

PC III

Aufbau der Materie

➤ Kapitel 3

Einfache Anwendungen

Vorlesung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3>

Übung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Uebungen>

Die Schrödinger-Gleichung

zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right] \psi = E \psi \quad (1 \text{ dim.})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x,y,z)\right] \psi = E \psi \quad (3 \text{ dim.})$$

Δ ist der Laplaceoperator: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right] \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,y,z)|^2 dx dy dz = 1$$

Formale Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right] \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

$$- \frac{i}{\hbar} H \psi = \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

Formale Lösung: $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) = e^{-i/\hbar H t} \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$

mit $\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ als Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung.

Da H ein Operator ist, ist die Reihenfolge wichtig.

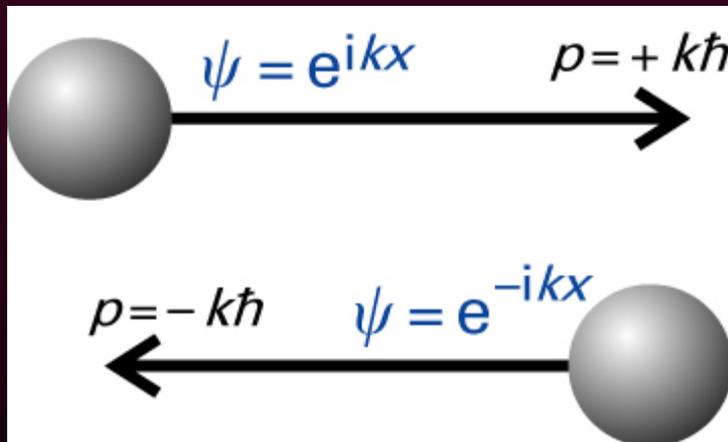
Schrödingergleichung für freies Teilchen

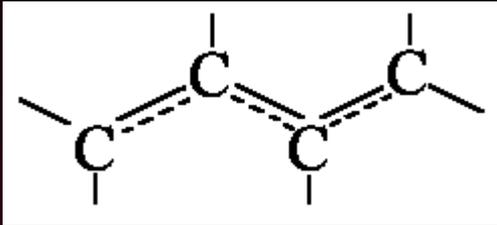
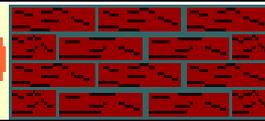
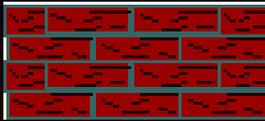
da $V(x) = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = E \psi$

umgeformt: $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$

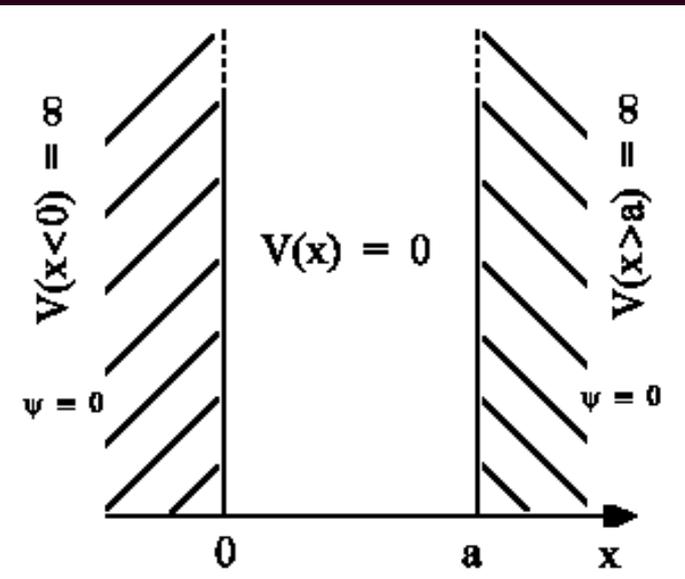
oder $\psi'' + k^2 \psi = 0$ mit $k^2 = \frac{2Em}{\hbar^2}$

Allgemeine Lösung: $\psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$





In konjugierten Systemen haben die π -Elektronen die ganze Länge der Kette als Aufenthaltsort zur Verfügung.



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

Durch Randbedingung $\psi(0)=0$ und $\psi(a)=0$ erhält man nur dann Lösungen, wenn

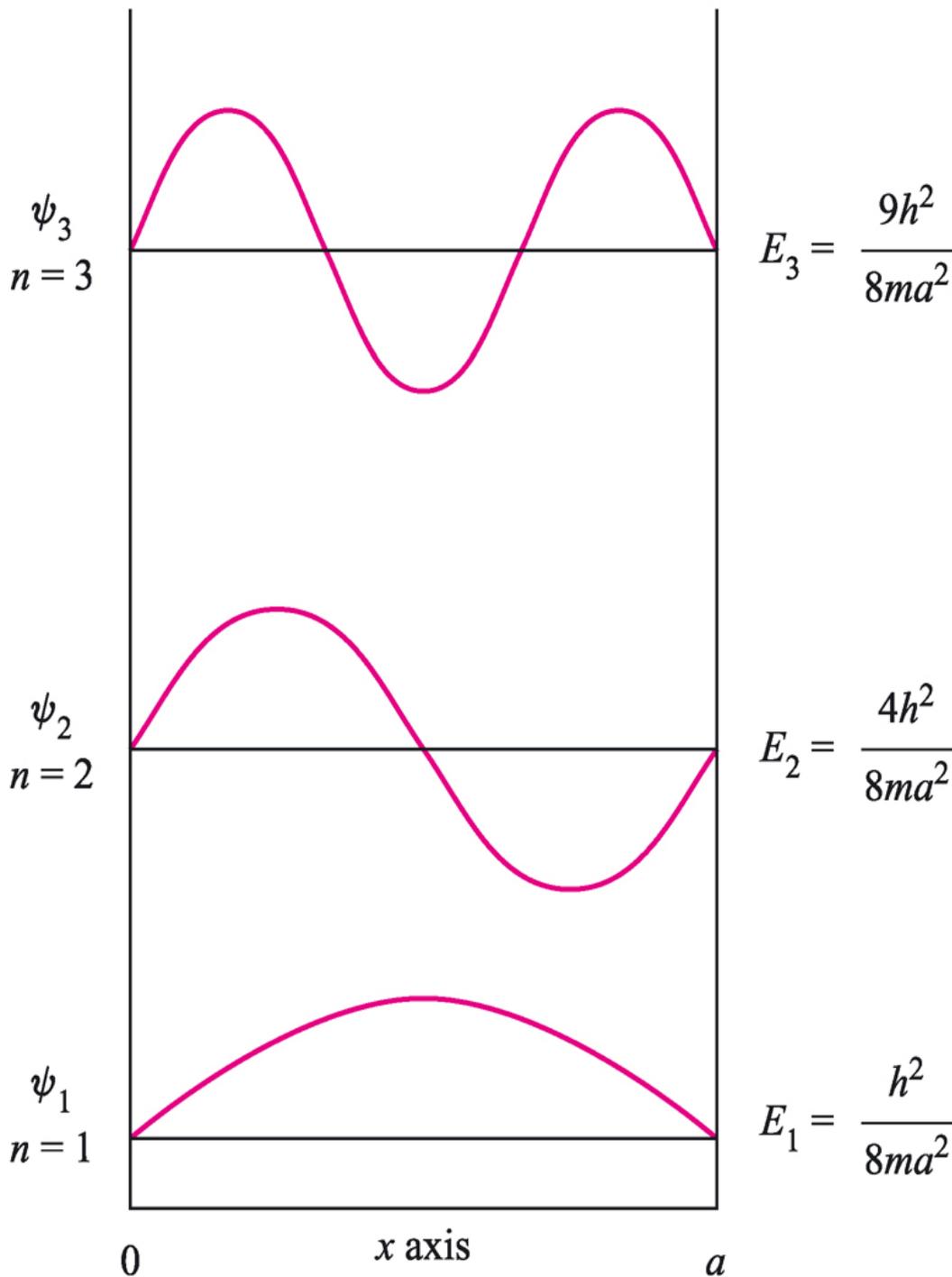
$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin(n\pi x/a)$$

Der Vorfaktor $(2/a)^{1/2}$ wird durch Normierung gewonnen:

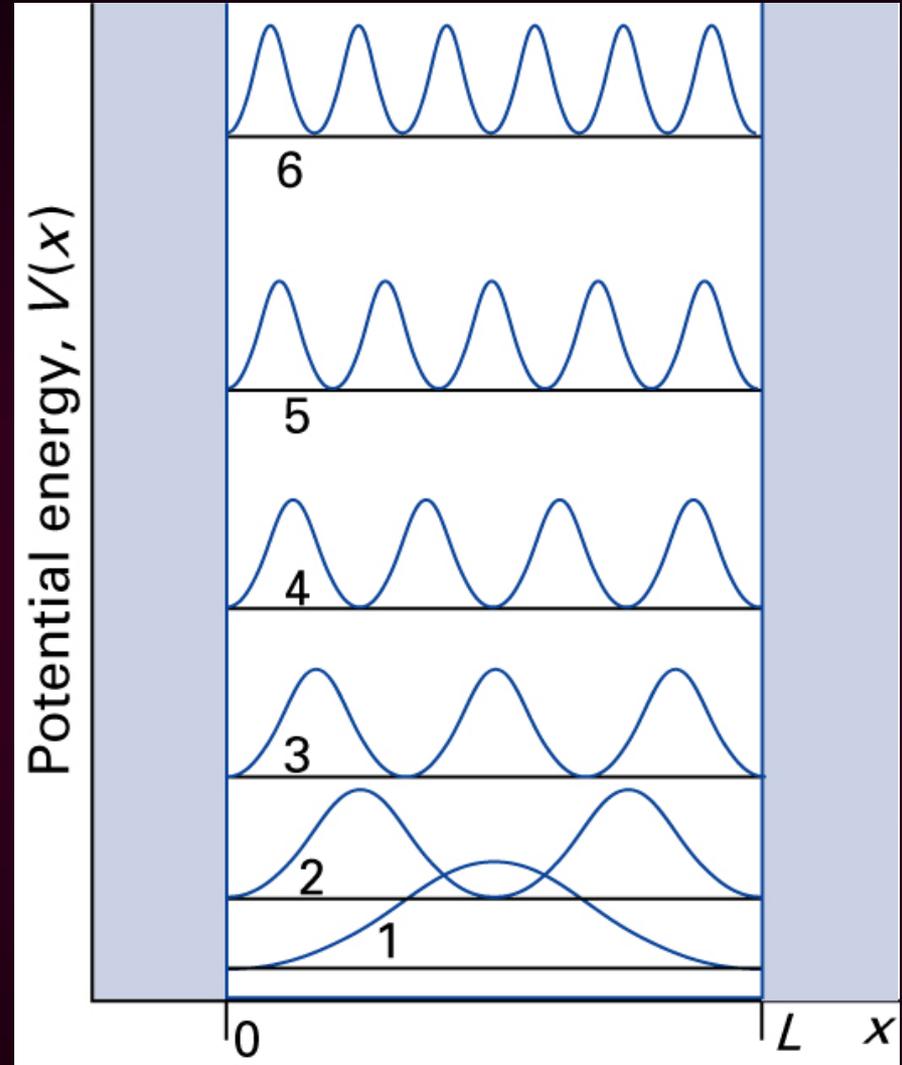
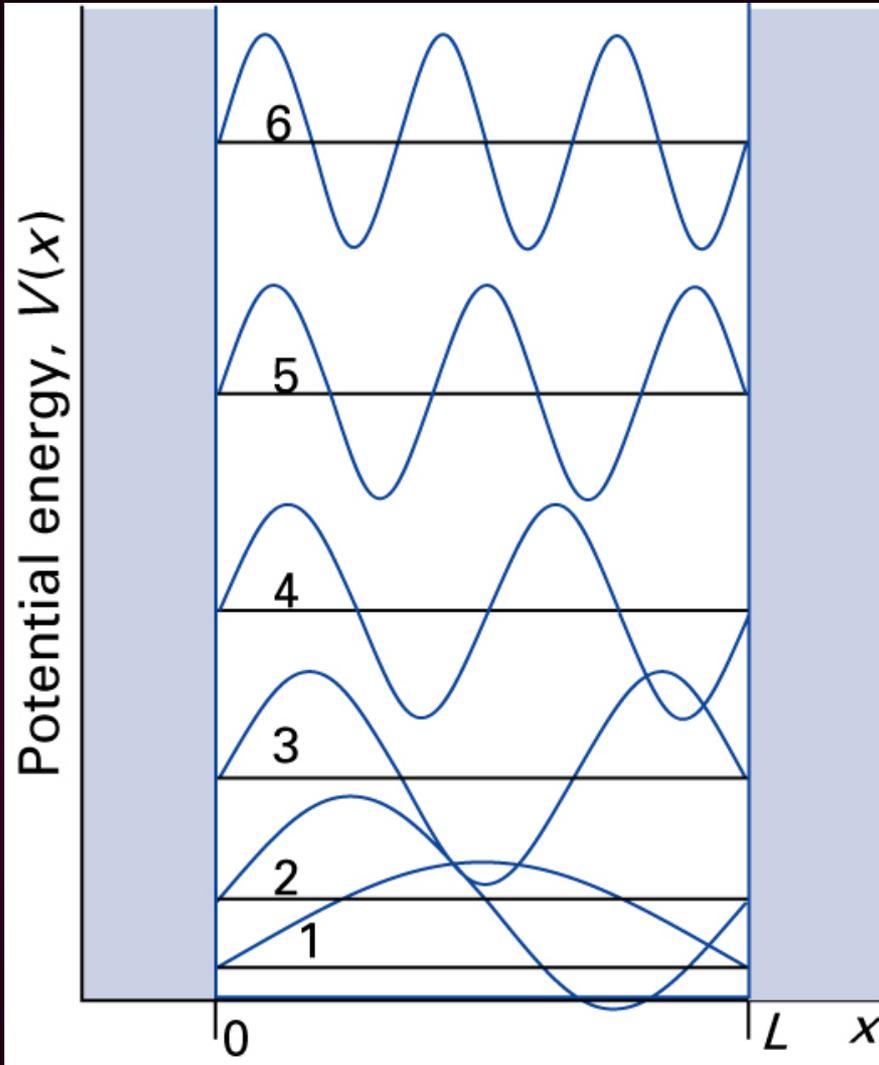
$$\int_0^a |\psi_n|^2 dx = \int_0^a C^2 \sin^2(n\pi x/a) dx = C^2 \cdot \frac{1}{2} a = 1$$

Teilchen im Kasten



Darstellung der ersten Eigenfunktionen des Teilchens im Kasten mit den entsprechenden Energieeigenwerten. Man beachte, dass die Energie der Niveaus, E_n , *quadratisch* mit der Quantenzahl n ansteigt.

