [B, C] \end{aligned}$$

- Ein wichtiges Beispiel ist der Kommutator von $\hat{p}_x$ und $\hat{H}$ (für ein Teilchen in einer Dimension):

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

- Wir können den Kommutator von $[\hat{H}, \hat{p}_x]$ als Summe der Kommutatoren $[\hat{T}, \hat{p}_x]$ und $[\hat{V}, \hat{p}_x]$ berechnen:

$$\begin{aligned} [\hat{T}, \hat{p}_x]f(x) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right] f(x) \\ &= -\frac{\hbar^3}{2im} \left(\frac{d^2}{dx^2} \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \frac{d^2}{dx^2} \right) f(x) = 0 \\ [\hat{V}, \hat{p}_x]f(x) &= \frac{\hbar}{i} \left(V(x) \frac{d}{dx} f(x) - \frac{d}{dx} [V(x)f(x)] \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\underbrace{V(x) \frac{d}{dx} f(x) - V(x) \frac{d}{dx} f(x)}_{=0} - f(x) \frac{d}{dx} V(x) \right) \\ &= -\frac{\hbar}{i} f(x) \frac{d}{dx} V(x) \\ [\hat{H}, \hat{p}_x] &= -\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} V(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}_x] = -\frac{d}{dx} V(x) \end{aligned}$$

- Wenn wir diesen Ausdruck nun für die zeitliche Entwicklung von $\hat{p}_x$ einsetzen, dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \Psi | \hat{p}_x | \Psi \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{p}_x] | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{d}{dx} V(x) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | F(x) | \Psi \rangle \end{aligned}$$

- Aus der Physik wissen Sie: $F(x) = -dV(x)/dx$
- F ist hier die Kraft.

- Ein weiterer wichtiger Kommutator ist $[\hat{H}, \hat{x}]$:

$$[\hat{V}, \hat{x}] = V(x)x - xV(x) = 0$$

$$\begin{aligned} [\hat{T}, \hat{x}]f(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} [xf(x)] - x \frac{d^2}{dx^2} f(x) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} \left[f(x) + x \frac{df(x)}{dx} \right] - x \frac{d^2}{dx^2} f(x) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{df(x)}{dx} + \frac{df(x)}{dx} + \underbrace{x \frac{d^2 f(x)}{dx^2} - x \frac{d^2}{dx^2} f(x)}_{=0} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \frac{df(x)}{dx} \end{aligned}$$

- Nun setzt man den Kommutator in Gl. 15 ein:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \Psi | \hat{x} | \Psi \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | -\frac{\hbar^2}{m} \frac{d}{dx} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{m} \langle \Psi | -i\hbar \frac{d}{dx} | \Psi \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{p}_x | \Psi \rangle}{m} \end{aligned}$$

- Wir erinnern uns an die abgekürzte Schreibweise des Erwartungswertes:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \hat{O} \rangle$$

- Zusammenfassung: Wir haben nun folgende Relationen gezeigt:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{p}_x \rangle}{dt} &= \langle F(x) \rangle \\ \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} &= \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m} \end{aligned}$$

- Diese Gleichungen werden Ehrenfest-Gleichungen oder auch Ehrenfest-Theorem genannt.
- Wenn man diese Gleichungen kombiniert, dann erhält man:

$$m \frac{d}{dt} \left(\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = \langle F(x) \rangle$$

$$m \frac{d^2 \langle \hat{x} \rangle}{dt^2} = \langle F(x) \rangle$$

- Wir erinnern uns an die klassische Physik:

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{p}{m}$$

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

- Man kann sagen, die klassische Physik beschäftigt sich mit den Mittelwerten – den Erwartungswerten. Die Quantenmechanik beschreibt die darunterliegenden Details.

3.8 Matrizen in der Quantenmechanik

3.8.1 Matrixelemente

- In der Quantenmechanik werden Operatoren häufig durch Matrizen und Wellenfunktionen durch Vektoren dargestellt.
- Wir haben nun schon häufiger Ausdrücke der Form $\langle n | \hat{\Omega} | m \rangle$ gesehen
- Diese Ausdrücke werden häufig auch als Matrixelement bezeichnet

$$\langle n | \hat{\Omega} | m \rangle = \Omega_{nm}$$

- Häufig treten auch solche Ausdrücke auf:

$$\sum_s \langle m | \hat{A} | s \rangle \langle s | \hat{B} | n \rangle = \sum_s A_{ms} B_{sn} = (AB)_{mn} = \langle m | \hat{A} \hat{B} | n \rangle$$

- Wenn man das rechte und das linke Ende der Gleichung vergleicht, dann sieht man:

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = Id$$

- Das ist die Vollständigkeitsrelation.
- Das ist wie die Basis zu einem Vektorraum. Mit den Basisvektoren kann man jeden Vektor in diesem Raum als Linearkombination der Basisvektoren schreiben:

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |s_i\rangle$$

- Eine Komponente des Vektors kann man mit der entsprechenden Projektion (Multiplikation von links mit $\langle s_j |$) finden.
- Wenn man eine orthonormierte Basis verwendet, dann ergibt die Multiplikation von links mit $\langle s_j |$:

$$\langle s_j | \Psi \rangle = \sum_i c_i \langle s_j | s_i \rangle = c_j$$

- Wenn man die Koeffizienten in die Entwicklung nach der Basis einsetzt, dann ergibt sich:

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle s_i | \Psi \rangle |s_i\rangle = \sum_i |s_i\rangle \langle s_i | \Psi \rangle$$

3.8.2 Die Diagonalisierung des Hamilton-Operators

- Wir können den eben beschriebenen Formalismus auch zur Lösung der Schrödinger-Gleichung verwenden:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

- Dazu setzt man für Ψ die Entwicklung nach einem vollständigen Funktionen-System ein:

$$\sum_n c_n \hat{H}|n\rangle = E \sum_n c_n |n\rangle$$

- Nun multipliziert man von links mit einen beliebigen bra $\langle m|$:

$$\sum_n c_n \langle m|\hat{H}|n\rangle = E \sum_n c_n \langle m|n\rangle$$

- In Matrixform lautet die Gleichung:

$$\sum_n c_n H_{mn} = E \sum_n c_n S_{mn}$$

- Wenn man orthonormierte Zustände verwendet (Eine Orthonormalbasis kann man sich z.B. mit dem Gram-Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahren erzeugen), dann erhält man:

$$S_{mn} = \langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

$$\sum_n H_{mn} c_n = E c_m$$

- Wenn die Hamilton-Matrix diagonal ist, dann kann man die Energie direkt an der Hamilton-Matrix ablesen:

$$H_{mm}c_m = Ec_m$$

- Zusammenfassung: Die Lösung der Schrödingergleichung ist äquivalent zur Diagonalisierung der Hamilton-Matrix.

4 Einfache quantenmechanische Probleme

4.1 Charakteristik akzeptabler Wellenfunktionen

- Nach der Bornschen Interpretation der Wellenfunktion ist $\psi^*\psi$ die Wahrscheinlichkeitsdichte.
- ψ muss daher quadratintegabel sein, sowie die Normierungsbedingung erfüllen

$$\int d\tau \psi^* \psi = 1$$

- Mit dieser Bedingung kann die WF nicht über einen endlichen Bereich unendlich werden.
- Die Wellenfunktion muss eindeutig sein. (Das enthält aber schon der mathematische Begriff der Funktion) Eigentlich muss nur $\psi^*\psi$ eindeutig sein, aber wenn ψ eindeutig ist, dann ist es auch das Betragsquadrat.
- Die Wellenfunktion muss stetig sein (Sie muss differenzierbar sein).

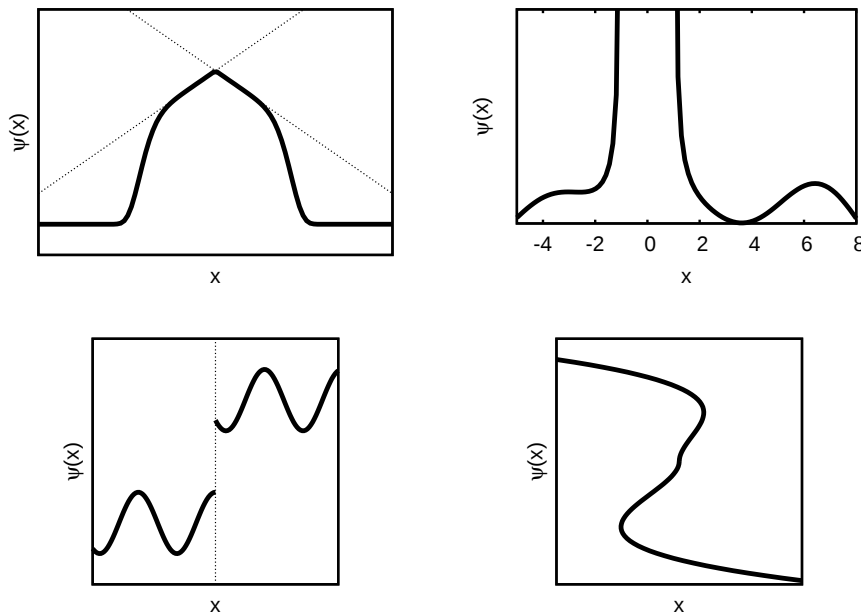


Figure 1: Nicht erlaubte Wellenfunktionen.

- Die Wellenfunktion muss stetige erste Ableitungen haben (die erste Ableitung muss differenzierbar sein, außer an Stellen, an denen das Potential Sprünge auf $\pm\infty$ hat).

4.2 Das freie Teilchen

- Das einfachste Beispiel eines quantenmechanischen Systems ist das freie Teilchen in einer Dimension.
- Die Energie eines frei beweglichen Teilchens ist in der klassischen Mechanik ein Teilchen, dass nur kinetische Energie besitzt.

$$E = T$$

- Dann nimmt man den klassischen Ausdruck für die Energie und ersetzt den Impuls mit dem Impulsoperator.

Der Hamilton-Operator lautet dann:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

- Die Schrödinger-Gleichung ist dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

- Auf der linken Seite steht die zweite Ableitung der Wellenfunktion, auf der rechten Seite steht die WF multipliziert mit einer Konstanten. Dies legt nahe, eine Exponentialfunktion als WF zu verwenden.
- Eine allgemeine Lösung der Gleichung ist:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

- Wir überzeugen uns durch Einsetzen, dass ψ ein Lösung ist:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) &= -k^2 \psi \\ \frac{d}{dx} (ikAe^{ikx} - ikBe^{-ikx}) &= -k^2 \psi \\ -k^2 Ae^{ikx} - k^2 Be^{-ikx} &= -k^2 \psi \end{aligned}$$

- Ja ψ ist Lösung.
- Eine alternative Form der allgemeinen Lösung wäre z.B.:

$$\psi = C \cos(kx) + D \sin(kx)$$

- Die Bewegung des freien Teilchens ist nicht eingeschränkt

- Die Energie des freien Teilchens kann jeden beliebigen Wert annehmen – Sie ist nicht gequantelt.
- Der Zusammenhang zwischen Impuls und Energie ist:

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

- Die Energie des freien Teilchens ist in Abhängigkeit von k :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \Rightarrow p = k \hbar$$

- An der zweiten allgemeinen Lösung sieht man sehr schön die Wellenlänge:

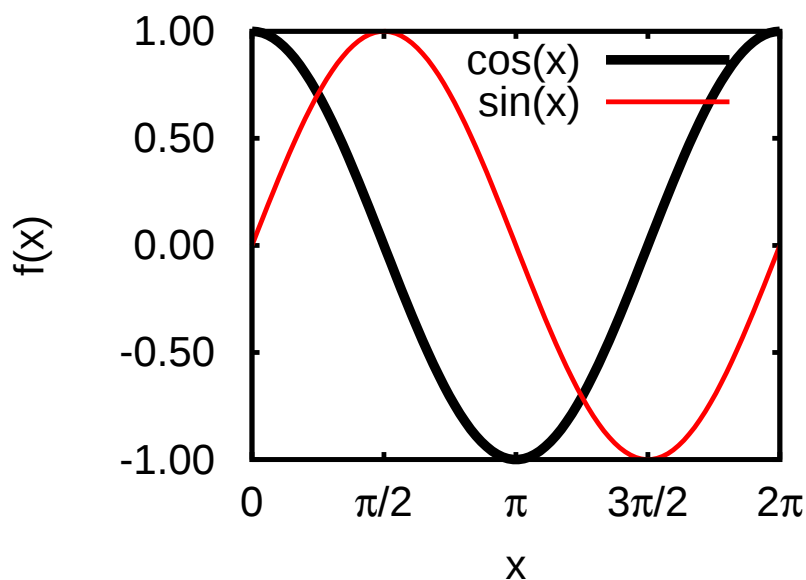


Figure 2: $\sin(x)$ und $\cos(x)$.

- Sinus und Kosinus sind beide 2π periodische Funktionen.

$$\cos(x') = \cos(x' + 2\pi)$$

$$\sin(x') = \sin(x' + 2\pi)$$

$$\begin{aligned} C \cos(kx) + D \sin(kx) &= C \cos(k(x + \lambda)) + D \sin(k(x + \lambda)) \\ &= C \cos(kx + k\lambda) + D \sin(kx + k\lambda) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow k\lambda = 2\pi$$

$$\Leftrightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

- Diesen Ausdruck setzt man nun in $p = k\hbar$ ein:

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

- Das ist die De Broglie Beziehung.