Teilchen im Kasten

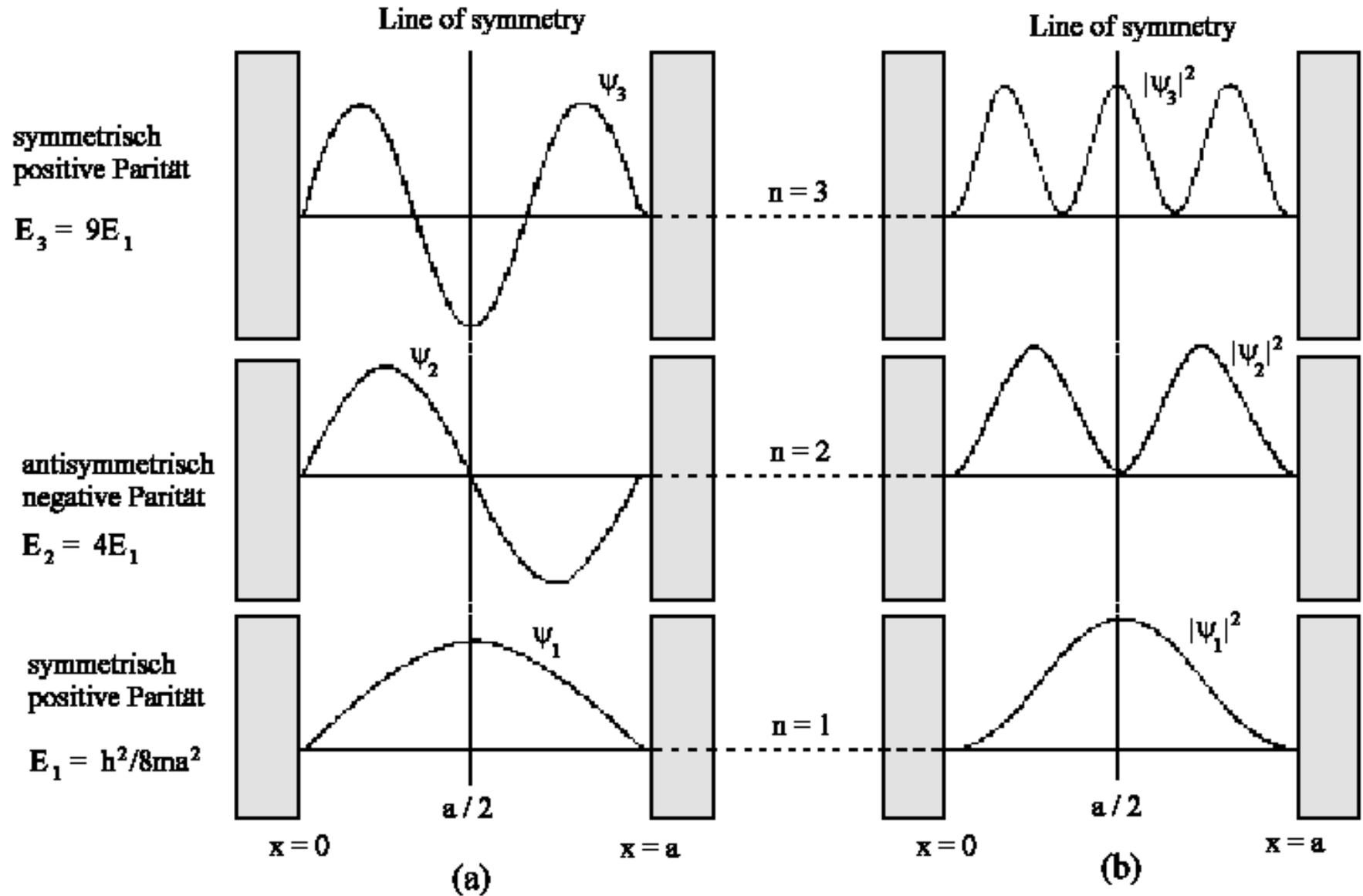


Wellenfunktion ψ

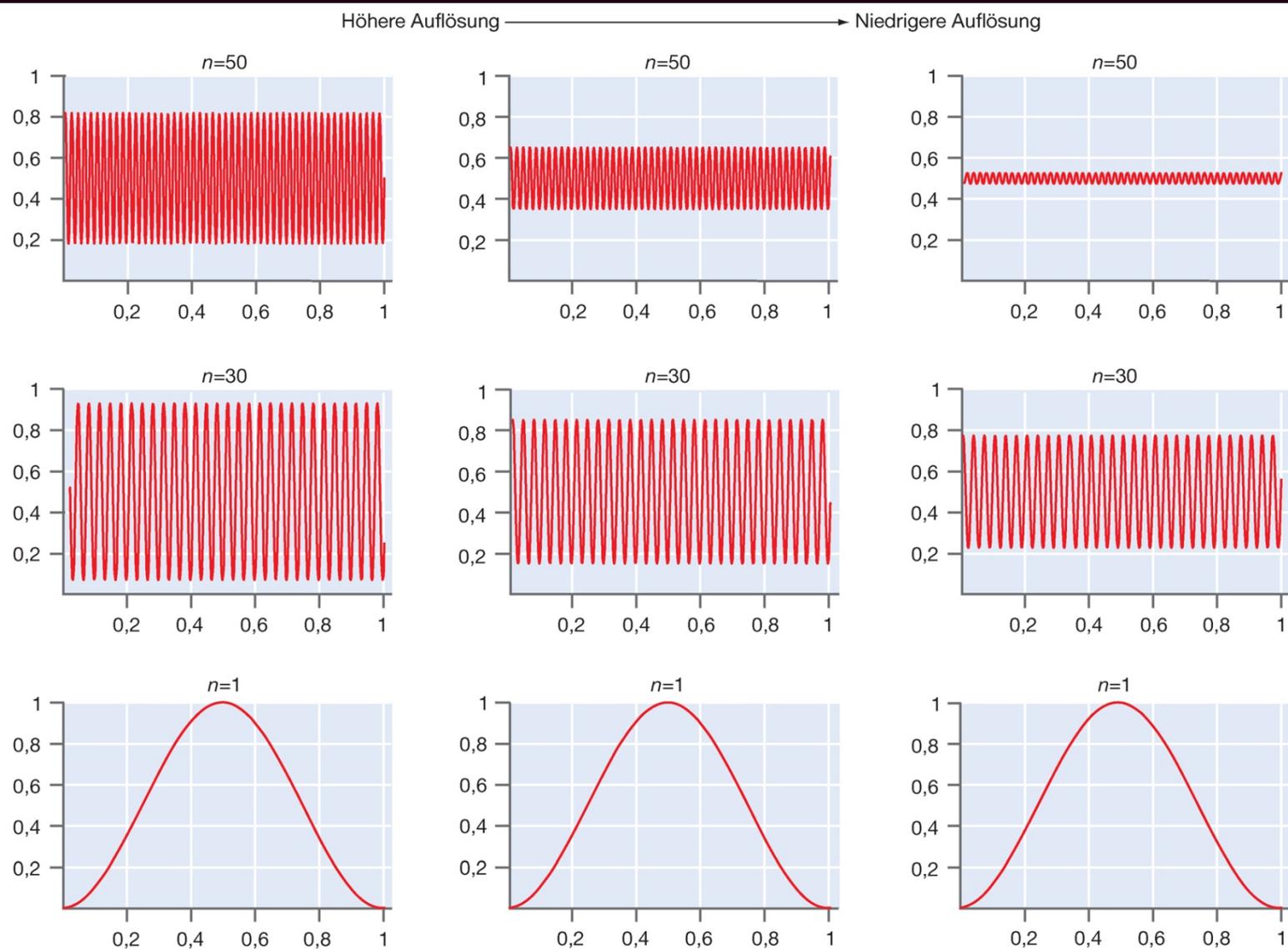
und

Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$

Teilchen im Kasten

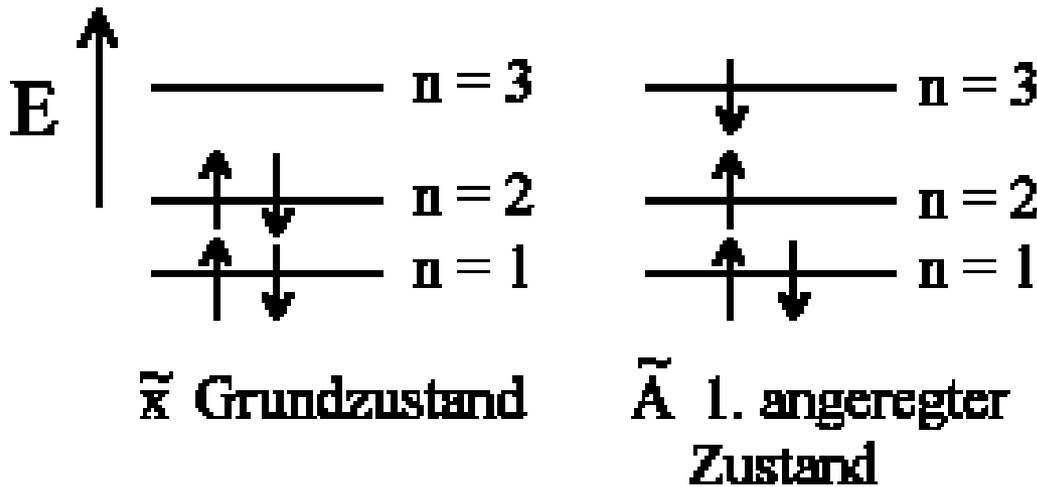


Einfluss des Auflösungsvermögen



Von links nach rechts sind die Daten von Messinstrumenten gezeigt, die über einen zunehmend großen Bereich mitteln. Bei niedriger Auflösung wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen in einem Intervall dx aufhält, mit steigendem n immer ortsunabhängiger.

Vom Butadien zum Polyene



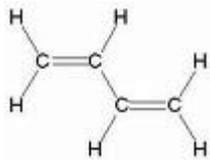
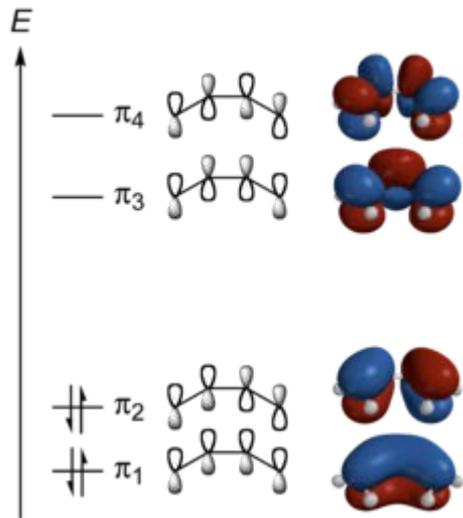
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2}[(n+1)^2 - n^2] = \frac{h^2}{8ma^2}(2n+1) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$a_{\text{exp}}^2 = (2n+1) \lambda_{\text{exp}} \cdot \frac{h}{8mc}$$

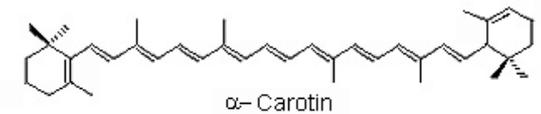
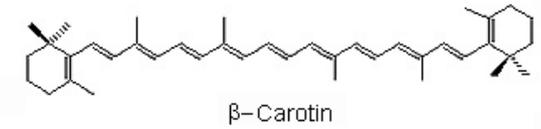
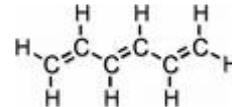
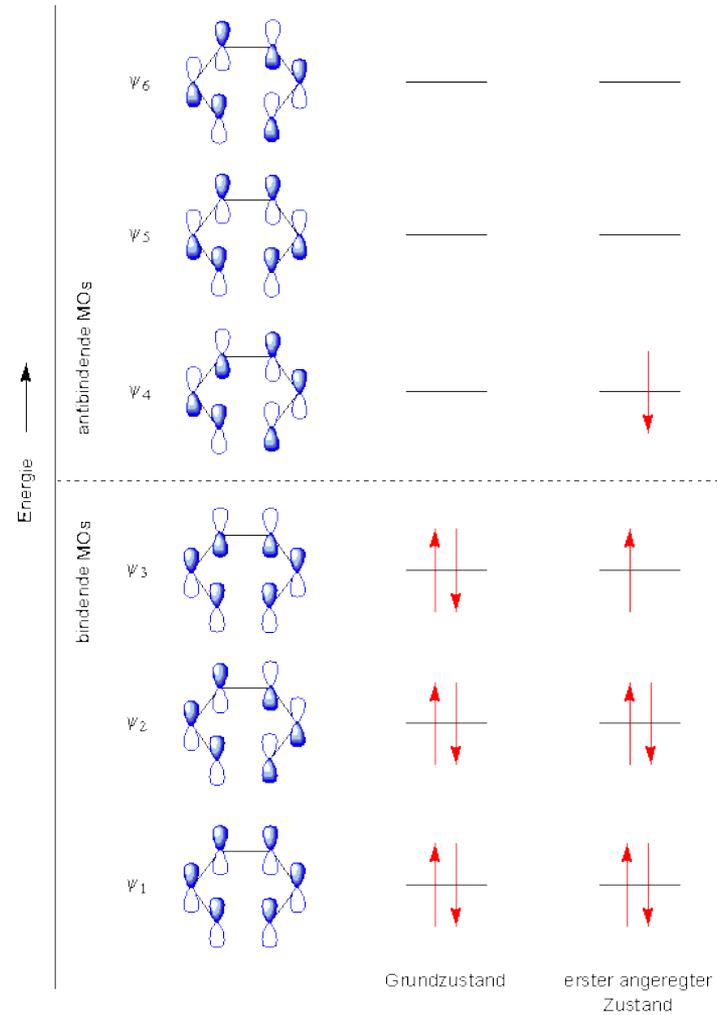
Länge einer C-C-Bindung beträgt ca. $a_0 \approx 0,139 \text{ nm}$
 Länge der konjugierten Kette
 $a_{\text{kk}} = a_0 \cdot (2n-1)$

n	Stoff	$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\rightarrow a_{\text{exp}} / \text{nm}$	$a_{\text{kk}} / \text{nm}$
2	Butadien	210	0,56	0,42
3	Hexatrien	247	0,72	0,70
4	Oktatetraen	268	0,88	0,98
5	Vitamin A	306	1,01	1,26
11	Carotin	420	1,70	2,94

Butadien



Hexatrien



Teilchen im 3D-Kasten

Im dreidimensionalen Potentialkasten führen die Begrenzungen $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ und die Unabhängigkeit der Bewegung in den drei Raumrichtungen zur

Gesamtwellenfunktion $\psi(x,y,z) = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y) \cdot \psi_z(z)$:

$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \cdot \sin(n_x \pi x / a) \cdot \sin(n_y \pi y / b) \cdot \sin(n_z \pi z / c)$$

mit den Energiezuständen:

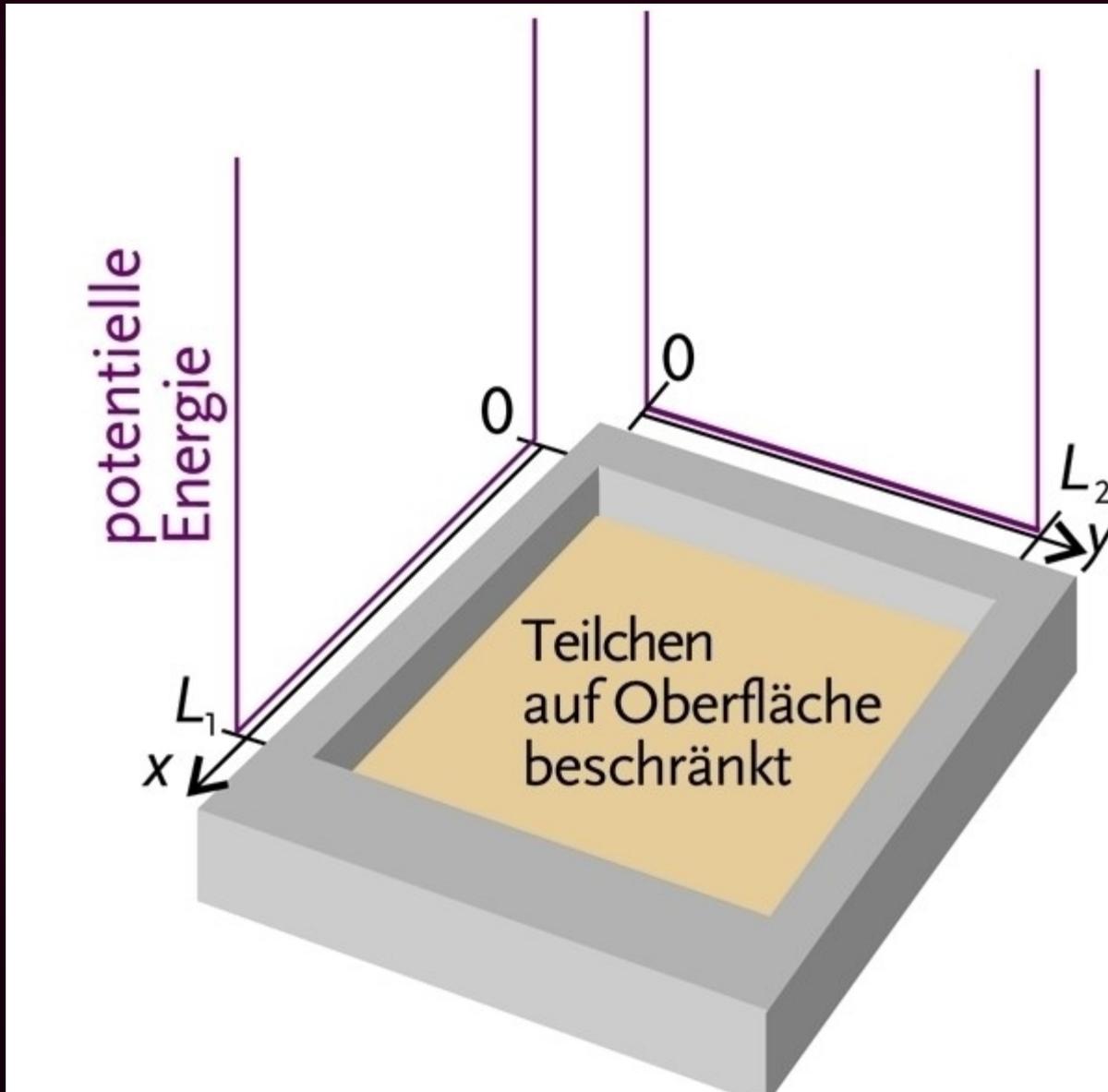
$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