4.2.1 Die Bedeutung der Koeffizienten

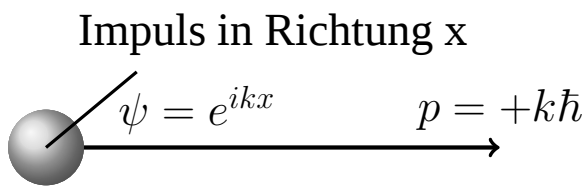
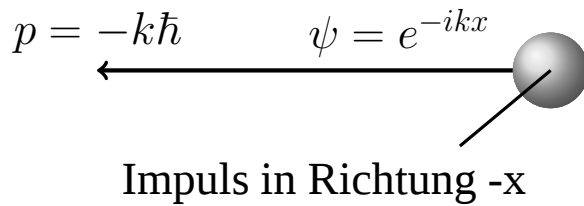
- Wenn wir $B = 0$ setzen und dann den Impulsoperator anwenden, dann ergibt sich:

$$\hat{p}Ae^{ikx} = -i\hbar \frac{d}{dx} Ae^{ikx} = -i^2 \hbar k Ae^{ikx} = k\hbar Ae^{ikx}$$

- Wenn wir $A = 0$ setzen und dann den Impulsoperator anwenden, dann ergibt sich:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} Be^{-ikx} = i^2 \hbar k Be^{-ikx} = -k\hbar Be^{-ikx}$$

- Der Impuls ist eine vektorielle Größe. Im gerade untersuchten Fall ist es so, dass die beiden Wellenfunktionen zu Impulsen gleichen Betrags gehören, aber die Richtung ist entgegengesetzt.



- Die analoge Untersuchung mit der Linearkombination aus Sinus und Kosinus und $D = 0$ ergibt:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} C \cos(kx) = i\hbar k C \sin(kx)$$

- Die Funktion ist keine Eigenfunktion des Impulsoperators.
- Man rechnet leicht nach, dass ψ in diesem Fall eine Linearkombination aus den beiden komplexen Exponentialfunktionen ist:

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{2} C (e^{ikx} + e^{-ikx}) \\ &= \frac{1}{2} C (\cos(kx) + i \sin(kx) + \cos(kx) - i \sin(kx)) \\ &= C \cos(kx) \end{aligned}$$

- Wenn wir mit dieser Wellenfunktion

$$C \cos(kx) = \frac{1}{2} C (e^{ikx} + e^{-ikx})$$

eine Messreihe durchführen, dann erhält man in der Hälfte der Fälle $k\hbar$ und in der anderen Hälfte $-k\hbar$.

- Der mittlere Messwert des Impulses ist der Erwartungswert der WF mit dem Impulsoperator:

$$\langle \psi | \hat{\Omega} | \psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 \omega_i$$

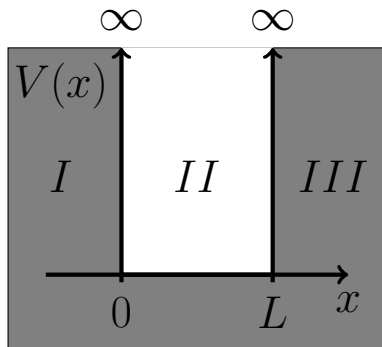
- Da die Wellenfunktion eine Linearkombination aus zwei Eigenfunktionen des Impulsoperators ist, erhalten wir entweder den einen oder den anderen Eigenwert.
- Aus der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der WF ergibt sich

$$\sum_i |c_i|^2 = 1$$

- Wenn beide Koeffizienten gleich sind, dann ist die Wahrscheinlichkeit 50:50. Die Koeffizienten sind in $\frac{1}{2}C (e^{ikx} + e^{-ikx})$ gleich.

4.3 Teilchen im Kasten

- Das einfachste quantenmechanische Modellsystem ist das Teilchen in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden



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

- Der Hamilton-Operator des Systems ist:

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

- Man kann den Operator nach den bereits gelernten Vorschriften konstruieren:
 1. Den klassischen Ausdruck aufschreiben
 2. Die Impulse mit dem Impulsoperator ersetzen
 3. Die Orte mit dem Ortsoperator ersetzen
- Der Ortsoperator in Ortsdarstellung ist "mal x", daher bleibt das Potential unverändert.
- Nun wollen wir die qualitativen Eigenschaften der WF untersuchen.
- Wenn das Potential unendlich ist, dann muss die WF verschwinden.

- Dies kann man leicht durch den Erwartungswert der Potentiellen Energie motivieren:

$$\langle \hat{V} \rangle = \int dx |\psi(x)|^2 V(x) dx$$

- Da das Potential über einen längeren Bereich unendlich ist, muss ψ in diesem Bereich verschwinden, da sonst der Energieerwartungswert unendlich ist
- Für die andere Seite gilt das gleiche wenn x gegen L geht.
- Innerhalb des Kastens hat man den Hamilton-Operator des freien Teilchens, da innerhalb des Kastens $V(x) = 0$ gilt.
- Somit kann man im Kasten die Wellenfunktion für das freie Teilchen verwenden

$$\psi_{II} = C \cos(kx) + D \sin(kx)$$

$$\psi_I = \psi_{III} = 0$$

- Die WF muss eine stetige Funktion sein, daher muss ψ_{II} gegen $\psi_I(0)$ konvergieren, wenn x gegen Null geht
- Daher muss die WF folgende Randbedingungen erfüllen:

$$\psi_{II}(0) = \psi_I = 0$$

$$\psi_{II}(L) = \psi_{III} = 0$$

- Aus der ersten Randbedingung ergibt sich:

$$C \cos(k \cdot 0) + D \sin(k \cdot 0) = 0 \Rightarrow C = 0$$

- Wegen der zweiten Randbedingung gilt:

$$D \sin(kL) = 0$$

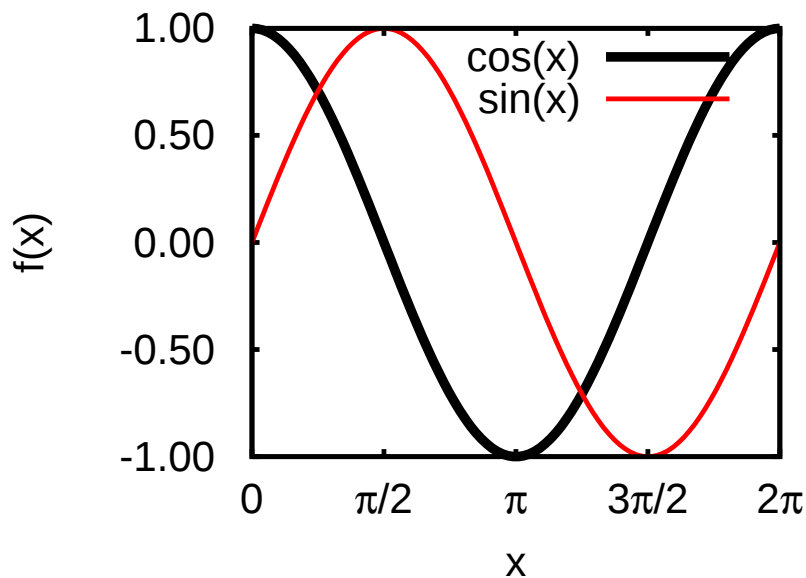


Figure 3: $\sin(x)$ und $\cos(x)$.

- Die Nullstellen des Sinus sind bei $\pi, 2\pi, \dots$ – bei $n\pi$ wobei n eine ganze Zahl ist.
- Die Lösung $D = 0$ ist nicht sinnvoll, da das Teilchen dann nach der Bornschen Interpretation nirgendwo ist. Das gleiche gilt auch für $n = 0$. Daher gilt:

$$kL = n\pi \quad \Rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- Die Wellenfunktion ist dann:

$$\psi_n(x) = D \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

- Die Energie erhält man durch Einsetzen in die Schrödinger-gleichung:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_n &= E_n\psi_n \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}D\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) &= E_nD\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{L^2}D\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) &= E_nD\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ \frac{\hbar^2n^2\pi^2}{L^2\pi^22^2 \cdot 2m} &= \frac{\hbar^2n^2}{8mL^2} = E_n \\ \text{mit } n &= 1, 2, 3, \dots\end{aligned}$$

- Die Energie ist quantisiert! – Es sind nicht alle beliebigen Energien zugelassen.
- Das ist ein wesentlicher Unterschied zur klassischen Mechanik. Ein Teilchen in einem Potentialtopf kann dort jede beliebige Energie annehmen (E_{kin}).
- Der niedrigste erlaubte Zustand ist E_1 und heißt Grundzustand.
- Die kinetische Energie des Grundzustandes ist nicht Null – das System besitzt eine Nullpunkts-Energie. Dies ist ein Gegensatz zur klassischen Mechanik, da es hier möglich ist, dass das System keine kinetische Energie besitzt.
- Der Zustand E_2 ist der zu E_1 benachbarte Zustand und heißt 1. angeregter Zustand. E_3 ist der 2. angeregte Zustand, etc.
- Damit wir mit ψ_n Wahrscheinlichkeiten ausrechnen können, müssen wir die WF noch normieren.

- Allgemein gilt:

$$\int d\tau \psi^* \psi = 1$$

- In einer Dimension hängt die WF nur von x ab, daher ist die Integration über $d\tau$ nur über dx

$$\int dx \psi^*(x) \psi(x) = 1$$

- Die Stammfunktion von $\sin^2(ax)$ ist:

$$F(x) = \frac{1}{2a} (ax - \sin(ax) \cos(ax)) + c$$

$$\begin{aligned} |D|^2 \int_0^L dx \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) &= \\ |D|^2 \frac{L}{2n\pi} \left[\frac{n\pi}{L}x - \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right]_0^L &= \\ = |D|^2 \frac{L}{2n\pi} (n\pi - 0) &= \frac{|D|^2 L}{2} \end{aligned}$$

- Mit der Normierungsbedingung gilt:

$$\frac{|D|^2 L}{2} = 1$$

- Bis jetzt kann die WF auch komplex sein! Da die Phasen der WF keine Rolle spielen, können wir D reell und positiv wählen:

$$D = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

- Die normierte WF ist dann:

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

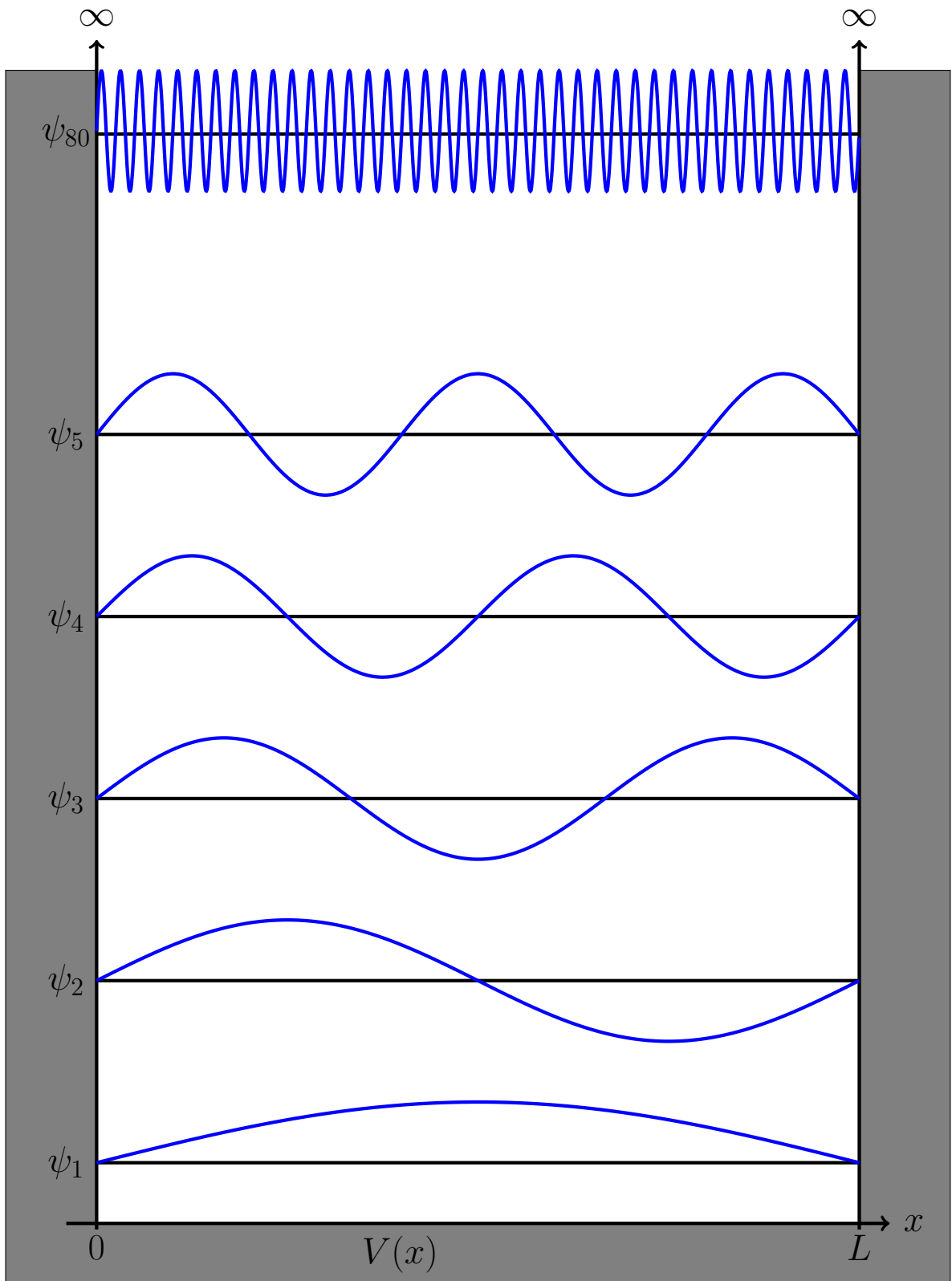
4.3.1 Zusammenhang WF und Wahrscheinlichkeit