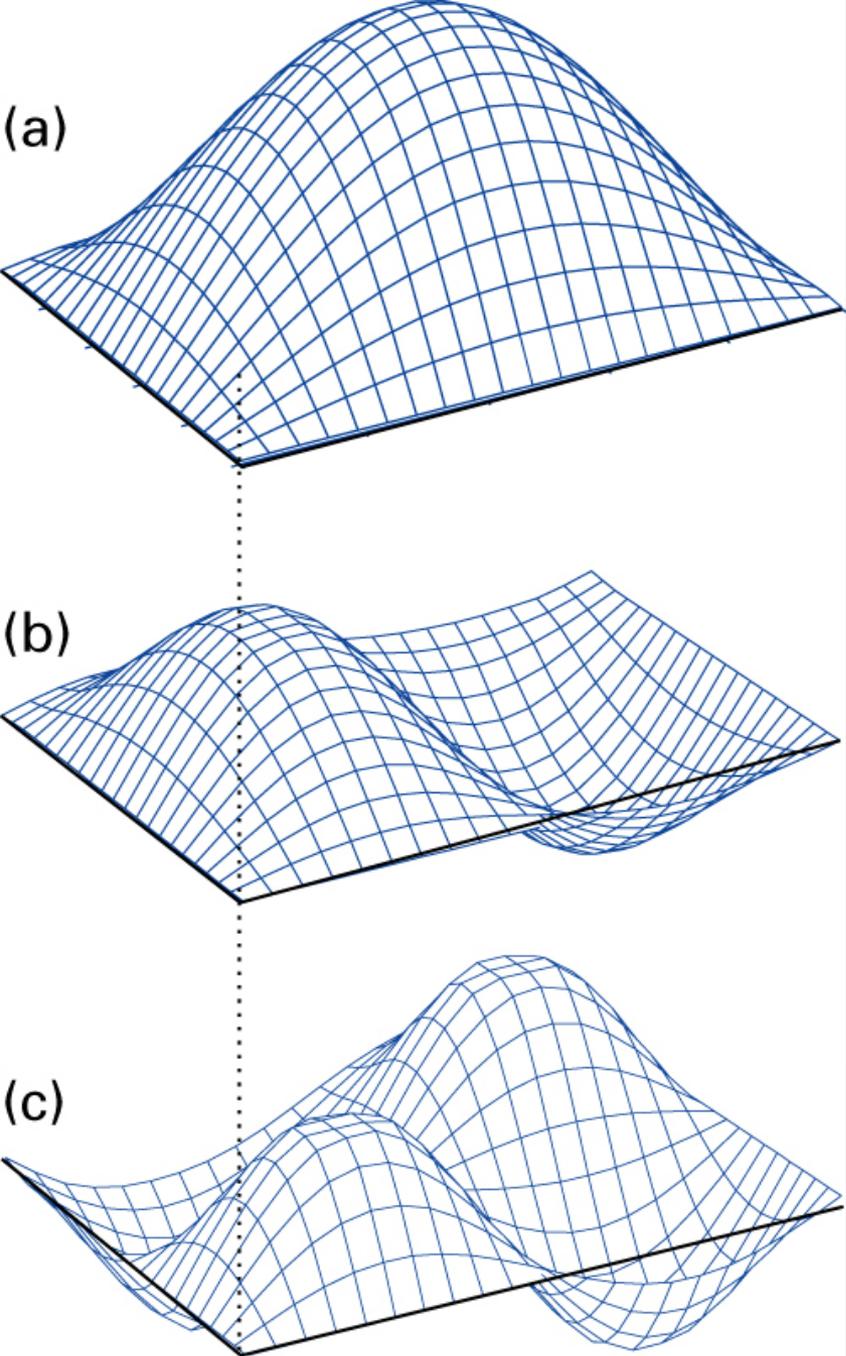
n_x , n_y und n_z ($n_i = 1, 2, 3, \dots$) sind die Quantenzustände für die x-, y-, bzw. z-Richtung

Es können unterschiedliche Wellenfunktionen den gleichen Energiewert haben. Z.B. für $a=b=c$ und $n_x=2, n_y=1, n_z=1$ oder $n_x=1, n_y=2, n_z=1$ oder $n_x=1, n_y=1, n_z=2$ ist die Energie jeweils immer $E = 6 \cdot \frac{h^2}{8ma^2}$

Man spricht dann von der *Entartung* der Wellenfunktion.

Teilchen im zweidimensionalen Kasten

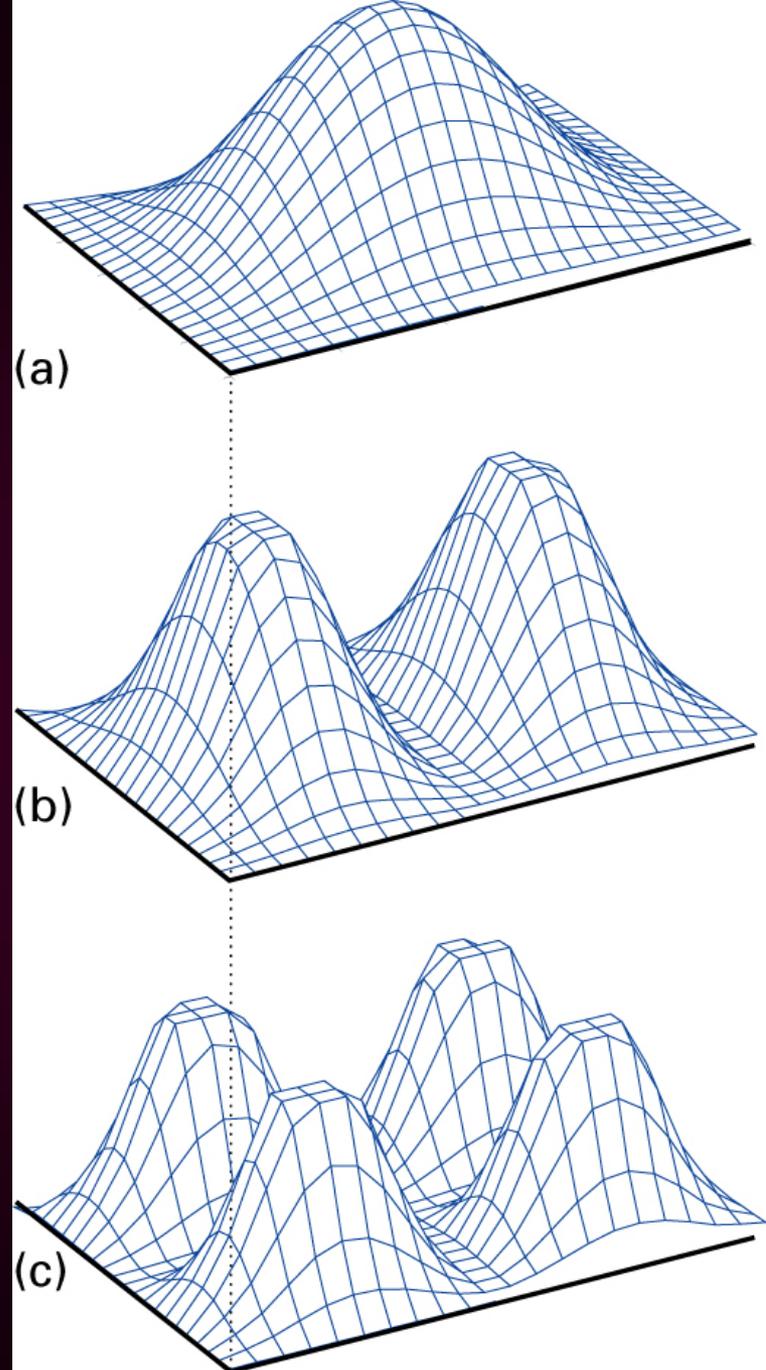




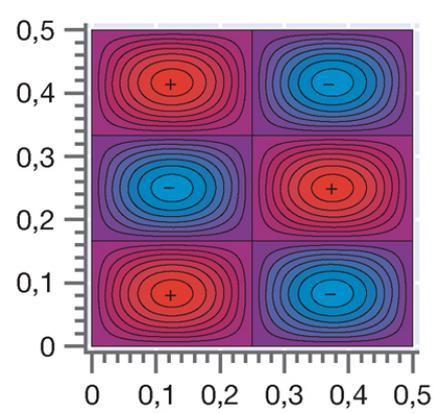
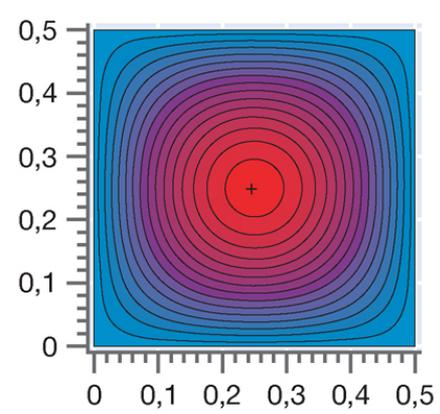
2D Kasten

links:
 $\psi(x,y)$

rechts:
 $|\psi|^2(x,y)$

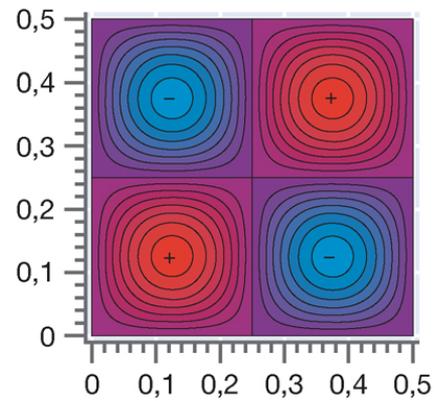
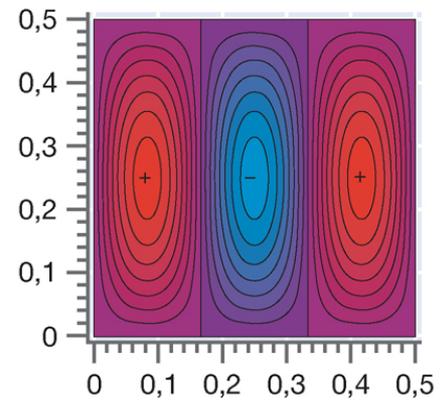


2D - Kasten



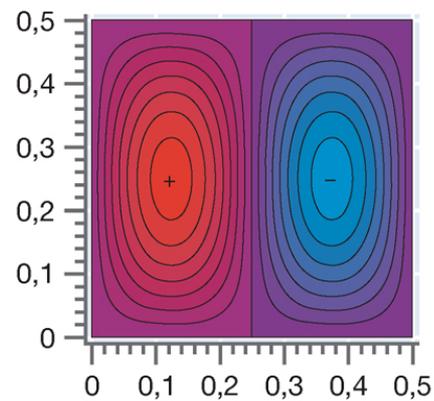
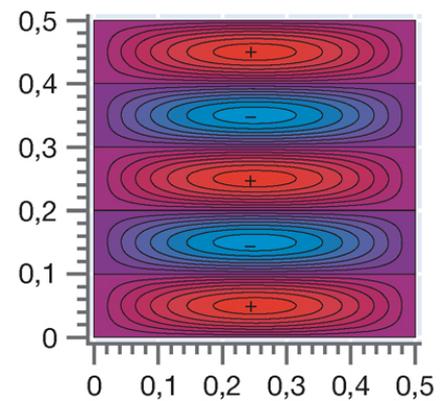
(a)

(b)



(c)

(d)

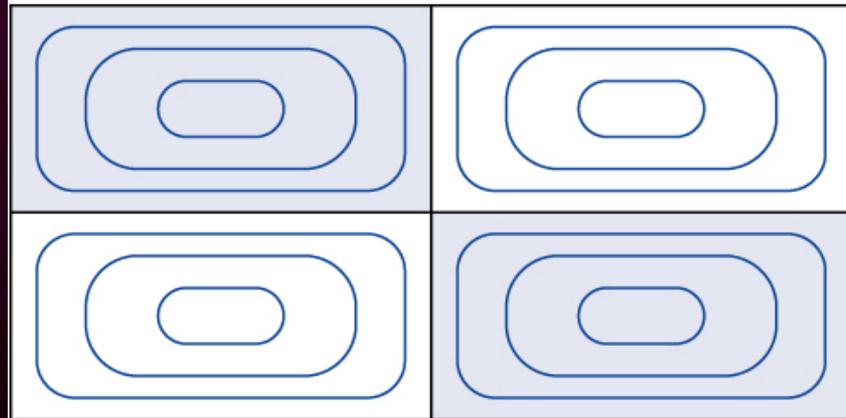
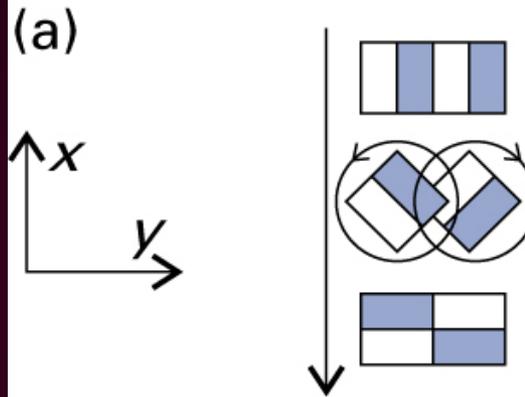
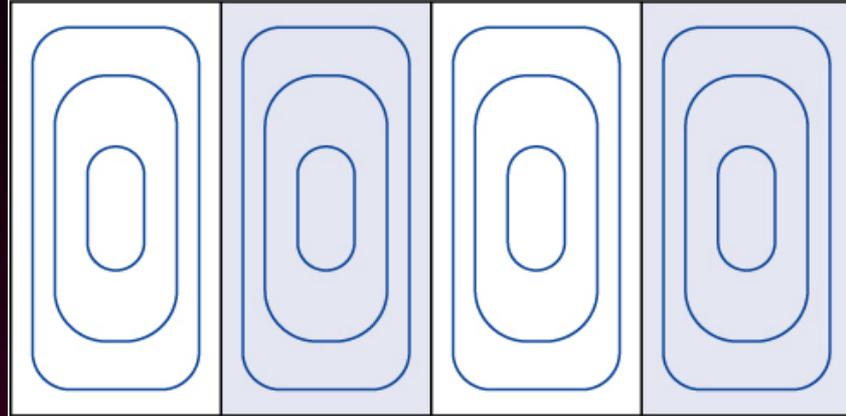
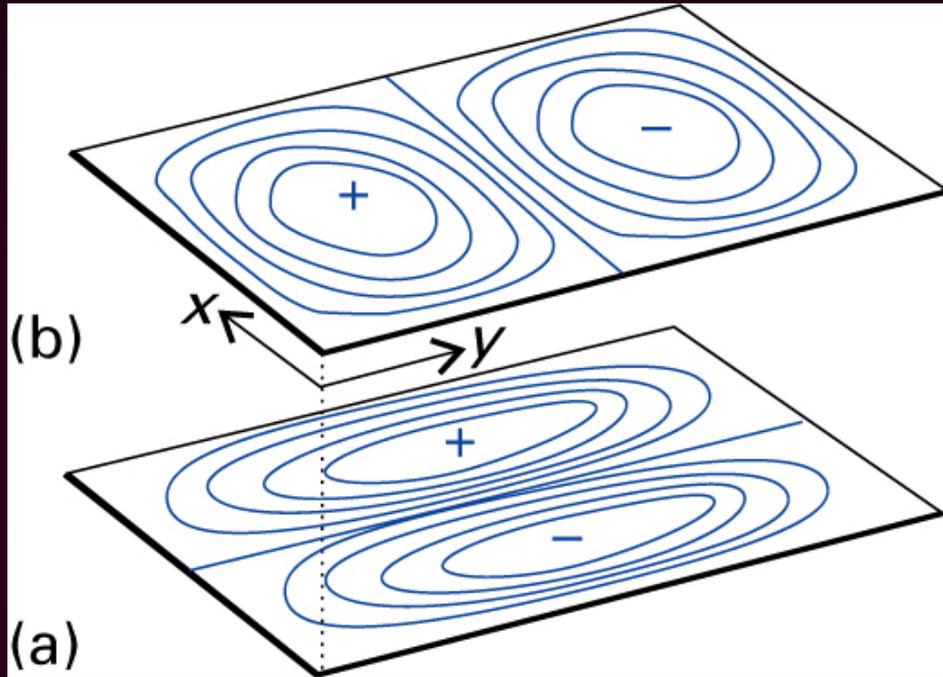


(e)

(f)

ufbau der Materie

Entartung und Symmetrie



(b)

Entartung der Translation

$$\text{3D-Kasten: } E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot K^2$$

Anzahl der Zustände $N(E)$ von $E=0$ bis E entspricht dem Volumen/8 einer Kugel vom Radius K ($K^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$), da n_x, n_y und $n_z > 0$ sind:

$$N(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi K^3 \right) = \frac{\pi}{6} V \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{3/2}$$

(da $K = a(8mE/h^2)^{1/2}$ und $V = a^3$)

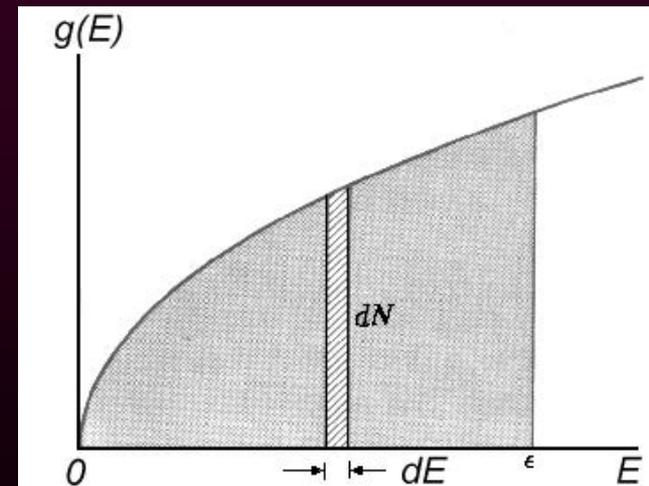
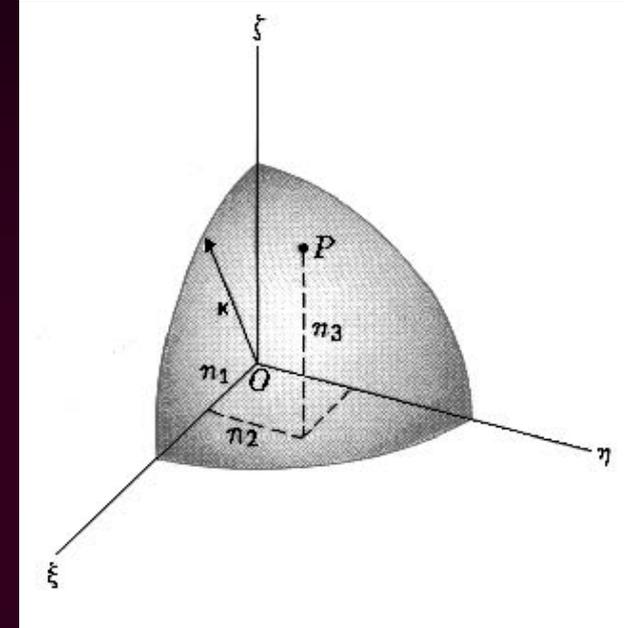
Anzahl der Zustände im Intervall $[E, E+dE]$ erhalten wir durch Differenzierung nach E :

$$dN(E) = \left[\frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \right] E^{1/2} dE$$

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$$

Zustandssumme der Translation:

$$Q = \int_0^\infty e^{-E/kT} g(E) dE = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$



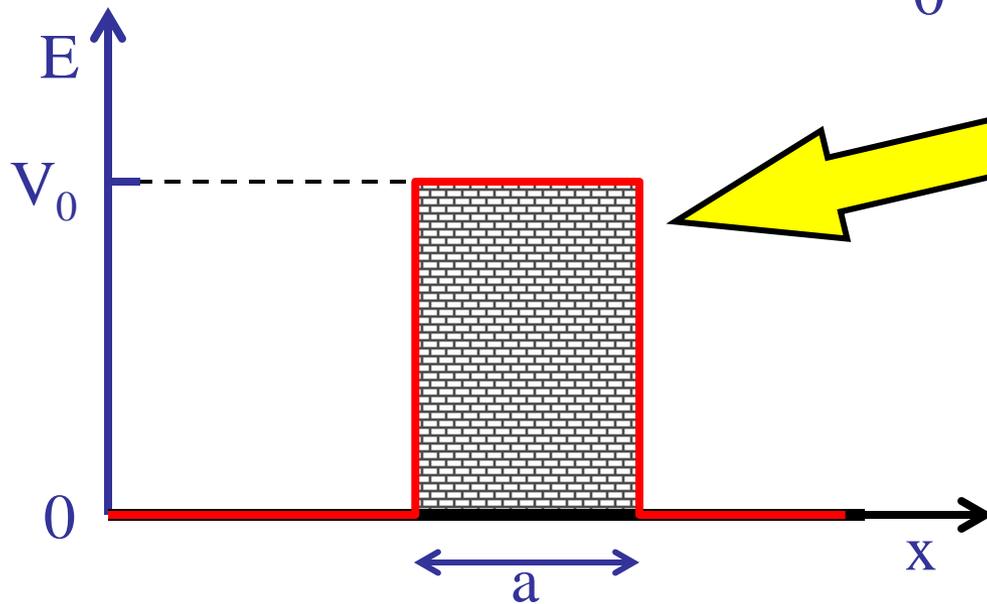
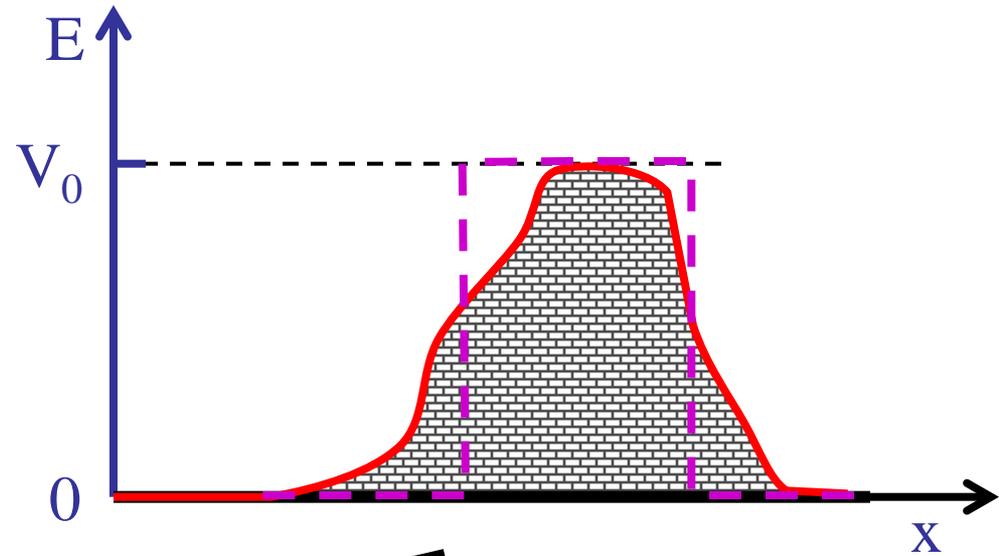
Der Tunneleffekt



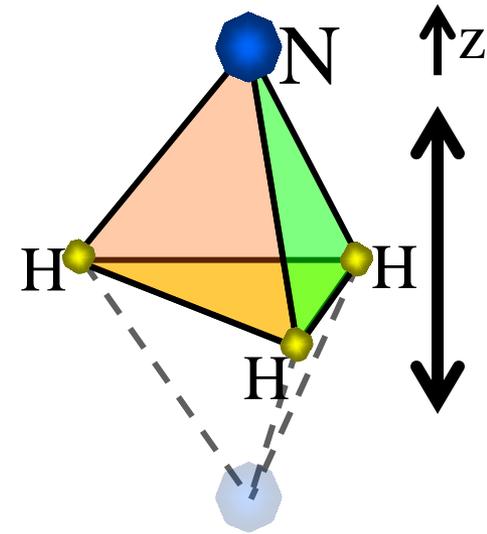
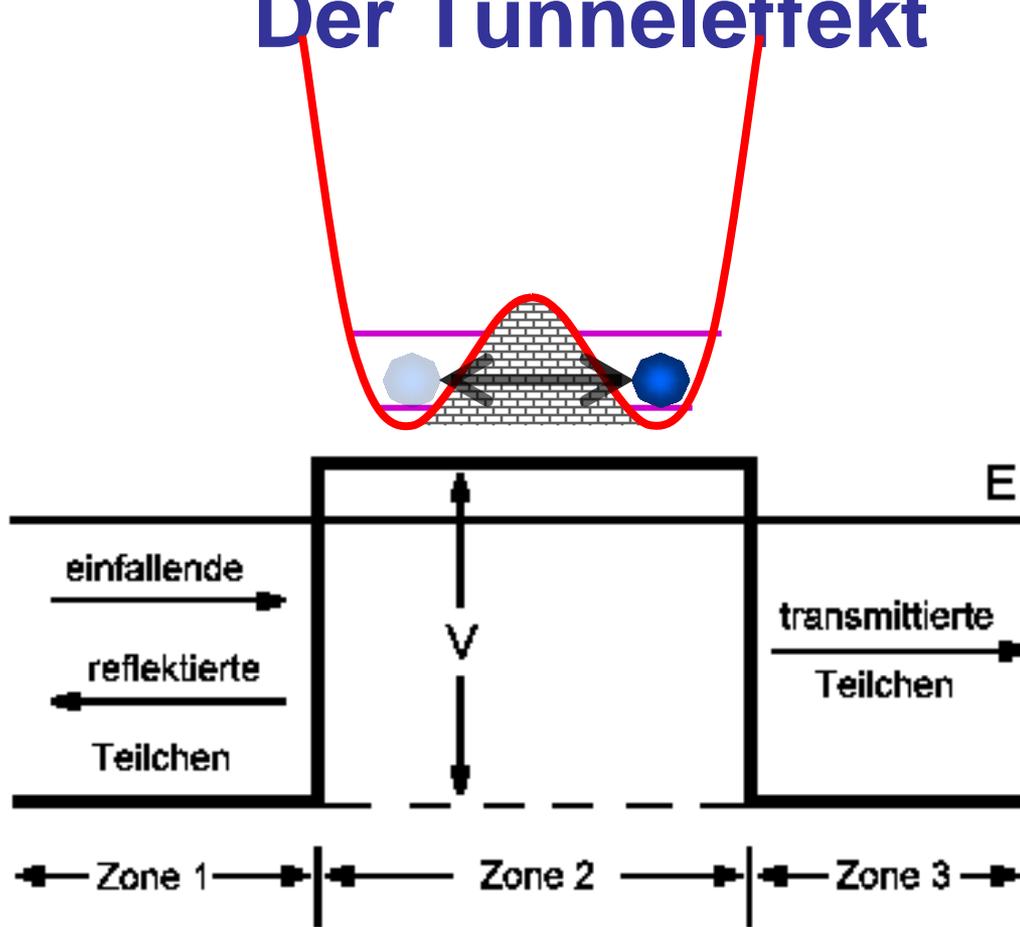
Der Tunneleffekt

Rechteckbarriere enthält die wesentlichen Prozesse

Form der Barriere \leftrightarrow Höhe und Breite



Der Tunneleffekt



Zone 1

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 + E \psi_1 = 0$$

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$$

$$k_1^2 = 2m E / \hbar^2$$

Zone 2

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 + (E - V) \psi_2 = 0$$

$$\psi_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$$

$$k_2^2 = 2m (E - V) / \hbar^2 \text{ mit } k_2 = ik$$

$$\psi_2 = A_2 e^{-kx} + B_2 e^{kx}$$

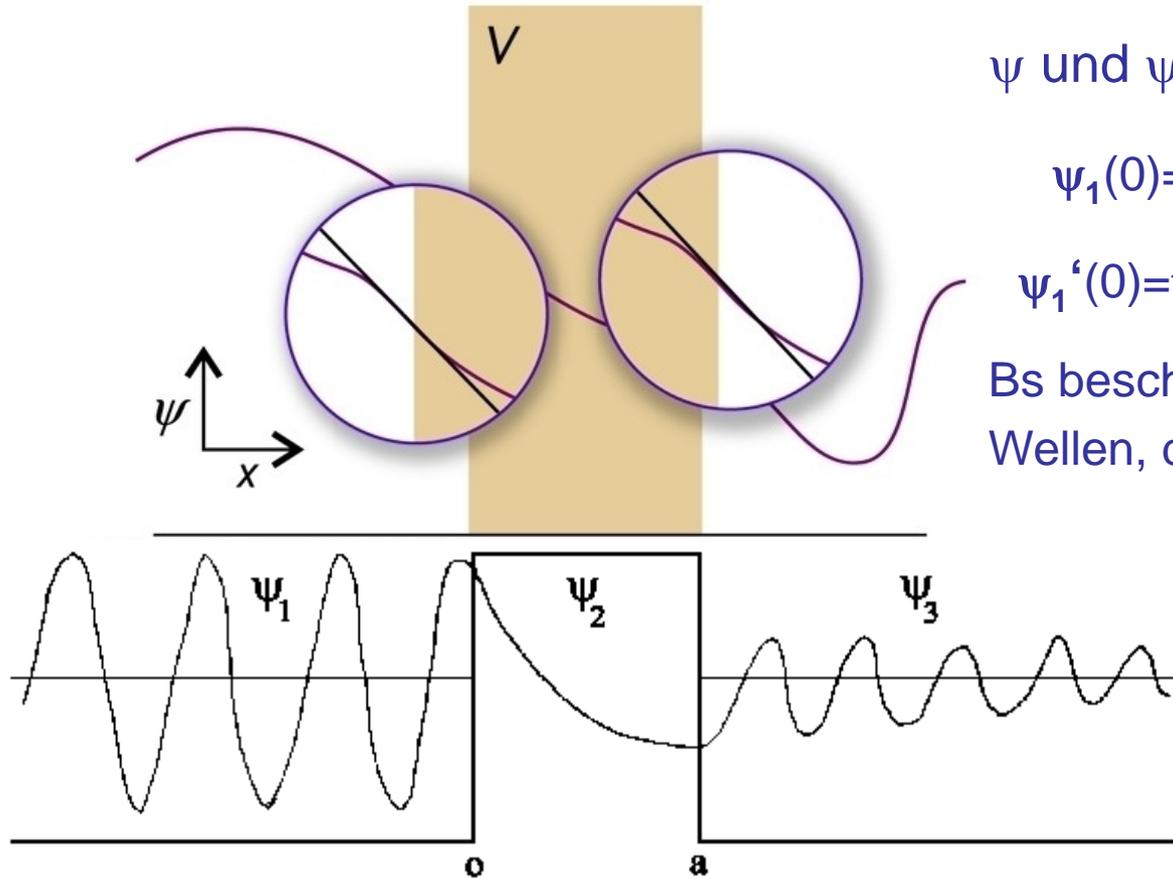
Zone 3

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_3 + E \psi_3 = 0$$

$$\psi_3 = A_3 e^{ik_3 x} + B_3 e^{-ik_3 x}$$

$$k_3^2 = k_1^2 = 2m E / \hbar^2$$

Der Tunneleffekt



ψ und ψ' müssen stetig sein:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \text{ und } \psi_2(a) = \psi_3(a)$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \text{ und } \psi_2'(a) = \psi_3'(a)$$

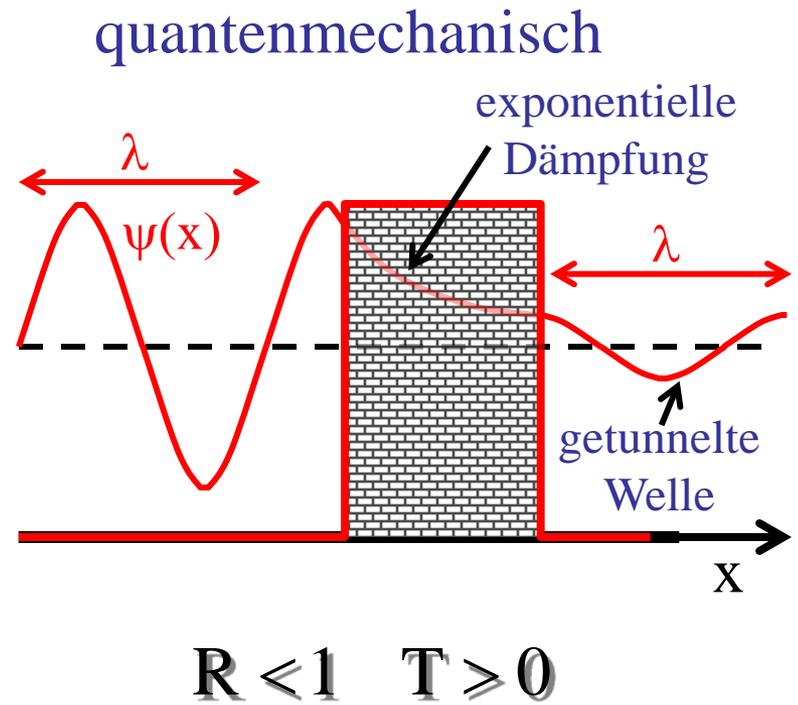
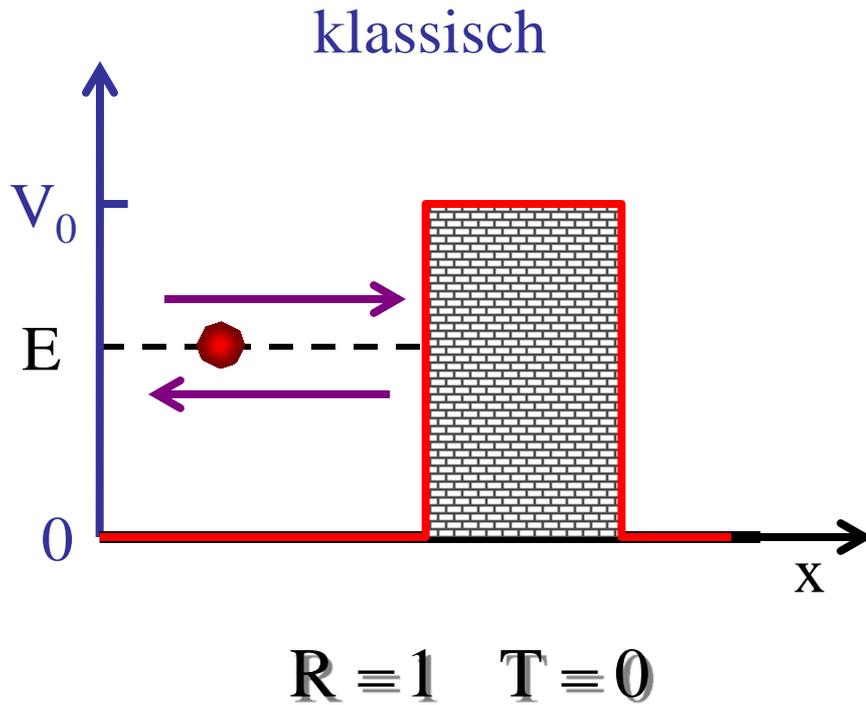
Bs beschreiben rücklaufende Wellen, daher $B_3 = 0$.