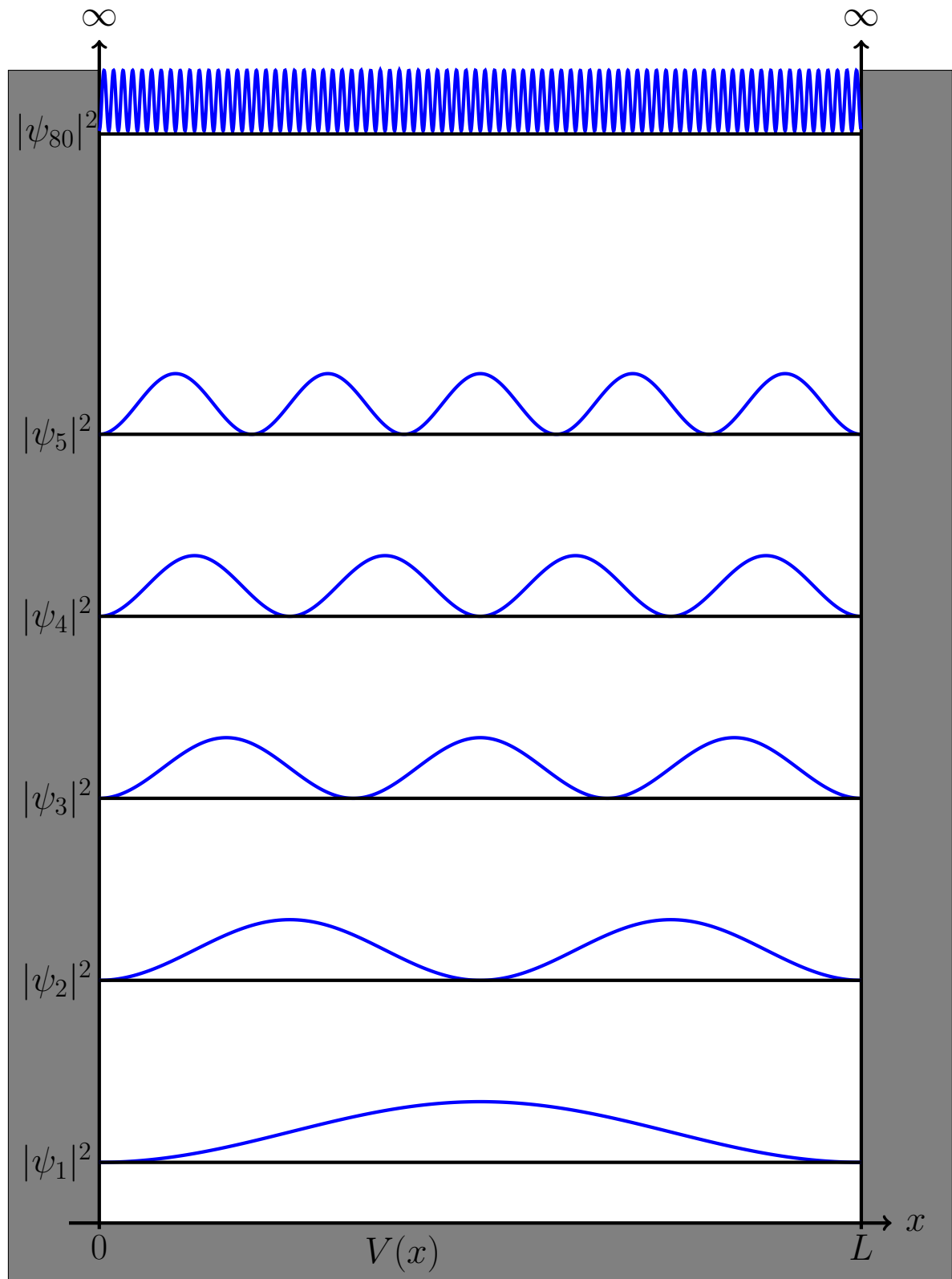
- Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zwischen a und b zu finden, kann über das folgende Integral berechnet werden:

$$P(a, b) = \int_a^b dx \psi^*(x) \psi(x)$$

- Wenn wir das Teilchen im ganzen Kasten suchen, dann ist die Wahrscheinlichkeit 1 – wir finden es also in jedem Fall. Das ist so, weil wir die WF entsprechend normiert haben.
- Beispiel: Wir wollen die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der sich ein Teilchen im Zustand ψ_2 zwischen $\frac{1}{4}L$ und $\frac{3}{4}L$ aufhält.

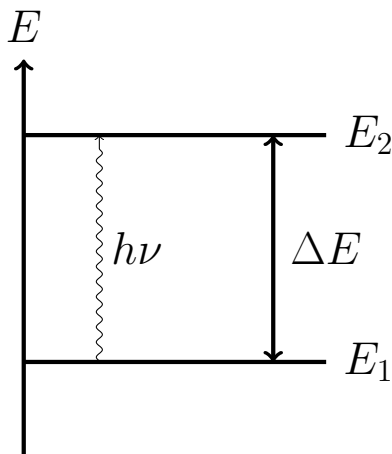
$$\begin{aligned} \int_{\frac{1}{4}L}^{\frac{3}{4}L} dx \psi_2^* \psi_2 &= \int_{\frac{1}{4}L}^{\frac{3}{4}L} dx \frac{2}{L} \sin^2 \left(\frac{2\pi}{L} x \right) \\ &= \frac{2}{L} \frac{L}{4\pi} \left[\frac{2\pi}{L} x - \sin \left(\frac{2\pi}{L} x \right) \cos \left(\frac{2\pi}{L} x \right) \right]_{\frac{1}{4}L}^{\frac{3}{4}L} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{2\pi}{L} \frac{3L}{4} - \sin \left(\frac{2\pi}{L} \frac{3L}{4} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{L} \frac{3L}{4} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{2\pi}{L} \frac{L}{4} - \sin \left(\frac{2\pi}{L} \frac{L}{4} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{L} \frac{L}{4} \right) \right) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{3\pi}{2} - \frac{\pi}{2} \right] = \frac{1}{2} \end{aligned}$$





4.3.2 Eigenschaften der Lösung

- Die niedrigste mögliche Energie ist E_1 und nicht $E_0 = 0$
- Ein mikroskopisches Teilchen hat also immer eine Mindestenergie – Die Nullpunktsenergie.
- Die Energieniveaus sind diskret. Daher sind auch Differenzen zwischen den Energieniveaus diskret.
- In der Spektroskopie untersucht man genau solche Übergänge von einem Niveau in das nächste Niveau.
- Wir können anhand unseres einfachen Modells also schon qualitativ Verstehen, warum nur diskrete Linien in einem Spektrum zu beobachten sind. (Die Auswahlregeln fehlen noch!)



- Die Anregungsenergie für zwei benachbarte Zustände ist:

$$\begin{aligned}
 E_{n+1} - E_n &= \frac{h^2(n+1)^2}{8mL^2} - \frac{h^2n^2}{8mL^2} \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} (n^2 + 2n + 1 - n^2) = \frac{h^2}{8mL^2} (2n + 1)
 \end{aligned}$$

- Wenn man die Kastenlänge vergrößert, dann rücken die Energieniveaus näher zusammen
- Wenn der Kasten unendlich groß ist, dann erhält man ein freies Teilchen. Die Energie ist nicht mehr gequantelt.

4.4 Teilchen im Kasten (2 Dimensionen)

- Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden mit der Kastenlänge L_x und L_y
- Der Hamilton-Operator in zwei Dimensionen ist:

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

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

- Wir haben eine Differentialgleichung mit 2 Variablen x und y . Daher versuchen wir die Variablen zu separieren.
- Als Ansatz für die Wellenfunktion verwenden wir:

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

- Mit diesem Ansatz lautet die Schrödingergleichung:

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

- Mit den gleichen Argumenten wie beim Teilchen im Kasten in einer Dimension verschwindet die WF außerhalb des Kastens. Nach Division mit $X(x)Y(y)$ lautet die Schrödingergleichung im Kasten:

$$\left(\underbrace{\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}}_{\text{konstant}} + \underbrace{\frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2}}_{\text{konstant}} \right) = \underbrace{-\frac{2mE}{\hbar^2}}_{-\frac{2m}{\hbar^2}(E_x + E_y)}$$

- Beide Terme müssen Konstanten sein, da x und y unabhängige Variablen sind und auf der rechten Seite eine Konstante steht.
- Daher können wir die Gleichung in zwei Gleichungen zerlegen. In eine, die nur x als Variable enthält und in eine, die nur y als Variable enthält.

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\frac{E_x 2m}{\hbar^2} \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x X(x)$$

$$\frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = -\frac{E_y 2m}{\hbar^2} \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y Y(y)$$

- Die einzelnen Gleichungen haben die Form der Gleichung des eindimensionalen Problems.
- Die Randbedingungen sind auch dieselben $\Rightarrow$ wir können die Lösung des 1-Dimensionalen Problems verwenden um die Gleichungen für x , bzw. in y zu lösen.

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \quad E_x = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8m L_x^2}$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \quad E_y = \frac{h^2 n_y^2}{8m L_y^2}$$

- Damit ist die Wellenfunktion insgesamt:

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

- Aus der Schödingergleichung wissen wir, dass

$$E = E_x + E_y = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

4.4.1 Entartung

- Falls die Kastenlänge in x - und y -Richtung gleich ist dann ist die Energie:

$$E = \frac{h^2}{8m L^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

- Der Zustand $|a, b\rangle$ hat die gleiche Energie wie der Zustand $|b, a\rangle$
- Die Wellenfunktionen sind allerdings verschieden. Beispiel: $|1, 2\rangle$ und $|2, 1\rangle$

$$|1, 2\rangle = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} y\right)$$

$$|2, 1\rangle = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L} y\right)$$

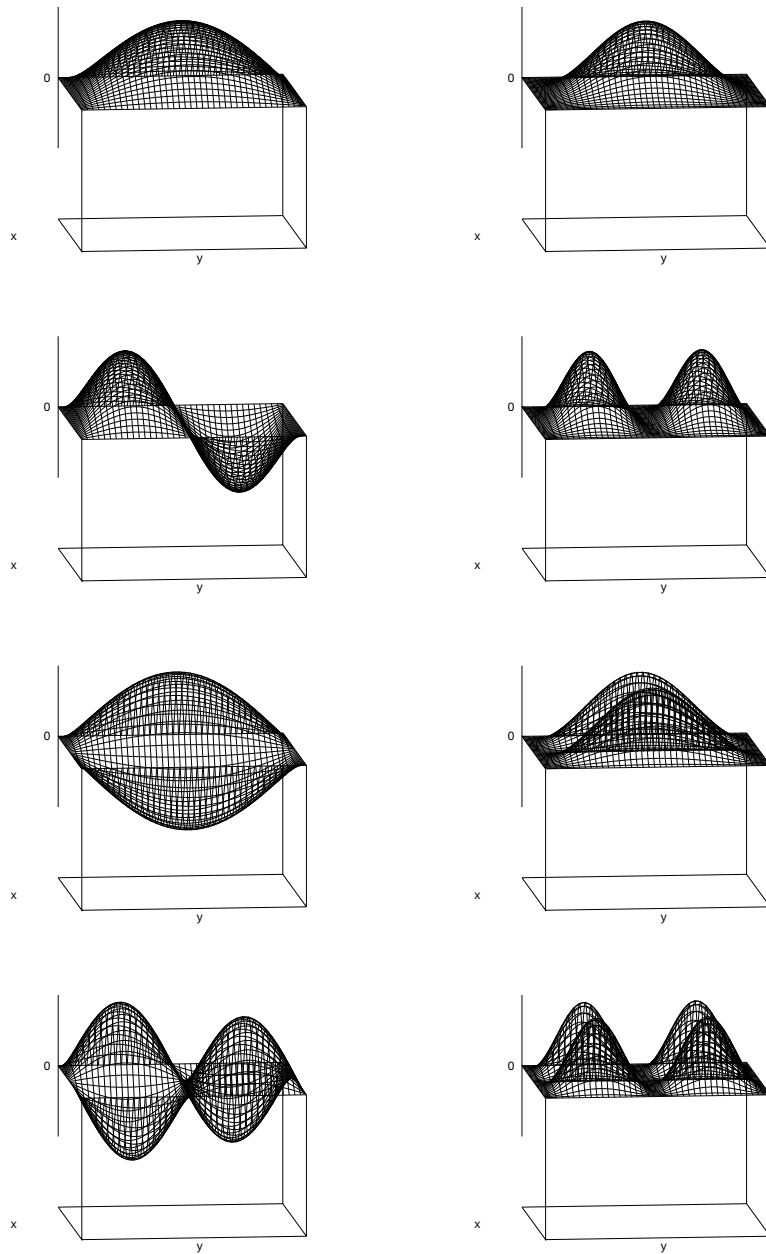


Figure 4: Wellenfunktion vs. Wahrscheinlichkeitsdichte

4.5 Der harmonische Oszillator

- Die Kraft im harmonischen Oszillator ist:

$$F(x) = -kx$$

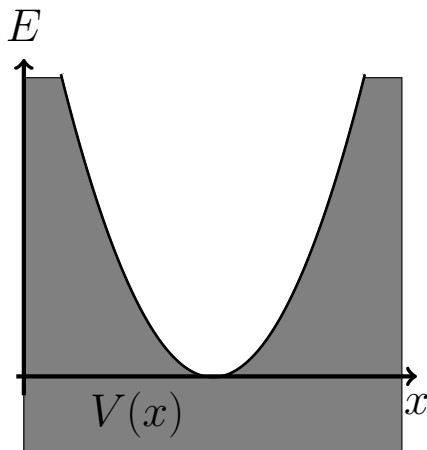
$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$-kx = -\frac{dV(x)}{dx}$$

- Das Potential erhält man, wenn man über x integriert:

$$\int kx dx = \int \frac{dV(x)}{dx} dx$$

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



- Den Hamilton-Operator für ein Teilchen im harmonischen Potential erhalten wir durch Ersetzen der Orts- und Impulskoordinaten im klassischen Energieausdruck:

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

- Damit haben wir unser quantenmechanisches System festgelegt. Wir müssen nur noch die Eigenfunktionen suchen.

- Die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi$$

- Nun machen wir die Variablentransformation:

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

- und setzen

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

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

- Nun setzen wir die Variablentransformation in die Schrödingergleichung ein:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega} k y^2 \psi = E \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} - \frac{k}{m\omega^2} y^2 \psi = -\frac{2E}{\hbar\omega} \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} - \frac{k}{m} \frac{m}{k} y^2 \psi = -\lambda \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} - y^2 \psi = -\lambda \psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + (\lambda - y^2) \psi = 0$$

- Im Limit für große y ist λ klein gegenüber y^2 . Daher gilt:

$$\frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} - y^2\bar{\psi} = 0$$

- Dies legt eine Exponentialfunktion als Ansatz für die WF nahe:

$$\bar{\psi} = e^{\pm\frac{1}{2}y^2}$$

- Die Funktion mit dem positiven Vorzeichen kommt als Lösung nicht in Frage, da die WF in diesem Fall nicht quadratintegrierbar ist.

$$\frac{d^2}{dy^2}e^{-\frac{1}{2}y^2} = -\frac{d}{dy}ye^{-\frac{1}{2}y^2} = y^2e^{-\frac{1}{2}y^2} - e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

- Wenn y gegen unendlich geht, dann kann man im asymptotischen Limit den letzten Term gegenüber y^2 vernachlässigen.
- Nach dieser Näherung setzen wir in die Schrödingergleichung ein:

$$y^2e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2e^{-\frac{1}{2}y^2} = 0$$

- Aus diesen Betrachtungen ist es plausibel, dass die Lösung der Differentialgleichung eine Exponentialfunktion enthält.

$$\psi = f(y)e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

- Nun wollen wir den Ansatz 2 mal differenzieren und in die Schrödingergleichung einsetzen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2}{dy^2} f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} &= \frac{d}{dy} \left(f'(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - y f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) \\
 &= f''(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - y f'(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \\
 &\quad - f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - y f'(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \\
 [f''(y) - 2y f'(y) - f(y) + y^2 f(y) + \lambda f(y) - y^2 f(y)] e^{-\frac{1}{2}y^2} &= 0 \\
 [f''(y) - 2y f'(y) - f(y) + \lambda f(y)] e^{-\frac{1}{2}y^2} &= 0
 \end{aligned}$$

- Die Exponentialfunktion ist nicht Null. Daher muss der Klammerausdruck Null werden.

$$f''(y) - 2y f'(y) - f(y) + \lambda f(y) = 0 \quad (16)$$

- Nun setzen wir $f(y)$ als Polynom an:

$$\begin{aligned}
 f(y) &= \sum_{n=0} a_n y^n \\
 f'(y) &= \sum_{n=1} n a_n y^{n-1} \\
 f''(y) &= \sum_{n=2} n(n-1) a_n y^{n-2} = \sum_{n=0} (n+2)(n+1) a_{n+2} y^n
 \end{aligned}$$

- Dies setzen wir nun in Gl. 16 ein:

$$\sum_{n=0} [(n+2)(n+1) a_{n+2} - 2n a_n + (\lambda - 1) a_n] y^n = 0$$

- Da y jeden Wert annehmen kann muss jeder Koeffizient für sich verschwinden

$$(n+2)(n+1) a_{n+2} - 2n a_n + (\lambda - 1) a_n = 0$$

- Diesen Ausdruck lösen wir nach $a_{(n+2)}$ auf und wir erhalten eine Rekursionsformel:

$$a_{(n+2)} = \frac{2n + 1 - \lambda}{(n + 2)(n + 1)} a_n \quad (17)$$

- Die Rekursion ist um 2 versetzt. Der Hamilton-Operator kommutiert mit dem Paritätsoperator (ohne Beweis an dieser Stelle). Daher treten entweder gerade oder ungerade Potenzen von y auf.
- Wenn ein a_n Null ist, dann sind es auch alle weiteren.
- Nun müssen wir noch untersuchen, ob die Potenzreihe das Verhalten für $y \rightarrow \infty$ nicht wieder zerstört. Wenn y groß wird, dann dominieren die großen Potenzen des Polynoms.

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{2}{n} \quad \text{für große } n$$

- Dies ist das gleiche Verhalten wie das der Taylor-Reihe von e^{y^2} (gerade Koeffizienten)
- Dies ist das gleiche Verhalten wie das der Taylor-Reihe von ye^{y^2} (ungerade Koeffizienten)

$$e^{y^2} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{y^{2\mu}}{\mu!} = \sum_{\nu}^{0,2,4,\dots} \beta_{\nu} y^{\nu}$$

$$\beta_{\nu} = \frac{1}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}$$

$$\frac{\beta_{\nu+2}}{\beta_{\nu}} = \frac{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu+2}{2}\right)!} = \frac{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu}{2} + 1\right)!} = \frac{1}{\frac{\nu+2}{2}} \approx \frac{2}{\nu} \quad \text{für große } \nu$$

- Für ungerade Exponenten kann man eine ähnliche Analyse machen:

$$ye^{y^2} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{y^{2\mu+1}}{\mu!} = \sum_{\nu}^{1,2,5,\dots} \beta_{\nu} y^{\nu}$$

- Aus dem Vergleich der Potenzen von y kann man μ berechnen:

$$\nu = 2\mu + 1 \Leftrightarrow \mu = \frac{\nu - 1}{2}$$

$$\beta_{\nu} = \frac{1}{\left(\frac{\nu-1}{2}\right)!}$$

$$\frac{\beta_{\nu+2}}{\beta_{\nu}} = \frac{\left(\frac{\nu-1}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu-1+2}{2}\right)!} = \frac{\left(\frac{\nu-1}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu-1}{2} + 1\right)!} = \frac{1}{\frac{\nu}{2} + 1} \approx \frac{2}{\nu} \text{ für große } \nu$$

- Ein unendliches Taylor-Polynom mit den Koeffizienten aus Gl. 17 hat das selbe asymptotische Verhalten wie e^{y^2}
- Die Potenzreihe verhält sich asymptotisch wie e^{y^2} ! Dies überwiegt $e^{-\frac{1}{2}y^2}$! Daher muss die Potenzreihe abbrechen!
- Die Reihe bricht ab, wenn der Zähler in Gl. 17 Null ist:

$$2\nu + 1 - \lambda = 0 \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$2\nu + 1 = \lambda = \frac{2E_{\nu}}{\hbar\omega}$$

$$E_{\nu} = \frac{\hbar\omega(2\nu + 1)}{2} = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

- Da ψ_0 der tiefste Zustand ist, hat der harmonische Oszillator eine Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

- Die Energieniveaus im harmonischen Oszillator sind äquidistant ($\hbar\omega$).

$$E_{\nu+1} - E_{\nu} = \hbar\omega \left(\nu + 1 + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega$$

- Mit der Rekursionsformel 17 kann man die WF berechnen.
 1. Man Berechnet λ für den entsprechenden Zustand ν ($2\nu + 1 = \lambda$)
 2. Nun führt man die Koeffizienten des Polynoms auf a_0 oder a_1 zurück 17.
 3. a_0 bzw. a_1 kann man aus der Normierungsbedingung berechnen.
- Die Wellenfunktion ist außerhalb des Potentials nicht Null!
- Daher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte außerhalb des Potentials größer als Null.
 $\Rightarrow$ Man kann das Teilchen außerhalb des Potentials finden!
Das gibt es klassisch nicht. Es ist ein typisches quantenmechanisches Phänomen. Man nennt es Tunneln in das klassische Potential – Tunneleffekt.

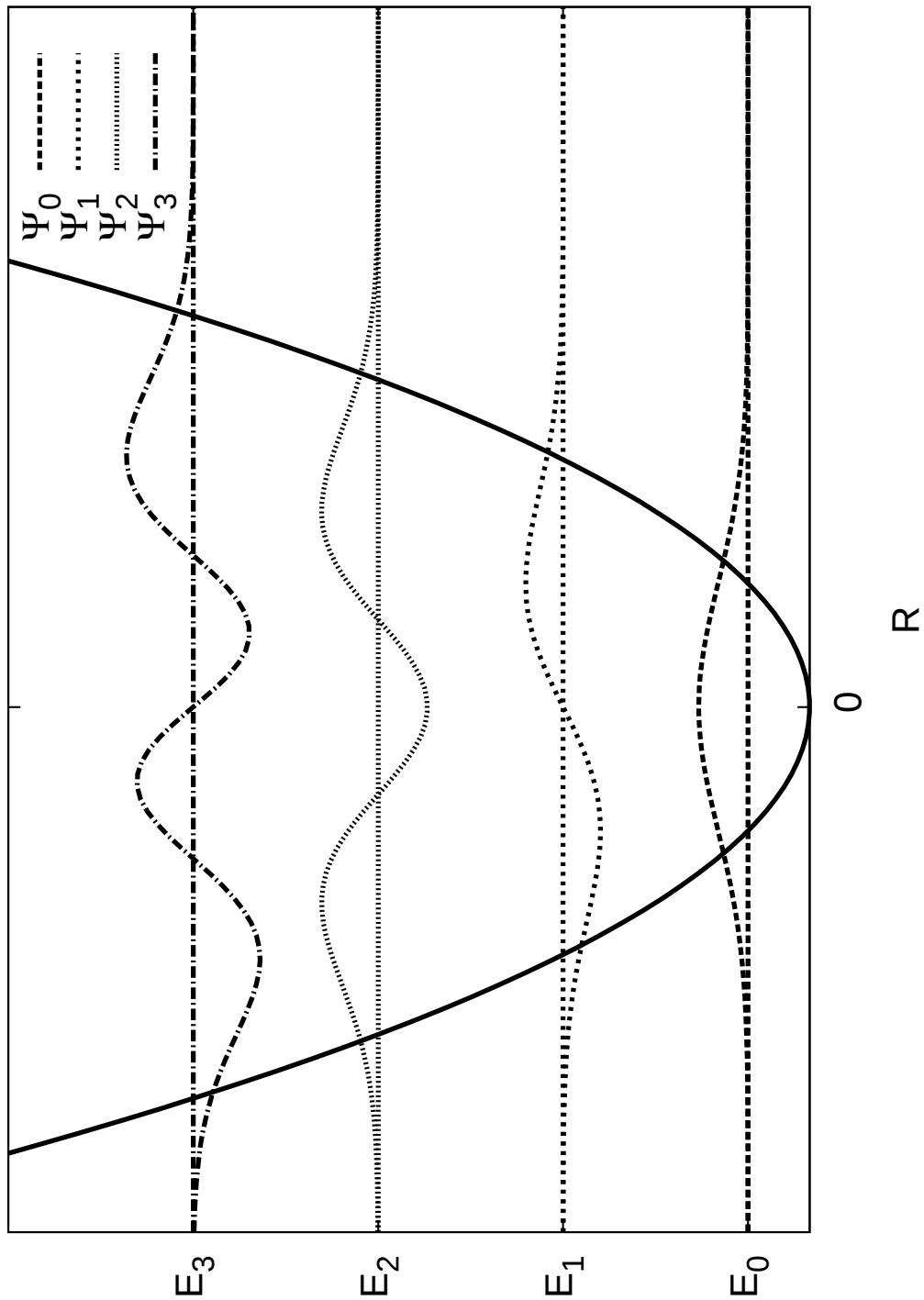


Figure 5: Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. Die Wellenfunktionen sind zur übersichtlicheren Darstellung um E_n verschoben.

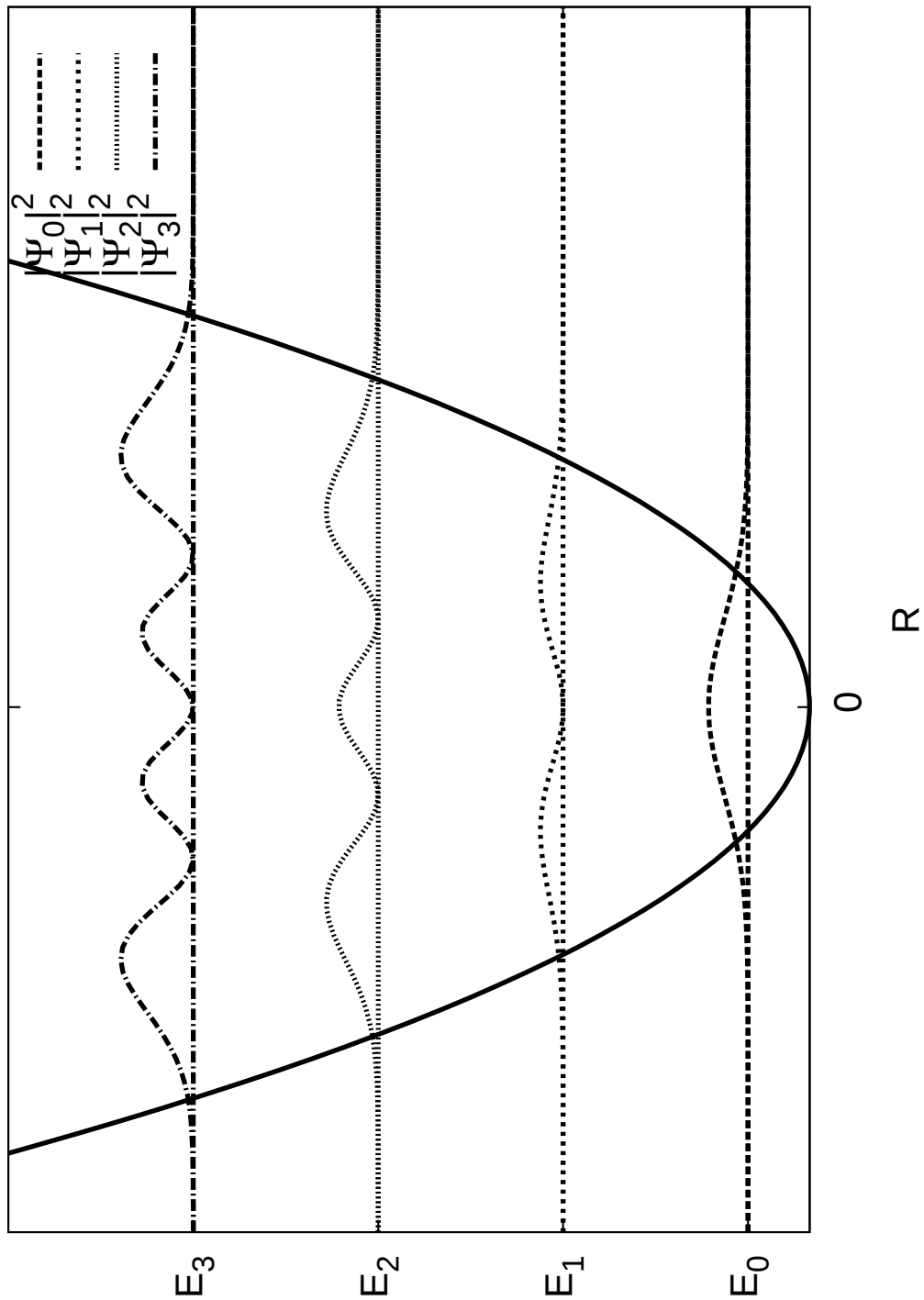


Figure 6: Wahrscheinlichkeitsdichten des harmonischen Oszillators. Die Wahrscheinlichkeitsdichten sind zur übersichtlicheren Darstellung um E_n verschoben.