$$T = |A_3/A_1|^2$$

$$T = \left\{ 1 + \frac{\sinh^2(ka)}{4 \frac{E}{V} (1 - \frac{E}{V})} \right\}^{-1}$$

$$\text{für } ka > 1 \rightarrow T \approx 16 \frac{E}{V} (1 - \frac{E}{V}) e^{-2ka}$$

a) $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < V_0$: $k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$

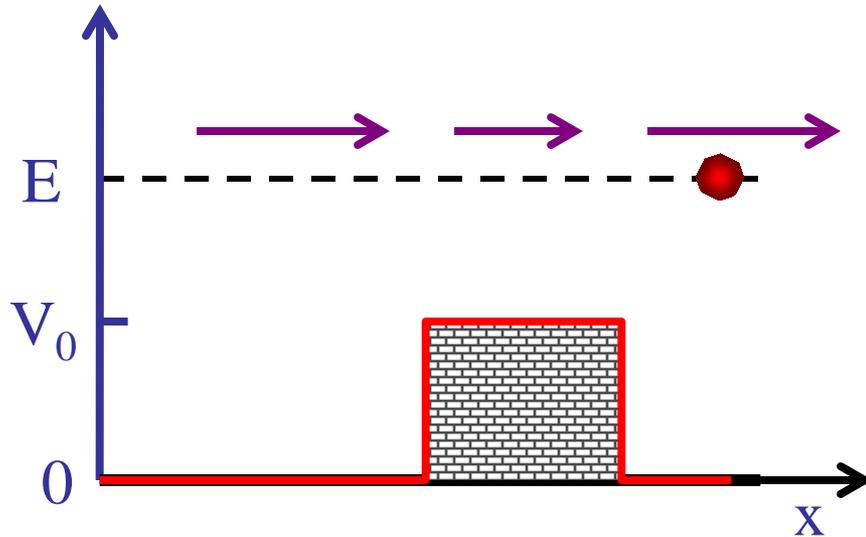


$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > V_0$$

$$k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

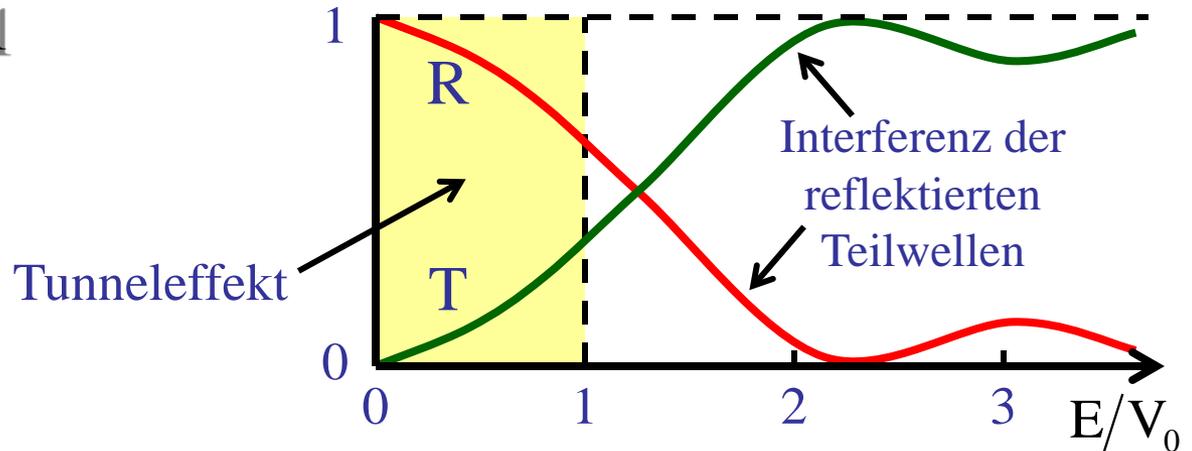
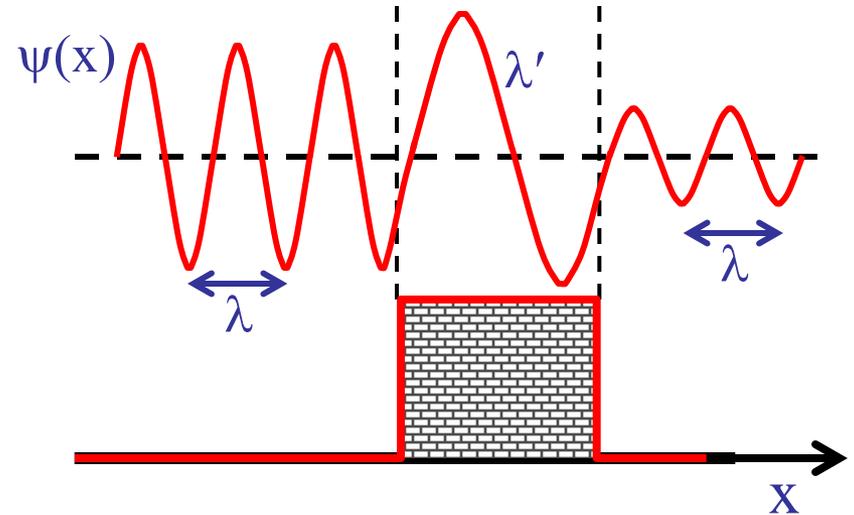
$$k' \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}$$

klassisch

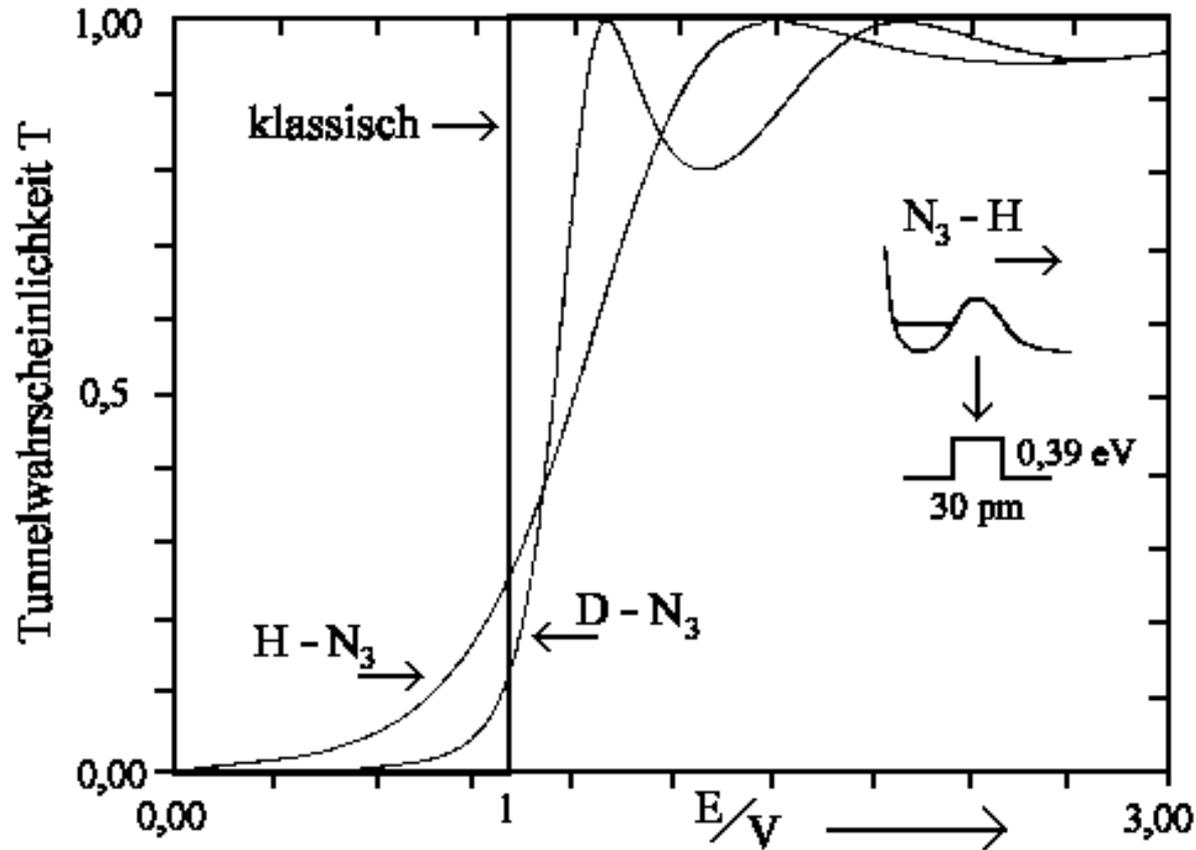


$$R \equiv 0 \quad T \equiv 1$$

quantenmechanisch



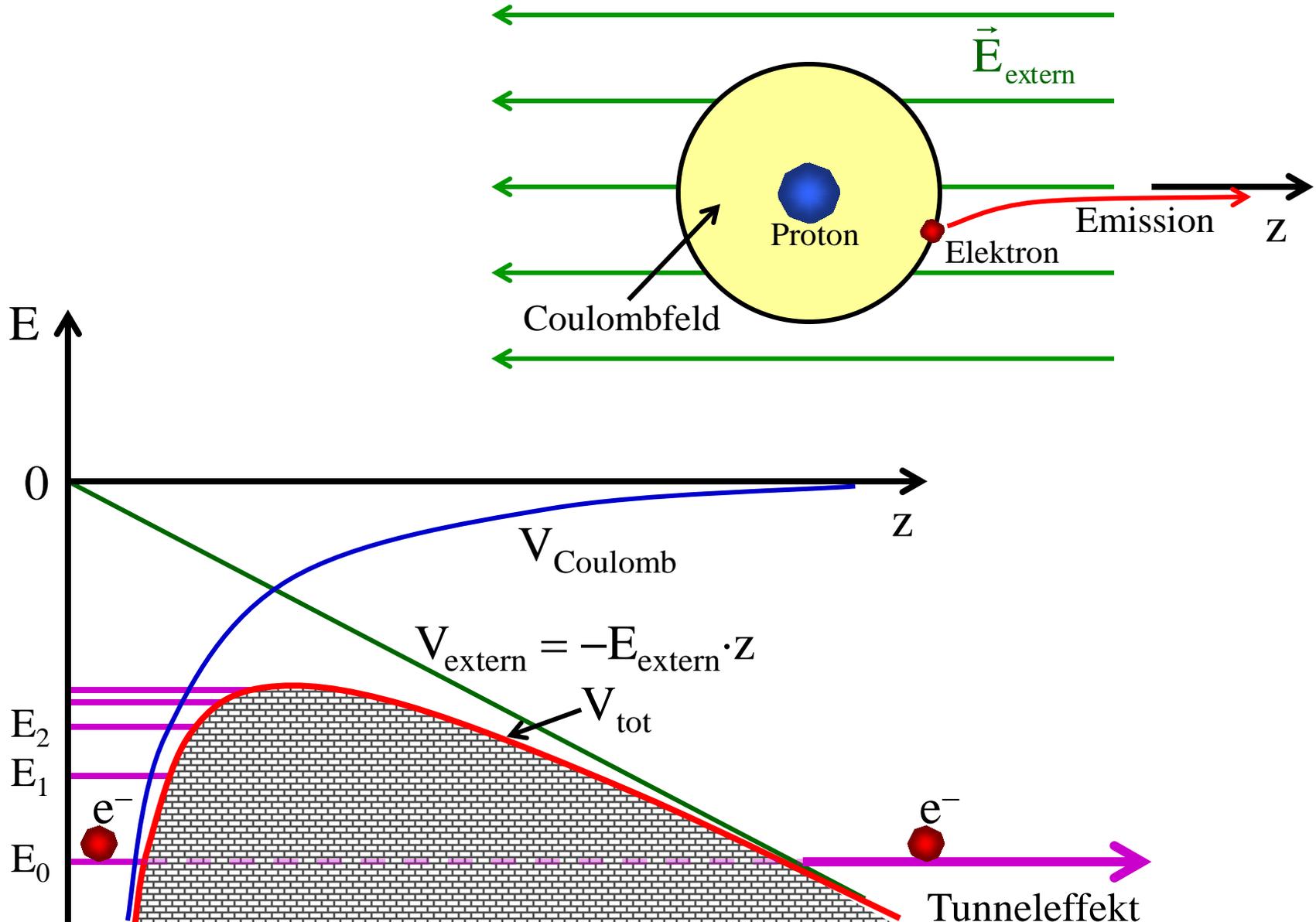
Tunneleffekt



Für $E < V$:
$$T = \left\{ 1 + \frac{\sinh^2(ka)}{4 E/V (1 - E/V)} \right\}^{-1} \quad \text{mit } k' = (2m(V-E)/\hbar^2)^{1/2}$$

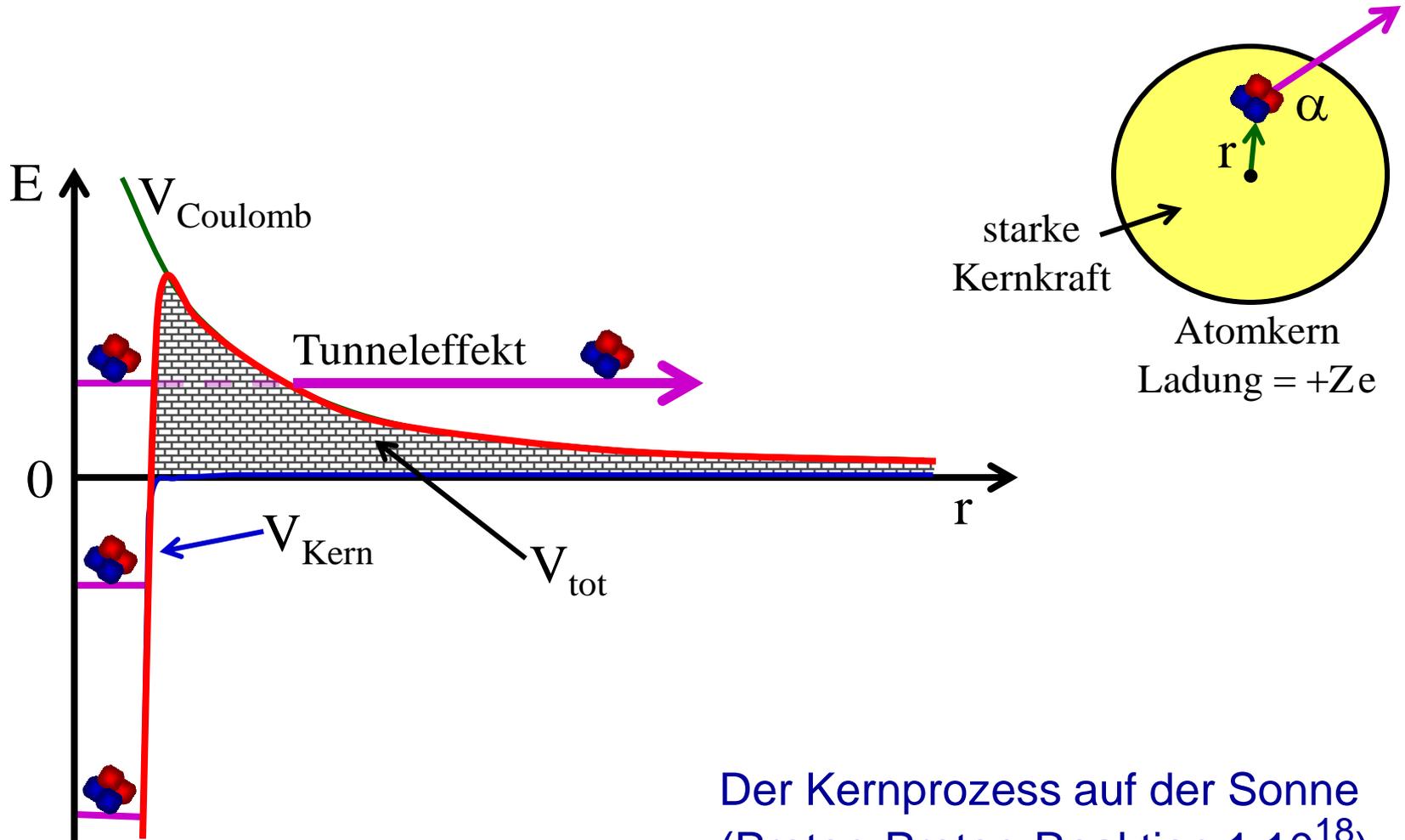
Für $E > V$:
$$T = \left\{ 1 - \frac{\sin^2(k'a)}{4 E/V (1 - E/V)} \right\}^{-1} \quad \text{mit } k' = (2m(E-V)/\hbar^2)^{1/2}$$