- Zusammenfassung harmonischer Oszillator:
- Die WF ist ein Produkt aus einem Polynom (Hermite-Polynom, $H_\nu(y)$), $e^{-\frac{1}{2}y^2}$ und dem Normierungsfaktor N_ν

$$\Psi_\nu(y) = N_\nu H_\nu e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} R^2}$$

- Für die Hermite-Polynome gilt folgende (einfachere) Rekursionsbedingung:

$$H_{\nu+1}(y) = 2yH_\nu(y) - 2\nu H_{\nu-1}(y)$$

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

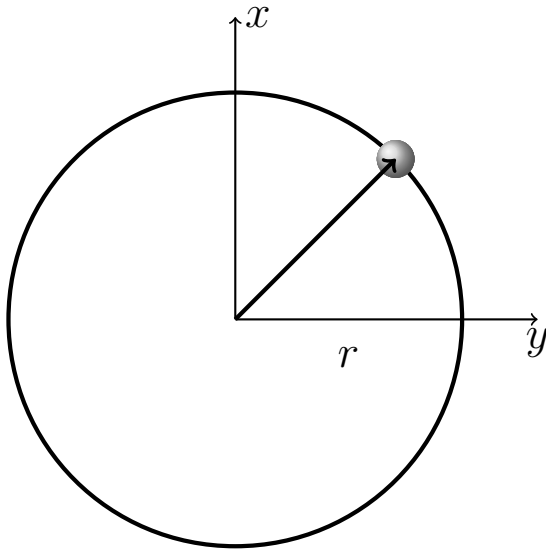
$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$\vdots$$

- Für die Normierungskonstante gilt:

$$N_\nu = \frac{\left(\frac{1}{\hbar}\sqrt{mk}\right)^{1/4}}{\pi^{1/4}\sqrt{(2^\nu \cdot \nu!)}}$$

4.6 Teilchen auf dem Ring



- Der Hamilton Operator des Systems lautet:

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

- Wegen der Form des Problems ist es günstig Zylinderkoordinaten zu wählen:

$$x = r \cos(\phi)$$

$$y = r \sin(\phi)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

- Die Ableitungen nach r fallen weg, da das Teilchen auf dem Ring liegen soll (r ist konstant).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

- $I = mr^2$ ist das Trägheitsmoment.

- Die Schrödinger-Gleichung mit $V = 0$ lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = E \Phi(\phi)$$

$$\frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Phi(\phi)$$

- Die Gleichung hat die gleiche Struktur wie beim freien Teilchen.
- Eine allgemeine Lösung der Gleichung ist:

$$\Phi = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi}$$

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

- Die Randbedingungen sind in diesem Fall die Anschlussbedingungen der WF nach einem Umlauf:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$$

$$\begin{aligned} Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi} &= Ae^{im_l(\phi+2\pi)} + Be^{-im_l(\phi+2\pi)} \\ &= Ae^{im_l\phi} e^{im_l2\pi} + Be^{-im_l\phi} e^{-im_l2\pi} \end{aligned}$$

- Die Euler-Formel lautet:

$$e^{i\phi} = \cos(\phi) + i \sin(\phi)$$

$$e^{i2\pi} = \underbrace{\cos(2\pi)}_{=1} + i \underbrace{\sin(2\pi)}_{=0} = 1$$

- Dies gilt auch für alle ganzzahligen Vielfache von 2π . Somit wird der Faktor $e^{\pm im_l2\pi}$ eins, wenn m_l ganzzahlig ist:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- Die erlaubten Energien sind:

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

4.6.1 Drehimpuls

- Klassisch ist der Drehimpuls:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

- Die z-Komponente ($\vec{k}$) des Drehimpulses erhält man als:

$$l_z = xp_y - yp_x$$

- Der entsprechende quantenmechanische Operator ist dann:

$$\hat{l}_z = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

- Nach Transformation auf Polarkoordinaten erhält man:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

- Wenn wir $\hat{l}_z$ auf die WF des Teilchens auf dem Ring anwenden ($B = 0$), dann ergibt sich:

$$\hat{l}_z A e^{im_l \phi} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} A e^{im_l \phi} = \hbar m_l A e^{im_l \phi}$$

- Die Funktion ist Eigenfunktion zu $\hat{l}_z$

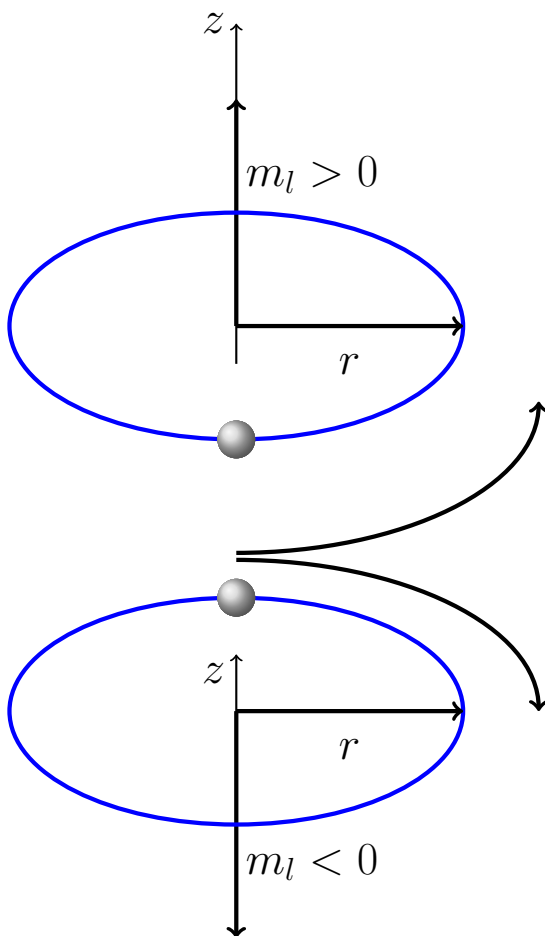
- Die Normierung der Funktion:

$$\int d\tau \psi^* \psi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi A^* e^{-im_l \phi} A e^{im_l \phi} = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi |A|^2 = 1$$

- Konventionsgemäß wird A reell gewählt.
- Damit ergibt sich die Normierung zu:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$



4.7 Teilchen auf einer Kugeloberfläche

- Der Hamilton-Operator lautet jetzt:

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

- In diesem Fall empfiehlt sich eine Transformation auf sphärische Polarkoordinaten

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi)$$

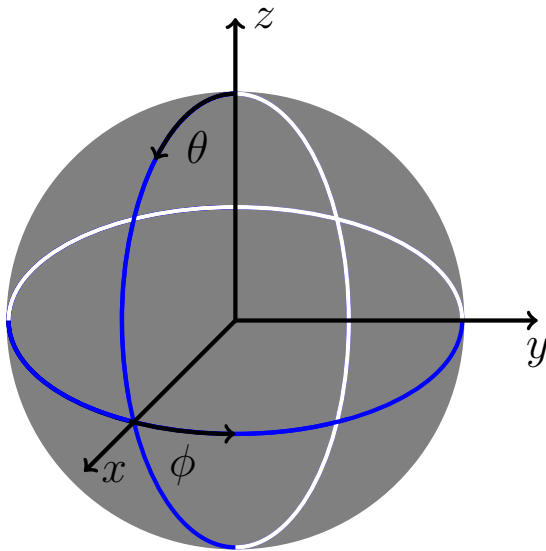
$$y = r \sin(\theta) \sin(\phi)$$

$$z = r \cos(\theta)$$

r := Abstand des Punktes zum Ursprung

ϕ := Winkel von der positiven x -Achse zur Projektion des Vektors in die xy -Ebene ($-\pi$ bis π)

θ := Winkel von der positiven z -Achse zu $\vec{r}$ (0 bis π)



- Der Laplace-Operator ist in diesem Fall:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Delta^2$$

- Der letzte Term ist der Legendre-Operator

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta}$$

- Der Legendre-Operator ist der Winkelanteil des Laplace-Operators. Da beim Teilchen auf der Kugeloberfläche der Radius konstant ist, müssen wir folgende Schrödinger-Gleichung lösen:

$$\Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi(\theta, \phi)$$

- Glücklicherweise ist das ein bekanntes Problem aus der Mathematik. Man kann die Lösung nachschlagen.
- Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen und werden mit dem Symbol Y_{lm_l} abgekürzt.
- Die Funktionen erfüllen folgende Gleichung:

$$\Lambda^2 Y_{lm_l} = -l(l+1) Y_{lm_l}$$

- Die Indizes l und m_l erfüllen folgende Nebenbedingungen:

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

$$m_l = l, (l-1), \dots, -l$$

- Die Kugelflächenfunktionen sind aus zwei Faktoren zusammen gesetzt:

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

$$\begin{aligned}
Y_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
Y_{10} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos(\theta) \\
Y_{1\pm 1} &= \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin(\theta)e^{\pm i\phi} \\
Y_{20} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2(\theta) - 1) \\
Y_{2\pm 1} &= \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos(\theta)\sin(\theta)e^{\pm i\phi} \\
Y_{2\pm 2} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2(\theta)e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned}$$

- Die Funktion $\Phi_{m_l}(\phi)$ haben wir beim Teilchen auf dem Ring schon untersucht.
- Die Funktion $\Theta_{lm_l}(\theta)$ heißen zugeordnete Legendre-Funktionen
- Die Kugelflächenfunktionen werden nach den Eigenwerten des Legendre-Operators und nach $\hat{l}_z$ klassifiziert.
- Die Energie ergibt sich zu:

$$E_{l,m_l} = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$

- Die Energien hängen nicht von m_l ab. Für jedes l gibt es $(2l+1)$ m_l -Werte. Die Energien sind also $(2l+1)$ -fach entartet.
- Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des

$\hat{l}_z$ -Operators:

$$\hat{l}_z Y_{lm_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\Theta_{lm_l}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi} \right) = m_l \hbar Y_{lm_l}$$

- Der Eigenwert des Legendre-Operators entspricht dem Betrag des klassischen Drehimpulses.
- Die kinetische Energie einer Kugel (Spezialfall) mit dem Trägheitsmoment I und der Winkelgeschwindigkeit ω ist klassisch:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

- Die linke Seite der Gleichung ist analog zur Translationsbewegung.
- Die Größe (der Betrag) des Drehimpulses ist in diesem Fall:

$$L = \sqrt{2I E_{kin}}$$

- Wenn wir den quantenmechanischen Ausdruck mit dem klassischen Ausdruck vergleichen, dann ergibt sich:

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar := \text{Betrag des Drehimpulses}$$

- Der Betrag des Drehimpulses ist gequantelt – im Gegensatz zum klassischen Fall sind nicht alle Beträge zugelassen.
- Da $m_l \hbar$ der Eigenwert von $\hat{l}_z$ ist, entspricht $m_l \hbar$ der z-Komponente des Drehimpulses.
- Da l gequantelt ist, ist auch m_l gequantelt – es ist also nicht jeder beliebige Wert zugelassen.

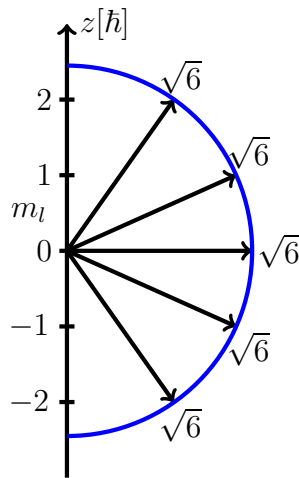


Figure 7: Vektordarstellung der 5 möglichen Orientierungen des Drehimpulses für $l = 2$.

- Man kann die WF nicht zusätzlich nach $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$ klassifizieren, da die entsprechenden Operatoren nicht mit $\hat{l}_z$ kommutieren.
- Daher sind die x und y Komponenten nicht spezifiziert.