Experimenteller Test des Tunneleffekts (1): Feldemission des Wasserstoffs



Experimenteller Test des Tunneleffekts (2): α -Zerfall von Kernen

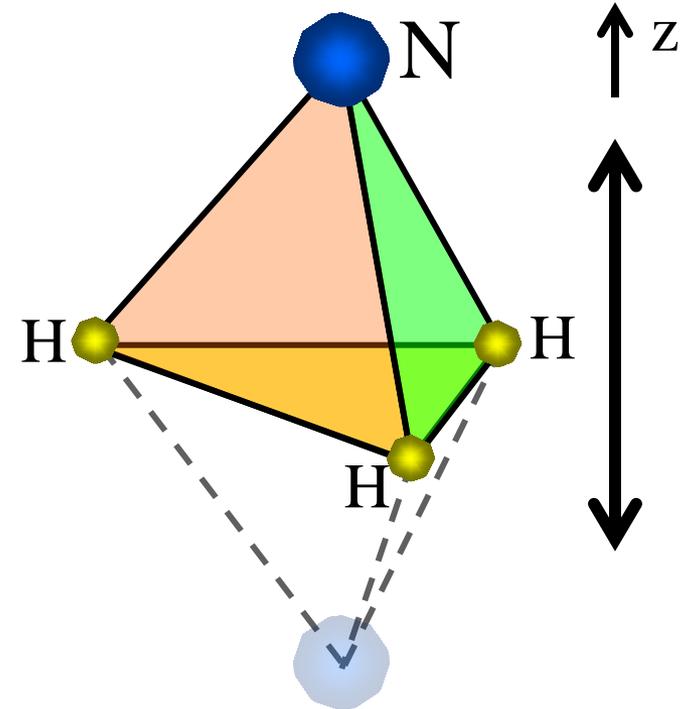
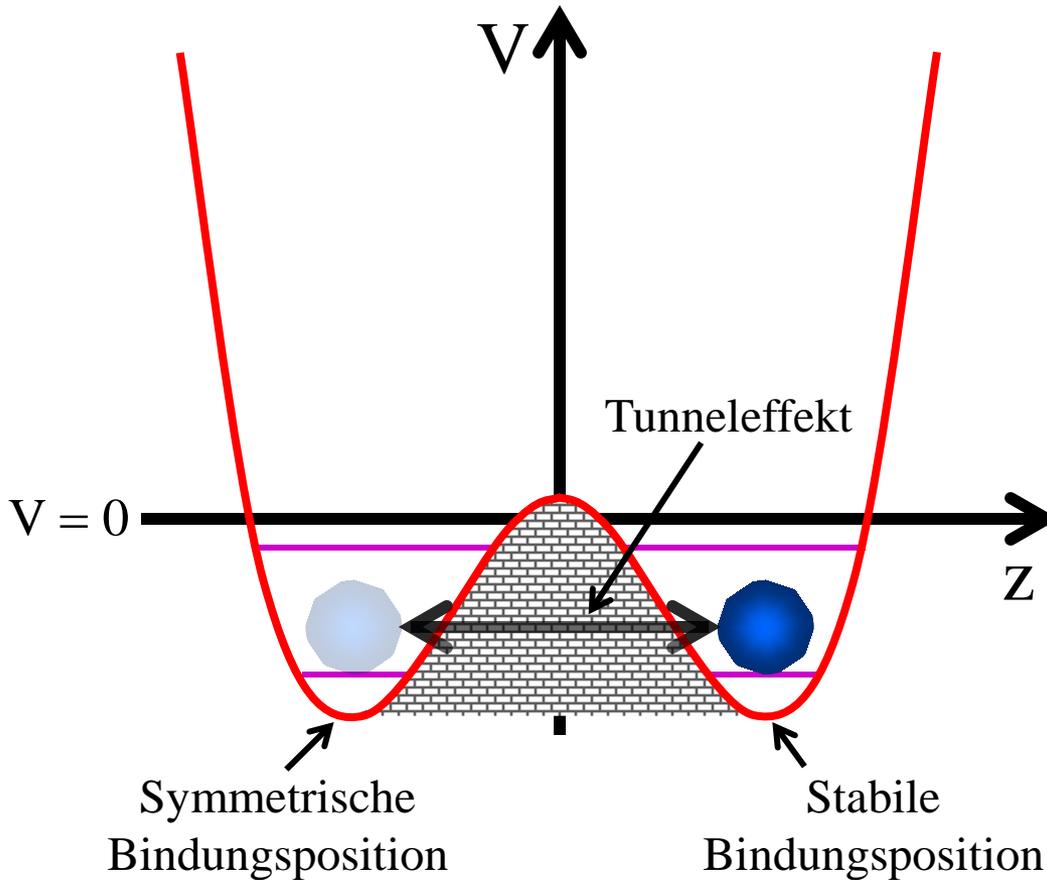
α -Teilchen = Helium-Kern (2 Protonen + 2 Neutronen), Ladung = $+2e$



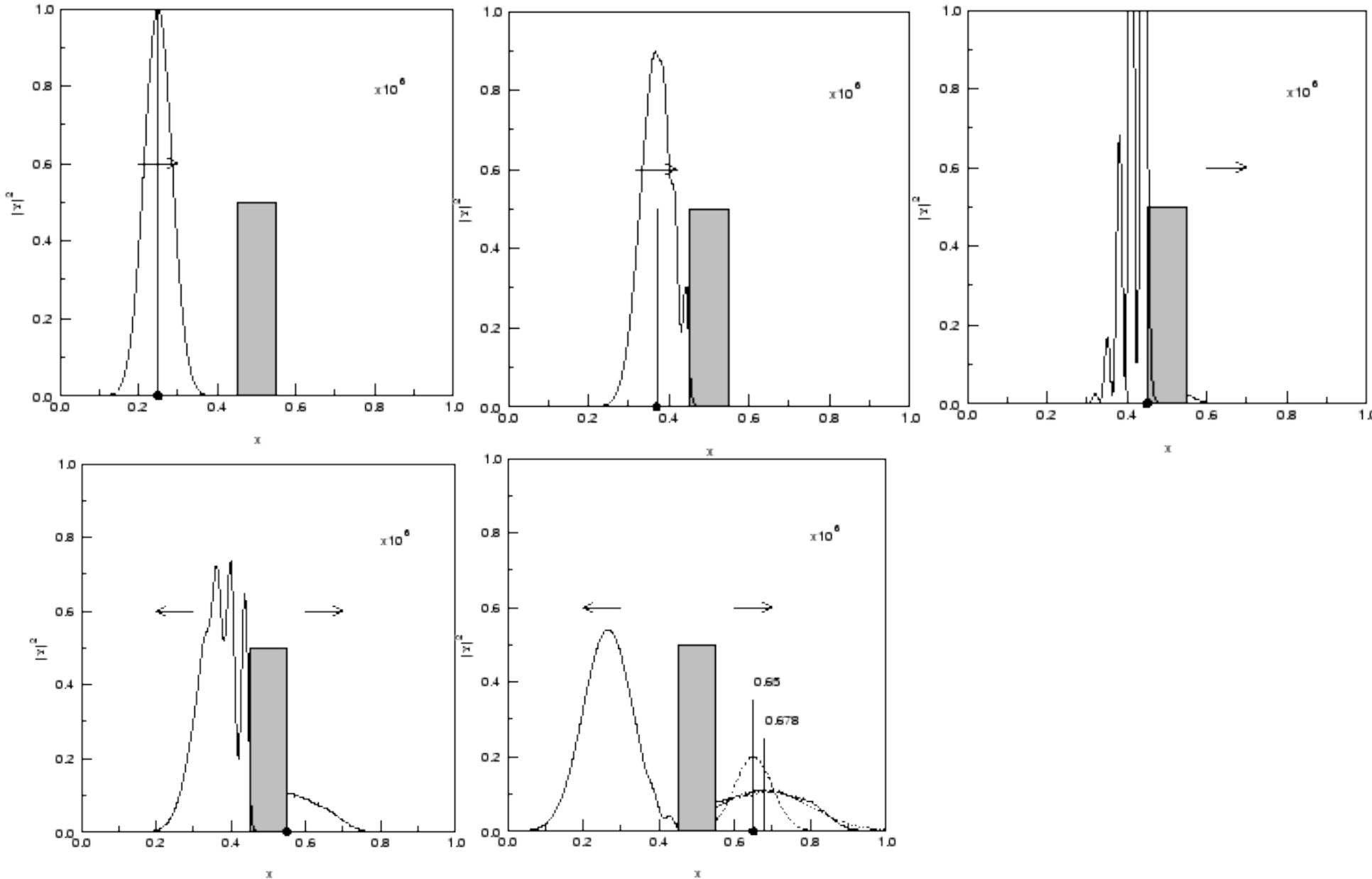
Der Kernprozess auf der Sonne
(Proton-Proton-Reaktion $1:10^{18}$)
basiert auf dem Tunneleffekt

Experimenteller Test des Tunneleffekts (3): Tunnelschwingung des NH_3 -Moleküls

Bindungsenergie des N-Atoms in H_3 -Ebene:



Der Tunneleffekt

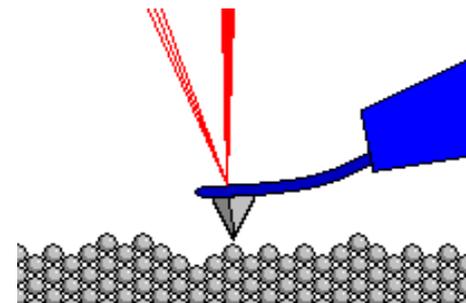


Der Tunneleffekt

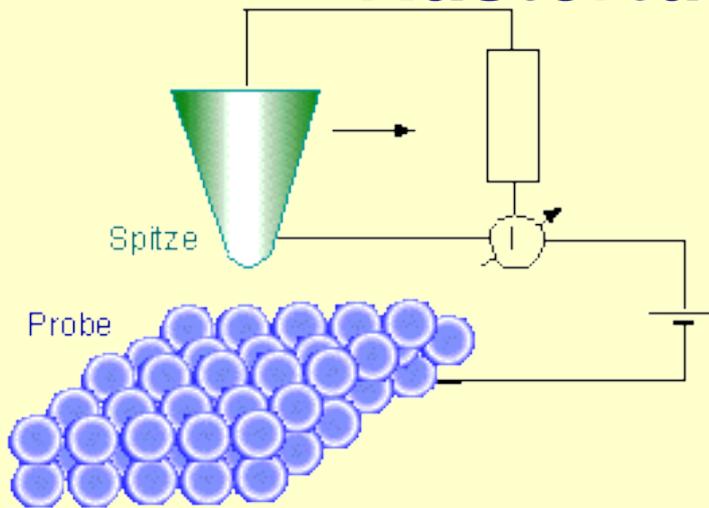


Kernprozess auf der Sonne (Proton-Proton-Reaktion $1:10^{18}$)

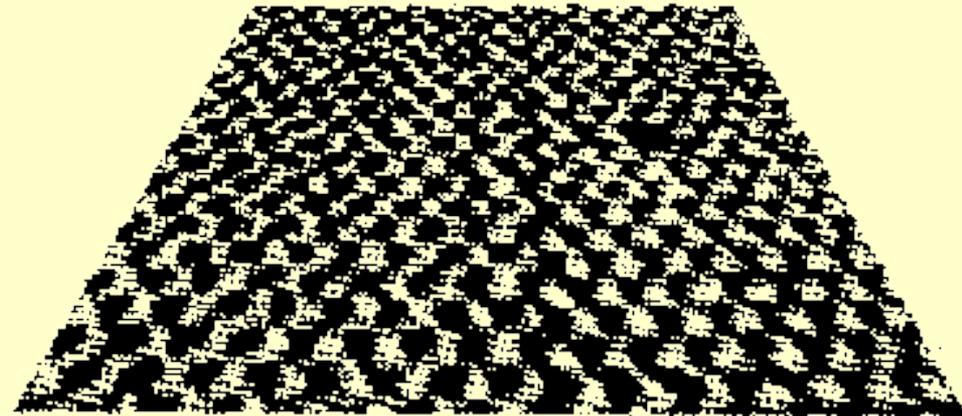
Rastertunnelmikroskop



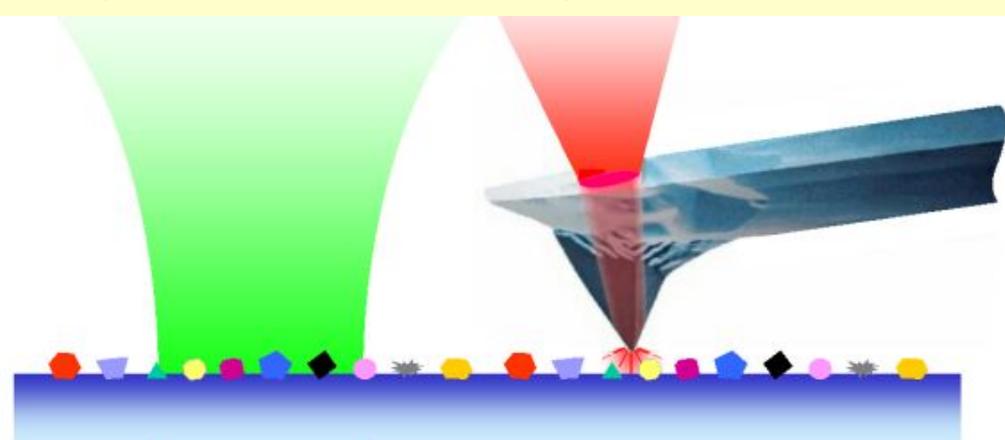
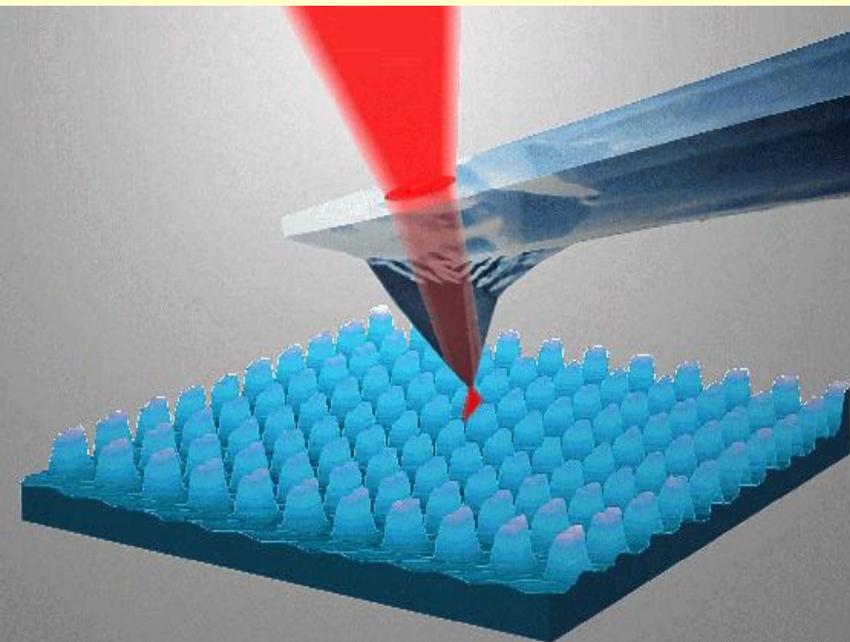
Rastertunnelmikroskop



Prinzipieller Aufbau des Rastertunnel- und des (optischen) Nahfeldmikroskops



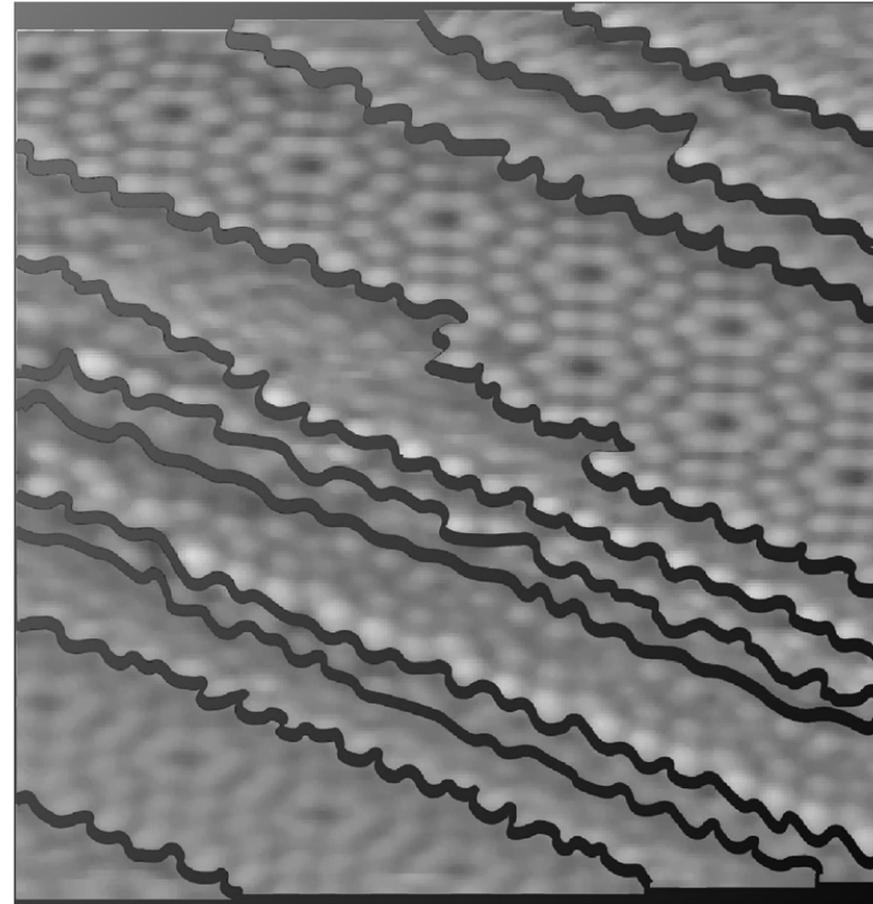
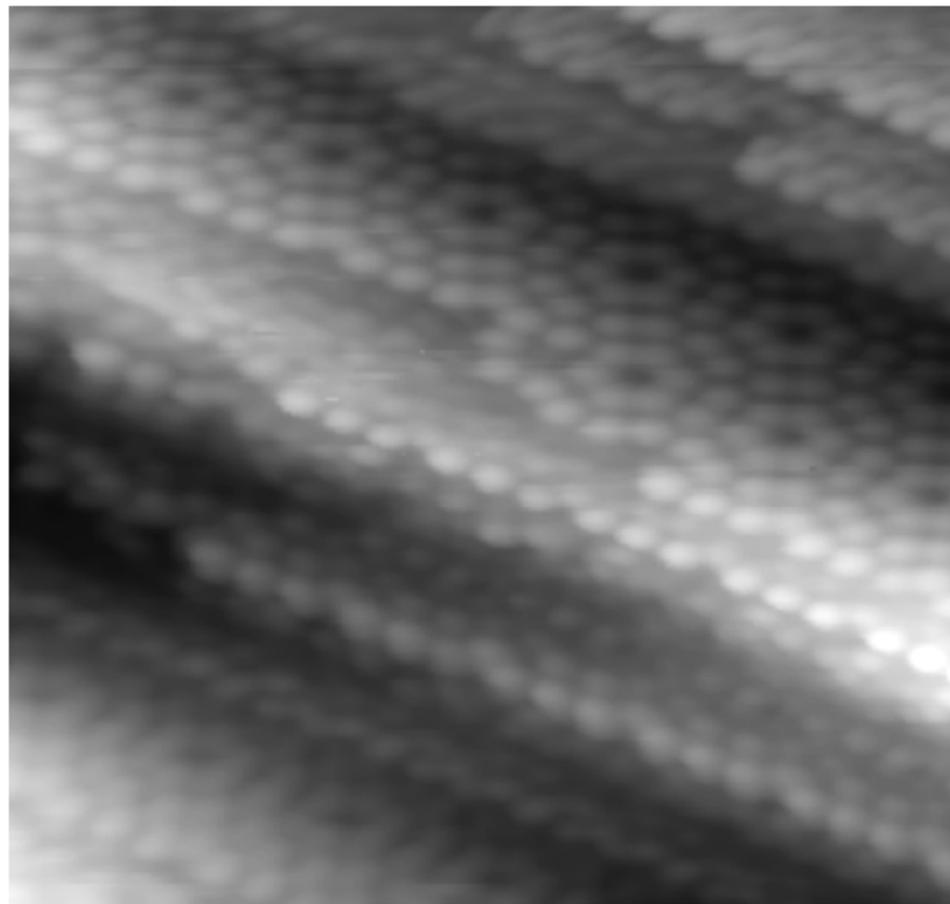
Das "kleinste Loch der Welt": Aufnahme mit dem Rastertunnel-mikroskop einer MoS_2 -Oberfläche, in der ein einzelnes Atom fehlt. (Quelle: W.Heckl, LMU München)



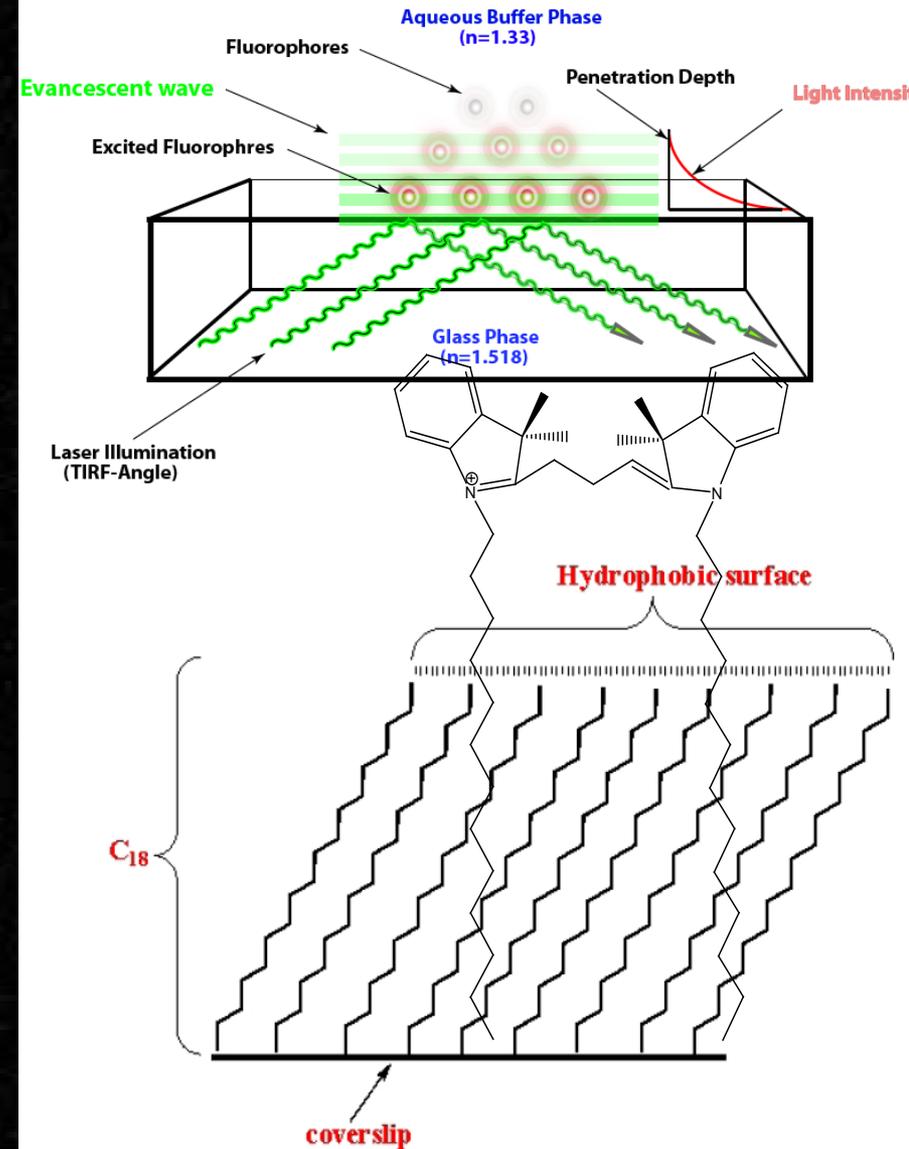
conventional microscopy
resolution limit:
features $\lesssim \lambda/2$ are **not resolved**

near-field optical microscopy
diffraction limit circumvented:
much smaller features **can be resolved**

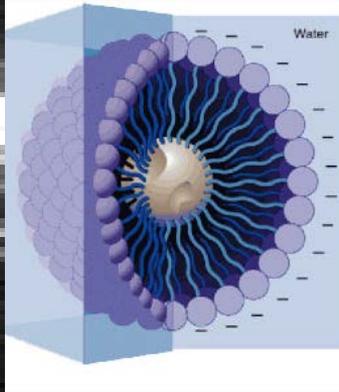
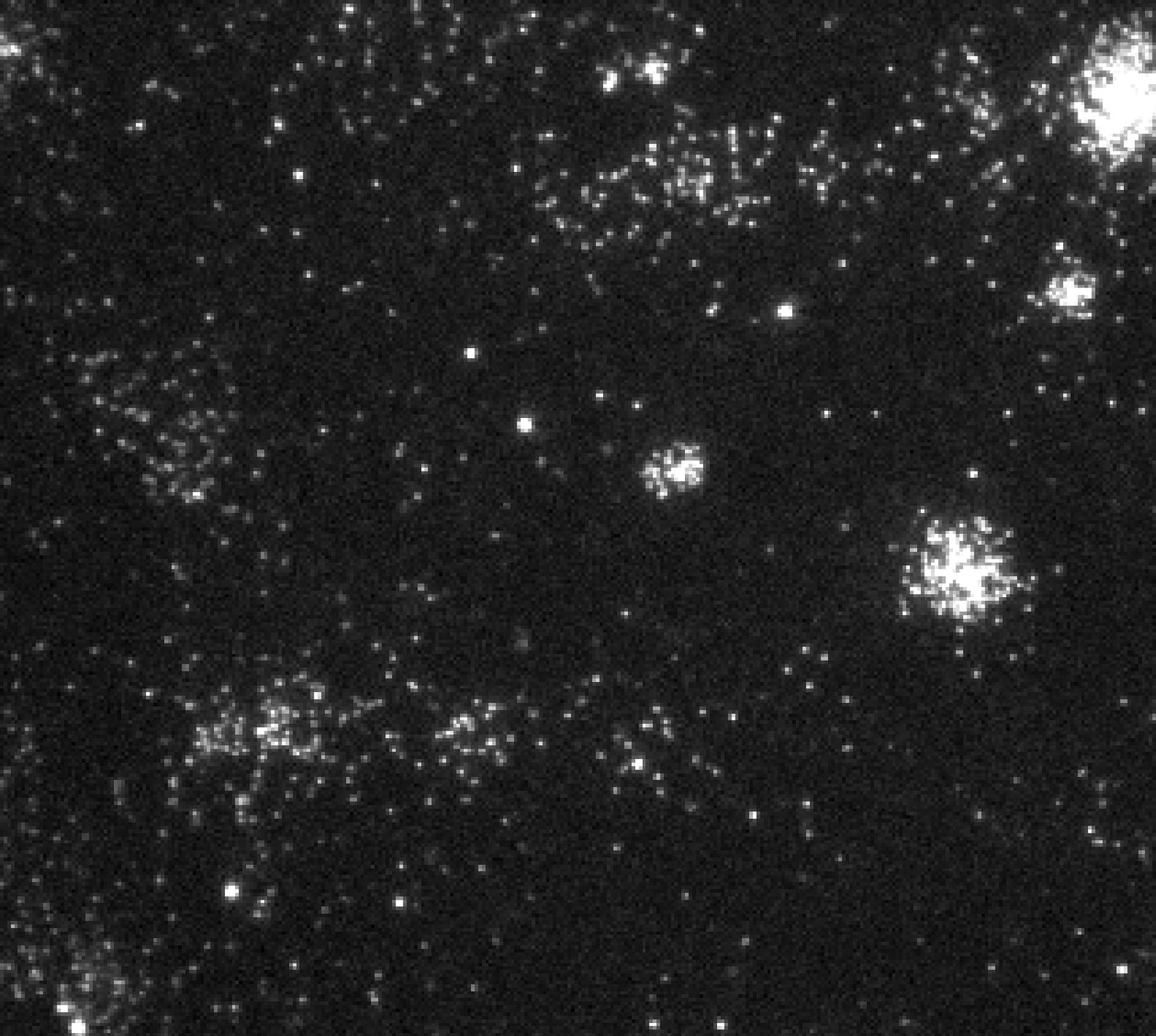
Rastertunnelmikroskop



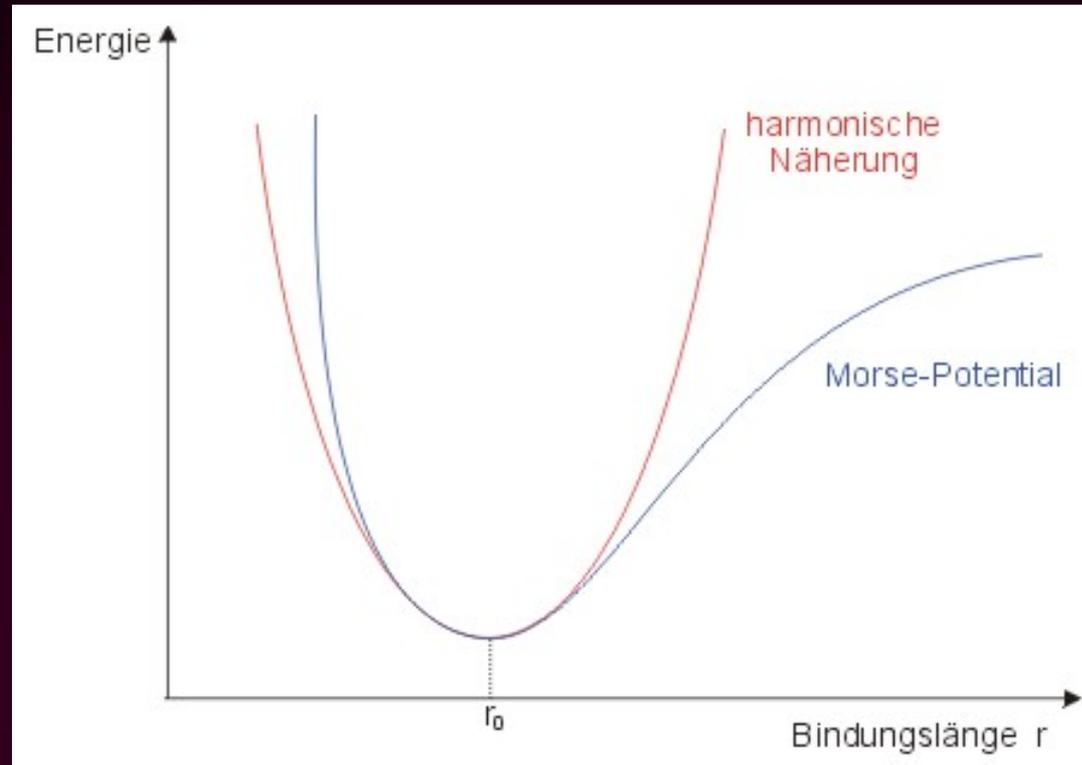
RTM-Bild der Silizium-Oberfläche (111). Das linke Bild zeigt einen 200×200 nm großen Bereich mit einer hohen Dichte atomarer Stufen. Die Lichtpunkte sind einzelne Si-Atome. Das rechte Bild zeigt die Struktur der parallelen Kristallebenen, die durch Stufen von der Höhe eines Atoms getrennt sind.



Beobachtung der Bewegung einzelner Moleküle auf der Oberfläche, dank Tunneleffekt.



Molekülschwingungen - der harmonische Oszillator



Entwicklung der Pot.Energie $V(x)$ um $x=0$:

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=0} x^2$$

mit $V(0) = 0$ und $k = \left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=0}$:

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

Die Schrödingergleichung:

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

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_+ , a_-

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

$$z^2 = x^2 \omega \mu / \hbar \quad \varepsilon = E / \hbar \omega \quad \omega = (k/\mu)^{1/2}$$

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2\right) \psi(z) = \varepsilon \psi(z)$$

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dz} + z\right)}_{a_+} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dz} + z\right)}_{a_-} = a_+ a_-$$

$$a_+ a_- \psi = (\varepsilon - 1/2) \psi$$

$$a_- a_+ a_- \psi = (\varepsilon - 1/2) a_- \psi$$

$$a_+ a_- (a_- \psi) = (\varepsilon - 3/2) (a_- \psi)$$

$$[a_- a_+] = a_- a_+ - a_+ a_- = 1$$

$a_- \psi$ ist auch Eigenfunktion, aber Eigenwert ist um eins niedriger

Für niedrigsten Zustand muss gelten: $a_- \psi_0 = 0$ und $\varepsilon_0 - 1/2 = 0$

$$a_- \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dz} + z\right) \psi_0 = 0$$

$$\psi_0 = C_0 e^{-z^2/2}$$

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

$$C_0 = \pi^{-1/4}$$

Erzeugungsoperator a_+

$$a_+ a_- \psi = (\varepsilon - 1/2) \psi$$

Multiplikation von links mit a_+

$$a_+ a_+ a_- \psi = (\varepsilon - 1/2) a_+ \psi$$

$a_+ a_-$ vertauschen: $a_- a_+ - a_+ a_- = 1$

$$a_+ a_- (a_+ \psi) = (\varepsilon + 1/2) (a_+ \psi)$$

a_+ erhöht Eigenwert um 1:

$$E_1 = 3/2 \hbar \omega, \quad E_2 = 5/2 \hbar \omega, \quad E_3 = 7/2 \hbar \omega$$

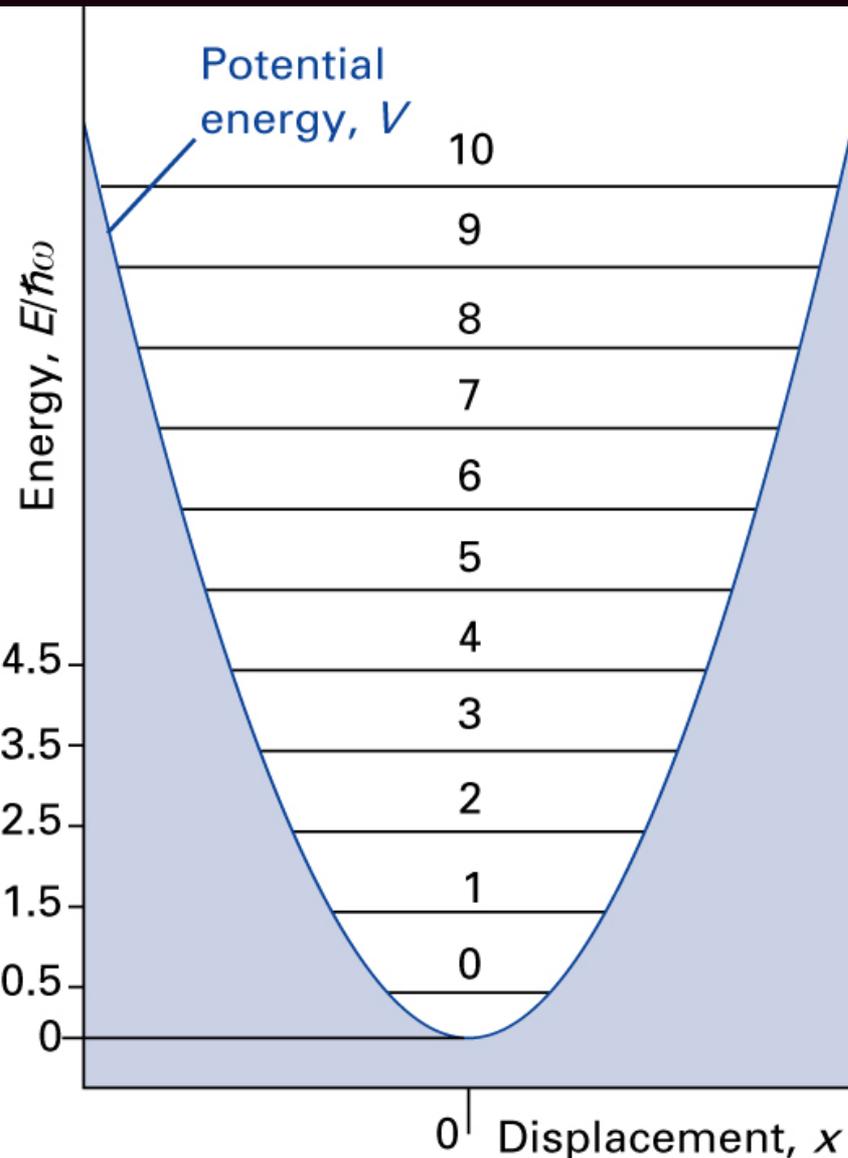
$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Anwenden von a_+ auf eine Wellenfunktion ergibt die neue Wellenfunktion zum nächst höheren Energiezustand:

$$\psi_1 = a_+ \psi_0 = 1/\sqrt{2} (-d/dz + z) C_0 e^{-z^2/2} = C_1 z e^{-z^2/2}$$

C_1 wird über die Normierung $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = 1$ bestimmt.