4.8 Wasserstoffähnliche Atome

- Der Hamilton-Operator solcher Systeme ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_K}\nabla_K^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

m_e := Masse des Elektrons

m_K := Masse des Kerns

ϵ_0 := Permittivität des Vakuums

$r = |\vec{r}_e - \vec{R}_K|$:= Elektron-Kern-Abstand

$Z :=$ Kernladung

- Ein Schlüsselschritt zur Lösung des Problems ist die Einführung von neuen Koordinaten. So kann man die Bewegung des Elektrons von der des Kerns separieren.
- Die neuen Koordinaten sind:

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \vec{r}_N - \vec{r}_e \\ \vec{R} &= \frac{m_N}{m} \vec{r}_K + \frac{m_e}{m} \vec{r}_e\end{aligned}$$

- wobei m die Gesamtmasse ist:

$$m = m_e + m_N$$

- Die Transformation auf die neuen Koordinaten läßt das Potential im Wesentlichen gleich. ($r = |\vec{r}|$).
- Der Laplace-Operator ist:

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

- Wenn keine Kopplungen unter den Komponenten x, y, z auftreten, dann kann man die Komponenten getrennt untersuchen.
- Hier treten keine Kopplungen auf, daher wollen wir nur die x-Komponente untersuchen. Die anderen Komponenten ergeben sich analog.

$$\begin{aligned}x &= x_K - x_e \\ X &= \frac{m_K}{m} x_K + \frac{m_e}{m} x_e\end{aligned}$$

- Die Differenzialoperatoren erhält man durch Koeffizientenvergleich der totalen Differenziale in den alten und in den neuen Koordinaten.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_K} &= \frac{m_K}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial x_e} &= \frac{m_e}{m} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\end{aligned}$$

- Dies kann man nun für die x-Komponente der beiden Laplace-Operatoren mit den entsprechenden Vorfaktoren einsetzen:

$$\begin{aligned}& -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_K} \frac{\partial^2}{\partial x_K^2} + \frac{1}{m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} \right) \\&= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_K} \left[\frac{m_K}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right]^2 + \frac{1}{m_e} \left[\frac{m_e}{m} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right]^2 \right) \\&= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_K} \left[\frac{m_K^2}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{m_K}{m} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{m_K}{m} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \right. \\&\quad \left. + \frac{1}{m_e} \left[\frac{m_e^2}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{m_e}{m} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{m_e}{m} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \right) \\&= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\left[\frac{m_K}{m^2} + \frac{m_e}{m^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left[\frac{1}{m_K} + \frac{1}{m_e} \right] \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \\&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}$$

- Für die anderen Komponenten gilt das Gleiche.
- Daher lautet der Hamilton-Operator in den neuen Koordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_S^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- ∇_S ist die Bewegung des Schwerpunktes – z.B. Translation.
- Die Translation ist in den neuen Koordinaten unabhängig von der Bewegung des Elektrons im Kernpotential. Daher kann man die Bewegung des Elektrons im Kernpotential und die Bewegung des Gesamtsystems separieren.
- Somit müssen wir nur noch die folgende Schrödingergleichung lösen:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

- Dieses Problem löst man am besten in Kugelkoordinaten:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\psi + \frac{1}{r^2}\Delta^2\psi + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\hbar^2\epsilon_0 r}\psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi$$

- Hier ist ein Produktansatz vielversprechend:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

- $Y(\theta, \phi)$ sind die Kugelflächenfunktionen.
- $R(r)$ sind die radialen Wellenfunktionen der wasserstoffähnlichen Atome:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)Y(\theta, \phi) - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r)Y(\theta, \phi) + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\hbar^2\epsilon_0 r}R(r)Y(\theta, \phi) \\ = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}R(r)Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

- An dieser Stelle kann man durch die Funktion $Y(\theta, \phi)$ dividieren. Man muss also nur noch die Differenzialgleichung in r lösen.

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\hbar^2\epsilon_0 r} R(r) \\
 & = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} R(r)
 \end{aligned}$$

- Nun führt man folgende Abkürzungen ein:

$$\Pi = rR(r)$$

$$a = \frac{Ze^2\mu}{2\pi\hbar^2\epsilon_0}$$

$$b = l(l+1)$$

$$\lambda^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

$$\Pi'' + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \right) \Pi = \lambda^2 \Pi \quad (18)$$

- Wir schränken die Untersuchung auf gebundene Zustände ein ($E < 0$). Damit ist das minus auf der rechten Seite im λ enthalten.
- Aus dem asymptotischen Limit für $r \rightarrow \infty$ ergibt sich eine Exponentialfunktion als Ansatz für die WF:

$$\bar{\Pi} = e^{\pm\lambda r}$$

- Wegen der Quadratintegrierbarkeit der WF fällt die Exponentialfunktion mit dem positiven Vorzeichen heraus.

- Nun setzen wir die WF als Polynom in r und der Exponentialfunktion an:

$$\Pi = L(r)e^{-\lambda r}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\Pi &= \frac{\partial}{\partial r} (L'e^{-\lambda r} - L\lambda e^{-\lambda r}) \\ &= (L'' - \lambda L' - \lambda L' + \lambda^2 L) e^{-\lambda r}\end{aligned}$$

- Nun setzt man die 2-te Ableitung in Gl. 18 ein:

$$\begin{aligned}(L'' - 2\lambda L' + \lambda^2 L) e^{-\lambda r} + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2}\right) L e^{-\lambda r} &= \lambda^2 L e^{-\lambda r} \\ L'' - 2\lambda L' + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2}\right) L &= 0\end{aligned}$$

- Mit dem Ansatz:

$$\begin{aligned}L(r) &= \sum_{n=0} c_n r^n \\ L' &= \sum_{n=0} n c_n r^{n-1} \\ L'' &= \sum_{n=0} n(n-1) c_n r^{n-2} \\ \frac{1}{r} L(r) &= \sum_{n=0} c_n r^{n-1} \\ \frac{1}{r^2} L(r) &= \sum_{n=0} c_n r^{n-2}\end{aligned}$$

- Einsetzen liefert:

$$\sum_{n=0} c_n ([n(n-1) - b] r^{n-2} + [-2\lambda n + a] r^{n-1}) = 0$$

- Nun wollen wir nach den Potenzen von r sortieren. Daher müssen wir die Summationsgrenzen modifizieren:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0} c_n [n(n-1) - b] r^{n-2} &= \sum_{n=-1} c_{(n+1)} [(n+1)n - b] r^{n-1} \\ &= c_0(-b)r^{-2} + c_1(-b)r^{-1} + \sum_{n=1} c_{(n+1)} [(n+1)n - b] r^{n-1} \end{aligned}$$

$$\sum_{n=0} c_n [-2\lambda n + a] r^{n-1} = c_0 a r^{-1} + \sum_{n=1} c_n [-2\lambda n + a] r^{n-1}$$

- Da r eine kontinuierliche Variable ist, müssen die Koeffizienten von jeder Potenz in r verschwinden:

$$-bc_0 = 0$$

$$-bc_1 + ac_0 = 0$$

- Nach Rücksubstitution von b ergeben die ersten beiden Gleichungen:

$$-l(l+1)c_0 = 0$$

$$-l(l+1)c_1 + ac_0 = 0$$

- Aus diesen beiden Gleichungen kann man $c_0 = 0$ extrahieren und $c_1 = 0$ wenn, $l \neq 0$. (für $l = 0$ ergibt sich $ac_0 = 0$).
- Aus den restlichen Koeffizienten kann man die Rekursionsbedingung der Koeffizienten bestimmen:

$$((n+1)n - b) c_{n+1} + (-2\lambda n + a) c_n = 0$$

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

- Wie beim harmonischen Oszillator müssen wir noch das asymptotische Verhalten der Potenzreihe untersuchen:

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

- Für große r dominieren wieder die großen Potenzen von $r \Rightarrow$ große n . Für große n geht das Verhältnis der Koeffizienten gegen $\frac{2\lambda}{n}$.
- Die Taylor-Reihe von $e^{2\lambda x}$ ist:

$$e^{2\lambda x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\lambda)^n}{n!} x^n = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_n x^n \quad \beta_n = \frac{(2\lambda)^n}{n!}$$

- Das Verhältnis der Koeffizienten ist:

$$\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} = \frac{(2\lambda)^{(n+1)} n!}{(n+1)! (2\lambda)^n} = \frac{2\lambda}{(n+1)}$$

- Das Verhältnis für große n ist $\frac{2\lambda}{n}$.
- Eine unendliche Potenzreihe verhält sich wie $e^{2\lambda r}$. Dies überwiegt $e^{-\lambda r}$ und die Potenzreihe muss wie beim harmonischen Oszillator abbrechen. Dies ist die Quantisierungsbedingung:

$$2\lambda n = a$$

- Nach Rücksubstitution ergibt sich die Energie zu:

$$2n \sqrt{\frac{2\mu |E|_n}{\hbar^2}} = \frac{Ze^2 \mu}{2\pi \hbar^2 \epsilon_0}$$

$$|E|_n = \frac{Z^2 e^4 \mu}{32 n^2 \pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{32 \pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

- n ist die Hauptquantenzahl.
- Die Drehimpulsquantenzahl l wird häufig auch mit Buchstaben indiziert:

Buchstabe	s	p	d	f	g	...
Zahl	0	1	2	3	4	...

- Nun schreiben wir die Rekursion einmal rückwärts. Es ist in diesem Fall besser den Index n mit v zu ersetzen:

$$c_v = \frac{v(v+1) - l(l+1)}{2\lambda v - a} c_{v+1}$$

- Daran sieht man, dass der Koeffizient verschwindet, wenn $l = v$.
- Aus der Rekursionsbedingung folgt, dass damit auch alle Koeffizienten mit $v < l$ verschwinden.
- Somit ergibt sich für den ersten nicht verschwindenden Koeffizienten $v > l$
- Es muss auch Koeffizienten geben, die von Null verschieden sind, da die WF sonst komplett verschwindet.
- Der Laufindex v muss immer kleiner oder gleich dem Grad des Polynoms n sein.

$$n \geq v$$

$$n \geq v > l$$

$$n > l$$

- Für m_l hatten wir folgende Bedingungen gefunden:

$$l \geq m_l \geq -l$$

- Damit ergibt sich für die möglichen Kombinationen der Quantenzahlen:

			Entartung	
n	l	m_l	l	n
1	0	0	1	1
2	0	0	1	4
2	1	-1	3	
2	1	0		
2	1	1		
3	0	0	1	9
3	1	-1	3	
3	1	0		
3	1	1		
3	2	-2	5	
3	2	-1		
3	2	0		
3	2	1		
3	2	2		

- Die radialen Wellenfunktionen der wasserstoffähnlichen Atome (1-Elektron Atome) sind:

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$$

$$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2r^2}{6a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$$

- Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem Raumbereich zu finden erhält man wenn man über die Wahrscheinlichkeitsdichte integriert.

$$P = \int dx \int dy \int dz \Psi^* \Psi$$

- Wenn man in Kugelkoordinaten arbeitet, dann ist das Volumenelement

$$dx dy dz = \sin(\theta) r^2 dr d\phi d\theta$$

- Das kann man leicht über die Determinante der Jacobi-Matrix nachrechnen.

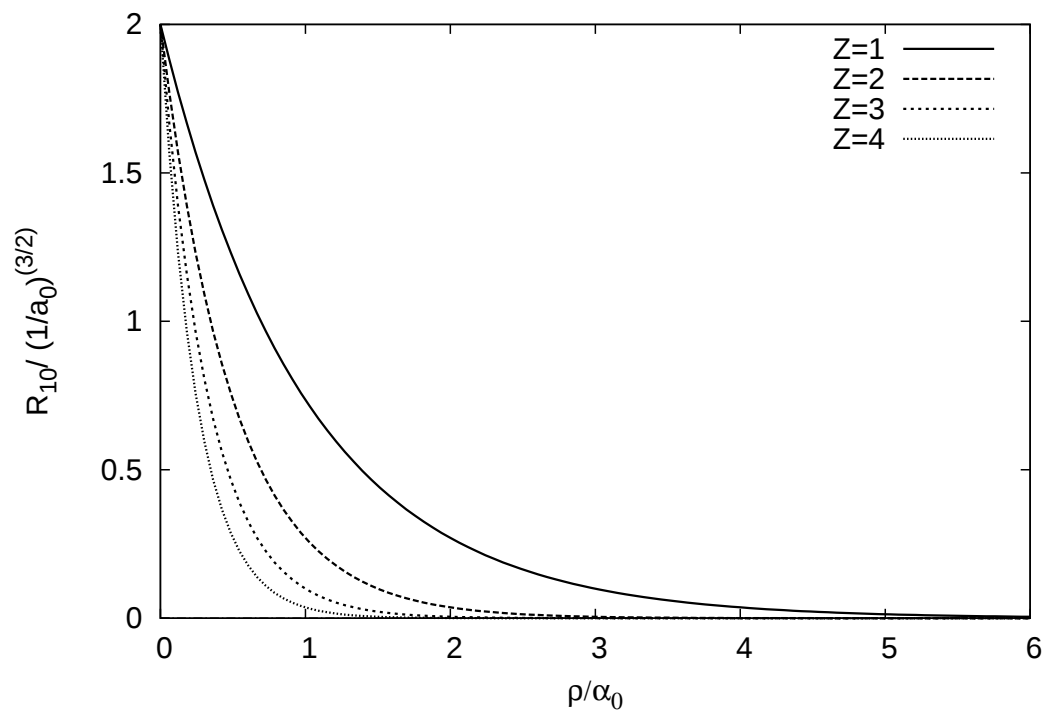


Figure 8: Radiale Wellenfunktion des 1s Orbitals für verschiedene Atome (Z).

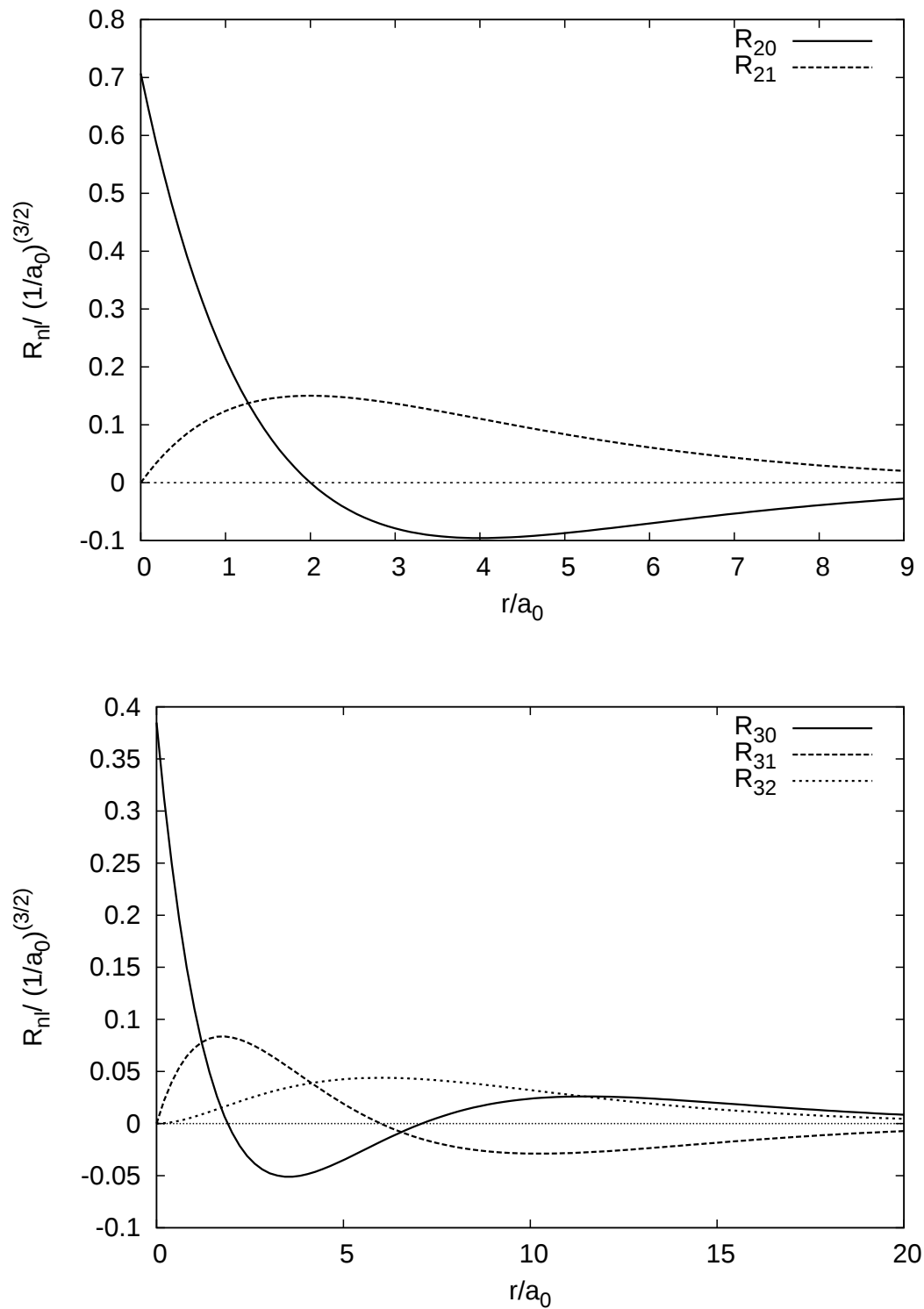


Figure 9: Radiale Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms (2s,2p oben 3s, 3p, 3d unten).

- Die Wahrscheinlichkeit für das Wasserstoffatom berechnet sich also nach:

$$P = \int dr \int d\phi \int d\theta R_{nl}^2 |Y|^2 r^2 \sin(\theta)$$

- Wenn man die Wahrscheinlichkeit nur in Abhängigkeit von r untersuchen möchte, dann muss man über θ und ϕ integrieren
- Günstigerweise sind die Kugelflächenfunktionen mit dem Volumenelement normiert:

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y|^2 \sin(\theta) = 1$$

- Daher ergibt sich die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung zu:

$$P(r) = R_{nl}^2 r^2$$

- Wegen des Volumenelements geht die Wahrscheinlichkeitsverteilung gegen Null, wenn r gegen Null geht.
- Dies ist auch für s-Orbitale der Fall, obwohl R_{nl} am Kern am größten ist.
- Wenn man an der Winkelverteilung interessiert ist, dann macht man eine analoge Betrachtung wie bei der radialen Dichteverteilung. In diesem Fall integriert man allerdings über r :

$$P(\theta, \phi) d\Omega = \int dr r^2 |\psi_{nlm_l}|^2 d\Omega = \int dr r^2 R_{nl}^2 |Y_{lm_l}|^2 d\Omega$$

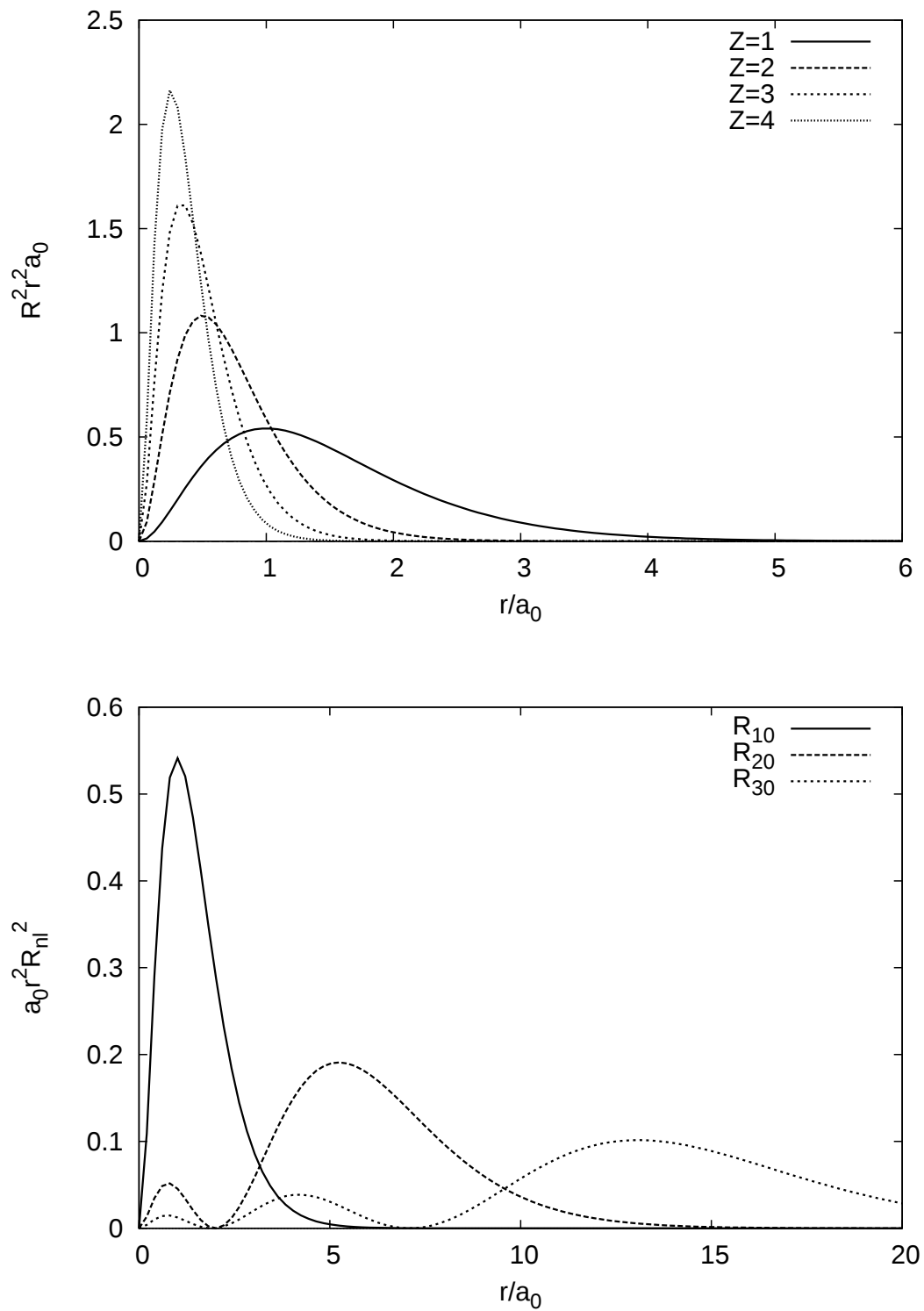


Figure 10: Radiale Dichteverteilung des Wasserstoffatoms.

- $d\Omega$ ist in diesem Fall das Raumwinkelement

$$\sin(\theta) d\theta d\phi$$

- Die Normierungsbedingung für die R_{nl} ist:

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2 = 1$$

- Daher ergibt sich für die Winkelverteilung:

$$P(\theta, \phi) = |Y_{lm_l}|^2$$

- Da $Y_{lm_l} = N\Theta(\theta)e^{im_l\phi}$ ist, fällt die Abhängigkeit von ϕ weg und wir erhalten:

$$P(\theta) = |Y_{lm_l}|^2 = N^2|\Theta(\theta)|^2 e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi} = N^2|\Theta(\theta)|^2$$

- Wenn man diese Verteilung für verschiedene Orbitale in einem Polardiagramm plottet, dann ergibt sich die Form der Orbitale.

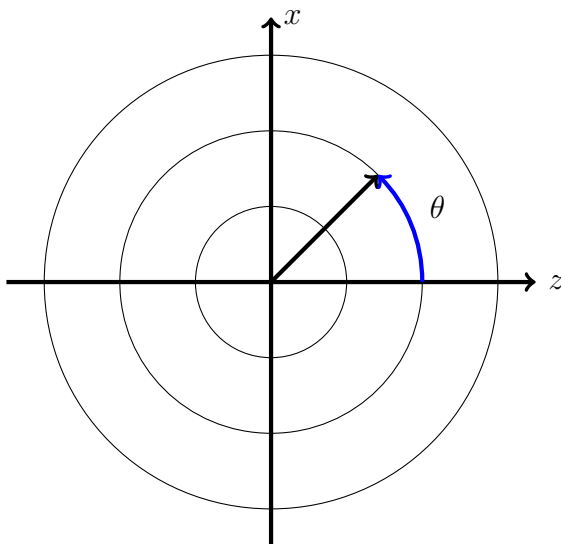


Figure 11: Zur Konstruktion eines Polardiagramms. Man plottet $w(\theta)$ in Abhängigkeit von θ .

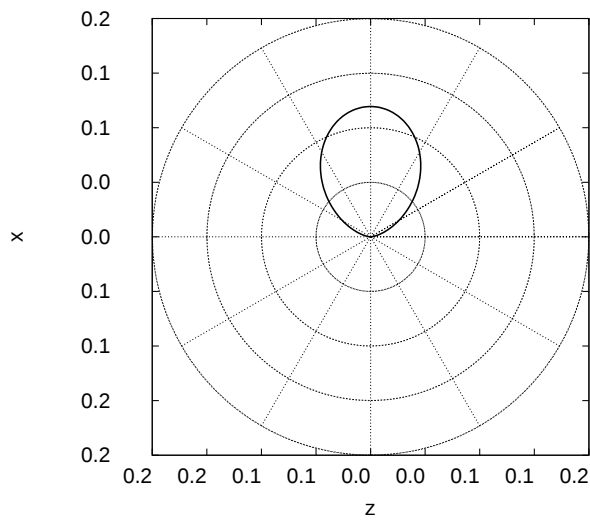


Figure 12: Polardiagramm der Winkelverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $2p_{\pm 1}$. Wenn θ von 0 bis π läuft ergibt sich nur der obere Teil des Orbitals. Der untere Teil ergibt sich aus der Symmetrie um die z -Achse.

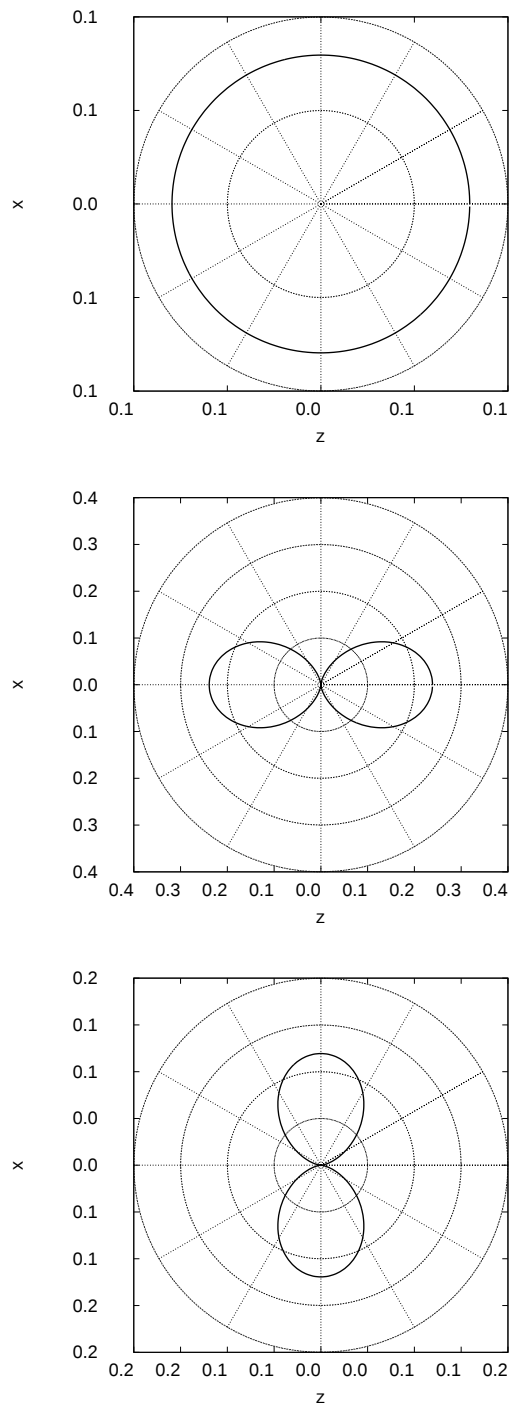


Figure 13: Polardiagramme zur Veranschaulichung der Winkelverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. ($1s$, $2p_0$, $2p_{\pm 1}$)

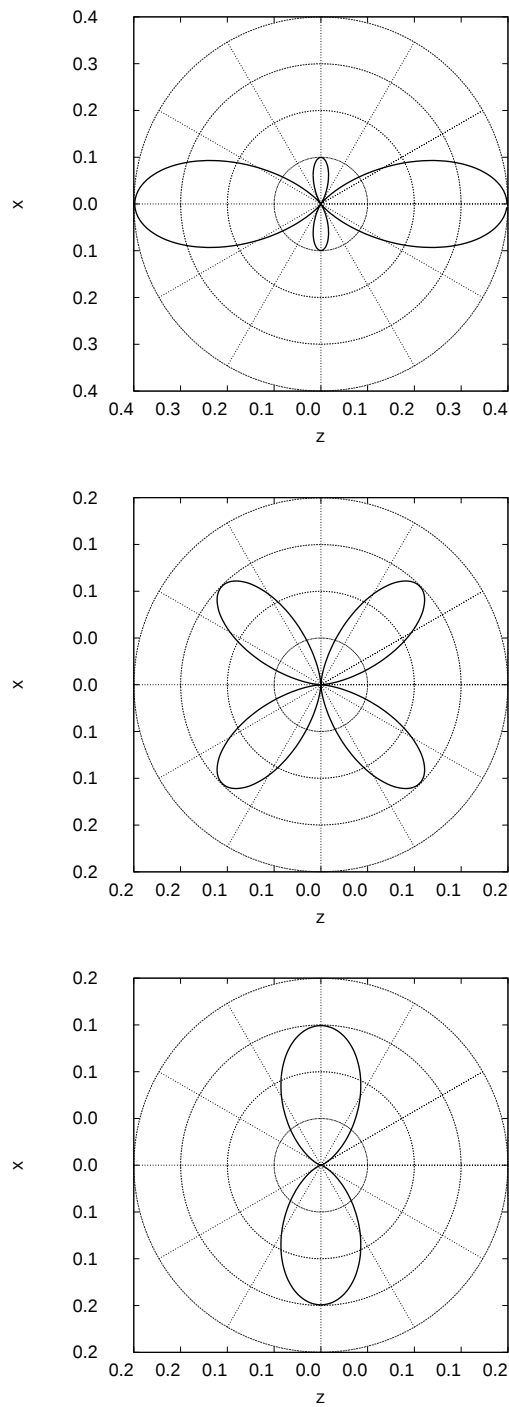


Figure 14: Polardiagramme zur Veranschaulichung der Winkelverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. ($3d_0$, $3d_{\pm 1}$, $3d_{\pm 2}$)

4.8.1 Reelle wasserstoffähnliche Funktionen

- In Chemie Lehrbüchern findet man häufig die reellen Funktionen $2p_x, 2p_y, 2p_z$ statt den komplexen Funktionen $2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$
- Diese Funktionen kann man durch Linearkombination aus den komplexwertigen Funktionen konstruieren. Aus der allgemeinen Theorie wissen wir, dass jede Linearkombination von entarteten Eigenfunktionen eines Operators wiederum eine Eigenfunktion mit dem gleichen Eigenwert ist.
- Eine passende Linearkombination ist:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{11} + p_{1-1}) &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin(\theta) e^{+i\phi} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi} \right) \right) \\
 &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin(\theta) (-e^{+i\phi} + e^{-i\phi}) \right) \\
 -e^{+i\phi} \pm e^{-i\phi} &= -\cos(\phi) - i \sin(\phi) \pm \cos(-\phi) \pm i \sin(-\phi) \\
 &= -\cos(\phi) - i \sin(\phi) \pm \cos(\phi) \mp i \sin(\phi) \\
 &= \begin{cases} -2 \cos(\phi) & \text{für } - \\ -2i \sin(\phi) & \text{für } + \end{cases}
 \end{aligned}$$

- Damit ist das ganze Orbital reell. Mit $y = r \sin(\theta) \sin(\phi)$ kann man leicht erkennen, dass diese Linearkombination das p_y -orbital ist.

- Eine analoge Linearkombination ergibt das p_x -Orbital. Hier ist nur darauf zu achten, dass aus der Addition der beiden komplexen Exponentialfunktionen der Faktor 2 hinzu kommt.

$$p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} (p_{11} + p_{1-1})$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{11} - p_{1-1})$$

$$p_z = p_0$$

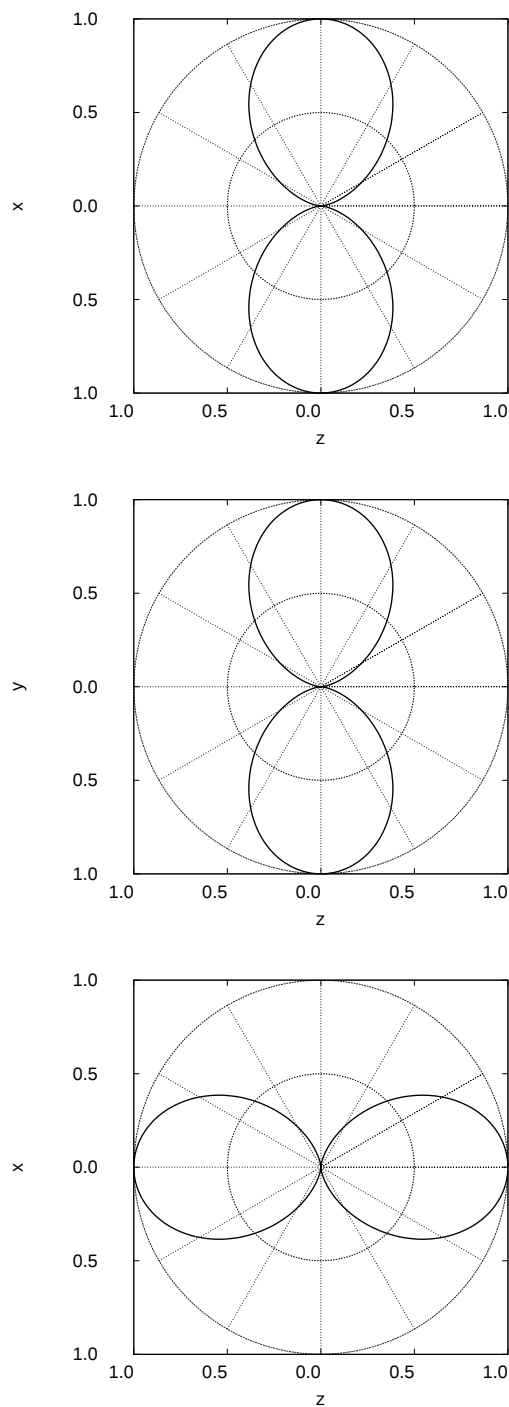


Figure 15: Polardiagramme zur Veranschaulichung der Winkelabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der reellen p -Orbitale. (Ohne Vorfaktor)

5 MO-Theorie

5.1 Der molekulare Hamilton-Operator

- Der Hamilton-Operator eines Moleküls lautet allgemein:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \end{aligned} \quad (19)$$

- m_e Masse des Elektrons
- m_A Masse des Kerns
- A, B Kernindizes
- i, j Elektronenindizes
- Z_A Kernladung des A-ten Kerns
- ∇_i^2 zweite Ableitung nach den Koordinaten des i-ten Elektrons

$$\nabla_i^2 = \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

- ∇_A^2 zweite Ableitung nach den Koordinaten des A-ten Kerns

5.2 Born-Oppenheimer Näherung

- In einem molekularen System kann man im Allgemeinen die Bewegung der Kerne nicht von der Bewegung der Elektronen abkoppeln, wie beim Wasserstoffatom.

- In diesem Fall wird typischerweise die Born-Oppenheimer Näherung verwendet.
- Für eine übersichtlicher Darstellung wollen wir die Terme der potentiellen Energie mit V abkürzen und das Problem auf eine Dimension beschränken. Damit ergibt sich die Schrödingergleichung zu:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(\{x_i\}, \{X_A\}) &= \\ &\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + V \right) \Psi(\{x_i\}, \{X_A\}) \\ &= E\Psi(\{x_i\}, \{X_A\})\end{aligned}\tag{20}$$

- Als Wellenfunktion setzt man nun folgendes Produkt an:

$$\Psi(\{x_i\}, \{X_A\}) = \psi(\{x_i\}; \{X_A\})\chi(\{X_A\})$$

- Wenn wir diesen Ansatz einsetzen und entsprechend differenzieren (Produktregel), dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi\chi &= -\chi \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} - \psi \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_A^2} + V\psi\chi \\ &\quad - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_A} \frac{\partial \chi}{\partial X_A} + \chi \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_A^2} \right)\end{aligned}\tag{21}$$

- Wenn man die Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichungen kennt:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + V\psi = \mathcal{E}(\{X_A\})\psi$$

- Dann kann man die Schrödinger-Gleichung der Kerne aufstellen:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_A^2} + \mathcal{E}(\{X_A\})\chi = \epsilon'\chi$$

- Nun substituiert man die entsprechenden Terme in Gl. 21 und man erhält:

$$\hat{H}\psi\chi = \epsilon'\psi\chi - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_A} \frac{\partial \chi}{\partial X_A} + \chi \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_A^2} \right)$$

- In Born-Oppenheimer-Näherung lässt man die Summe weg. Dies ist typischerweise eine gute Näherung, da der Vorfaktor durch die große Masse der Kerne sehr klein ist.

5.3 H_2^+

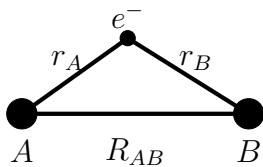


Figure 16: Zur Veranschaulichung der Geometrie und der Indizierung bei H_2^+ .

- In Born-Oppenheimer-Näherung lautet der Hamilton-Operator für H_2^+ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right)$$

- Als Ansatz für die WF wählt man eine Linearkombination aus Atomorbitalen (LCAO)

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

- In diesem Fall wollen wir uns auf eine minimale Basis beschränken und als Basisfunktionen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms verwenden ($1s_A$ und $1s_B$).

$$|\psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$$

- Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt:

$$\hat{H} (c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle) = E (c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle)$$

- Nun multipliziert man von links mit $\langle\phi_1|$ und mit $\langle\phi_2|$ und erhält zwei Gleichungen:

$$c_1 \langle\phi_1|\hat{H}|\phi_1\rangle + c_2 \langle\phi_1|\hat{H}|\phi_2\rangle = E (c_1 \langle\phi_1|\phi_1\rangle + c_2 \langle\phi_1|\phi_2\rangle)$$

$$c_1 \langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle + c_2 \langle\phi_2|\hat{H}|\phi_2\rangle = E (c_1 \langle\phi_2|\phi_1\rangle + c_2 \langle\phi_2|\phi_2\rangle)$$

- Typischerweise führt man folgende Abkürzungen ein:

$$\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle = H_{ij} \text{ Matrixelement der Hamilton Matrix}$$

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = S_{ij} \text{ Matrixelement der Überlappmatrix}$$

- Da die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms orthonormal sind, sind die Diagonaleinträge von $\underline{S}$ Eins ($S_{ii} = 1$)
- Damit ergibt sich das Gleichungssystem zu:

$$H_{11}c_1 + H_{12}c_2 = Ec_1 + SEc_2$$

$$H_{21}c_1 + H_{22}c_2 = SEc_1 + Ec_1$$

- Oder

$$(H_{11} - E)c_1 + (H_{12} - ES)c_2 = 0$$

$$(H_{21} - ES)c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0$$

- Dieses homogene lineare Gleichungssystem hat nicht-triviale Lösungen, wenn die Säkulardeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

- Aus Symmetrieüberlegungen kann man noch folgende Vereinfachungen machen:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha$$

$$H_{21} = H_{12} = \beta$$

- Damit ergibt die Determinante eine quadratische Gleichung in E :

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

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

$$(\alpha - E) = \mp (\beta - ES)$$

$$\alpha \pm \beta = \pm ES + E = E(1 \pm S)$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{(1 \pm S)}$$

- Nun analysieren wir noch die Form von α und β :

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle \\ &= E_{1s} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_1 | \frac{1}{r_B} | \phi_1 \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \\ &= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - j' \end{aligned}$$

- Da wir Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms als Basis verwendet haben, ergibt sich E_{1s} aus dem entsprechenden Teil des Hamilton-Operators.
- Den mittleren Term kann man klassisch als Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsverteilung ϕ_1^2 an Kern A mit der Ladung an Kern B interpretieren. Er wird typischerweise mit j' abgekürzt.

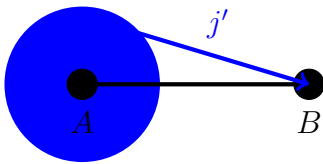


Figure 17: Graphische Darstellung von j' .

- Für das Resonanzintegral β machen wir eine analoge

Analyse:

$$\begin{aligned}
 \beta &= \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\
 &= E_{1s} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_1 | \frac{1}{r_A} | \phi_2 \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \\
 &= \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \right) S - k'
 \end{aligned}$$

- Im ersten Term wurde ausgenutzt, dass ϕ_2 Eigenfunktion von einem Teil in $\hat{H}$ ist.
- Den mittleren Term kürzen wir mit k' ab. Man kann ihn als Wechselwirkung einer Überlapp-Ladungsverteilung zwischen beiden Kernen mit Kern A interpretieren.

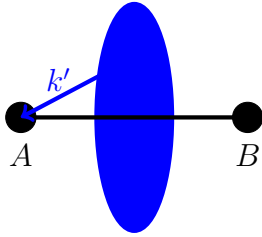


Figure 18: Graphische Darstellung von k' .

- Nun verwenden wir diese Ausdrücke in der Energiegleichung:

$$\begin{aligned}
 E_+ &= \frac{E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - j' + \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \right) S - k'}{1 + S} \\
 &= \frac{\left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \right) (1 + S)}{1 + S} + \frac{-j' - k'}{1 + S} \\
 &= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \frac{-j' - k'}{1 + S}
 \end{aligned}$$

- Für E_- ergibt sich nach analoger Rechnung:

$$E_- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - \frac{j' - k'}{1 - S}$$

- Damit haben wir den Ausdruck für die Aufspaltung der Energieniveaus, die ggf. aus der Vorlesung allgemeine Chemie bekannt ist.

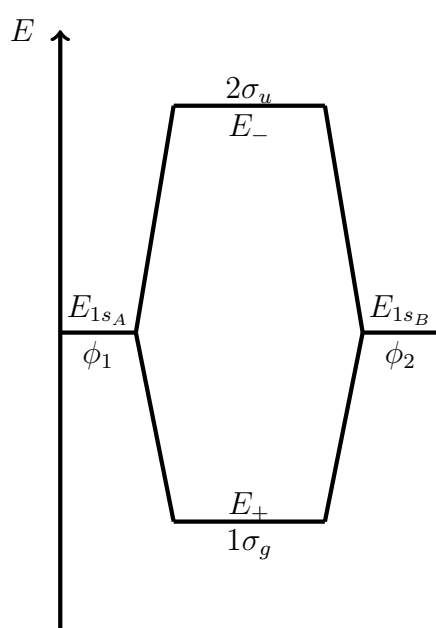


Figure 19: MO-Diagramm für H_2^+ .

6 Dank

Ich möchte mich herzlich bei meinen Studenten Tony Anacker, Philipp Menzel und Christopher Robert Pech für die sehr hilfreichen Korrekturvorschläge bedanken.