Der harmonische Oszillator



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \psi = E \psi$$

$$z^2 = x^2 \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} = x^2 \omega\mu / \hbar ; \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$E_v = \hbar\omega (v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\psi_v(z) = C_v H_v(z) e^{-z^2/2}$$

$$C_v = 1 / (\pi^{1/2} v! 2^v)^{1/2} \quad \text{Normierungskonstante}$$

$H_v(z)$ *Hermite'sche Polynome:*

$$H_0(z) = 1$$

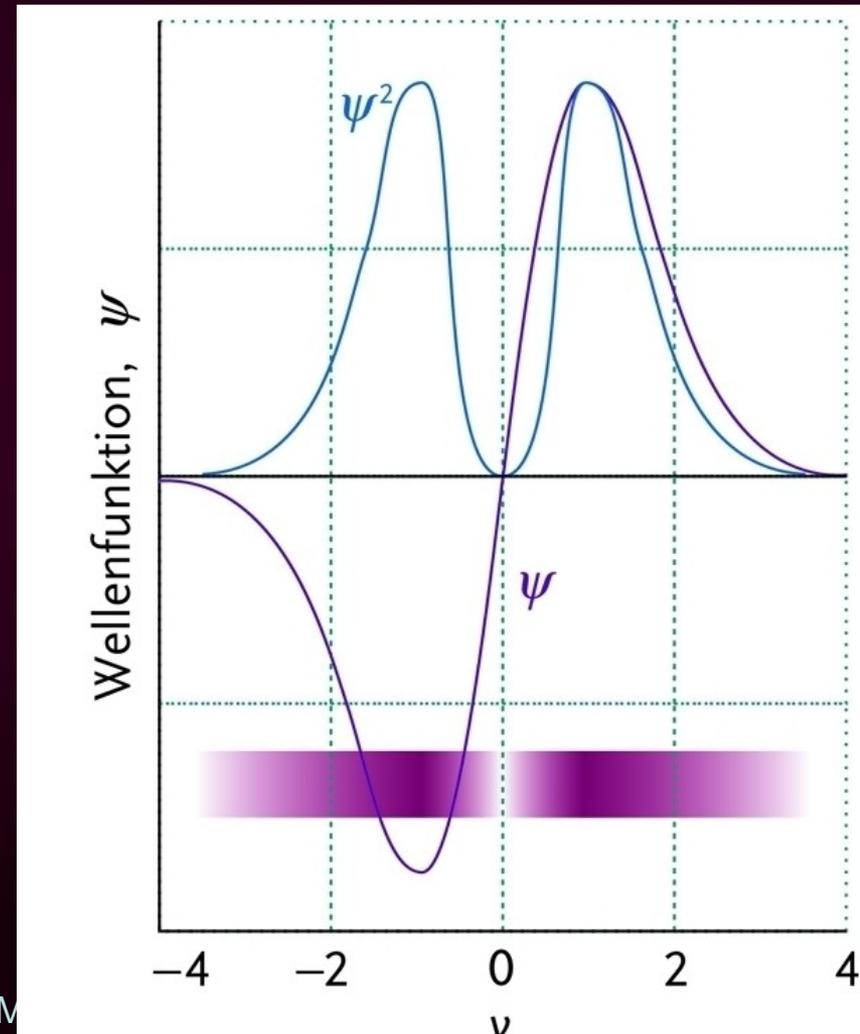
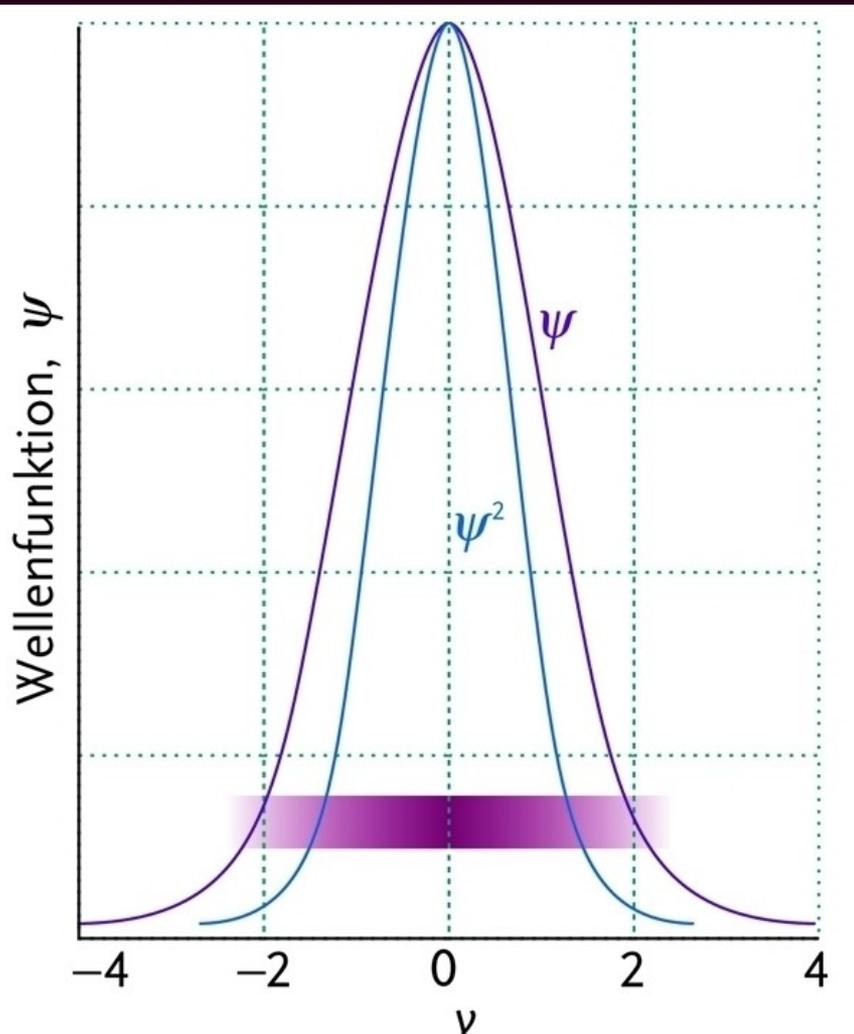
$$H_1(z) = 2z$$

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

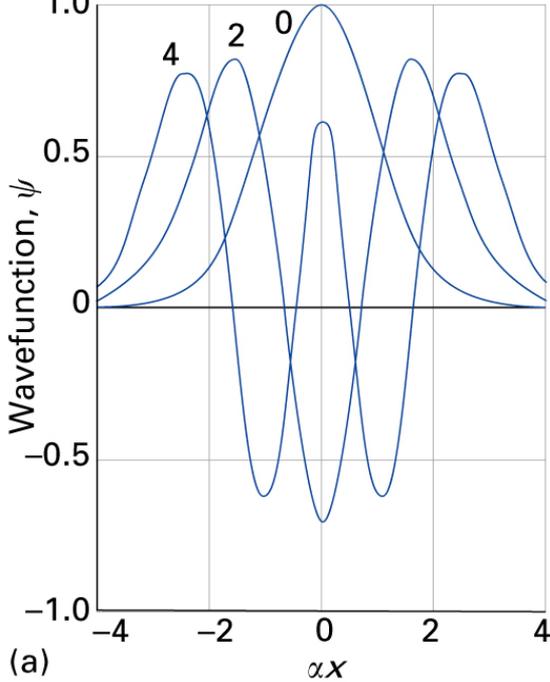
$$H_3(z) = 8z^3 - 12z$$

Harmonischer Oszillator

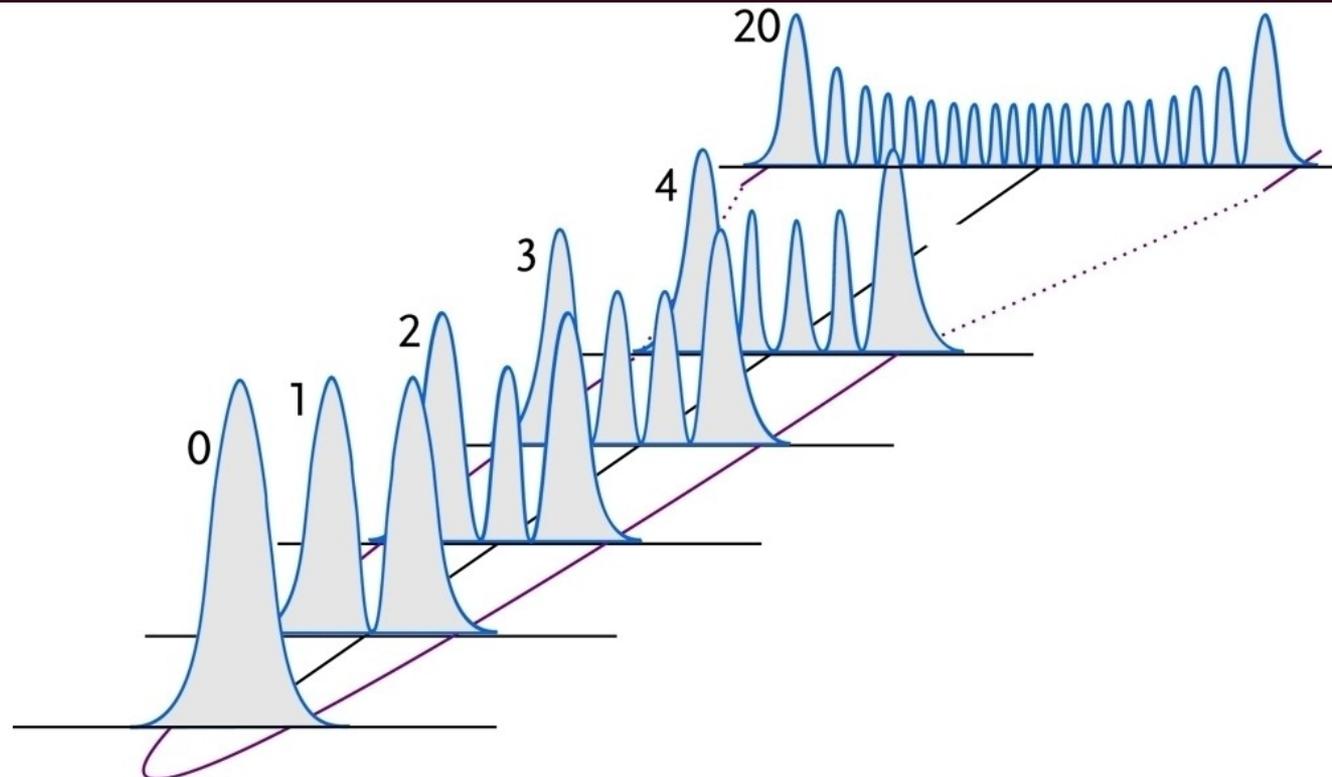
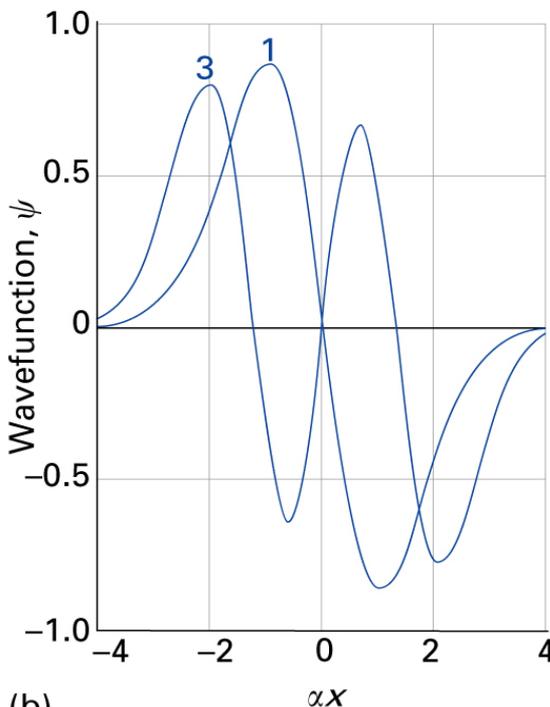
Wellenfunktion ψ und Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2 für den Grundzustand $v=0$ (links) und den ersten angeregten Zustand $v=1$ (rechts) als Funktion der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage.



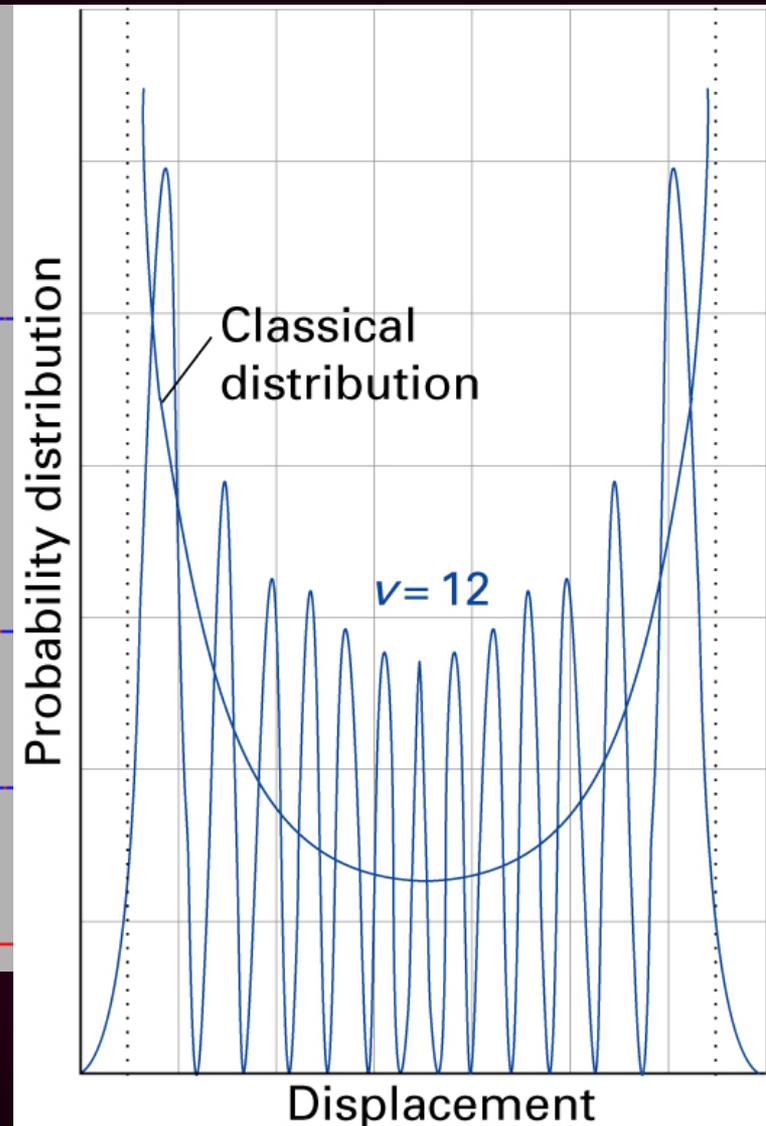
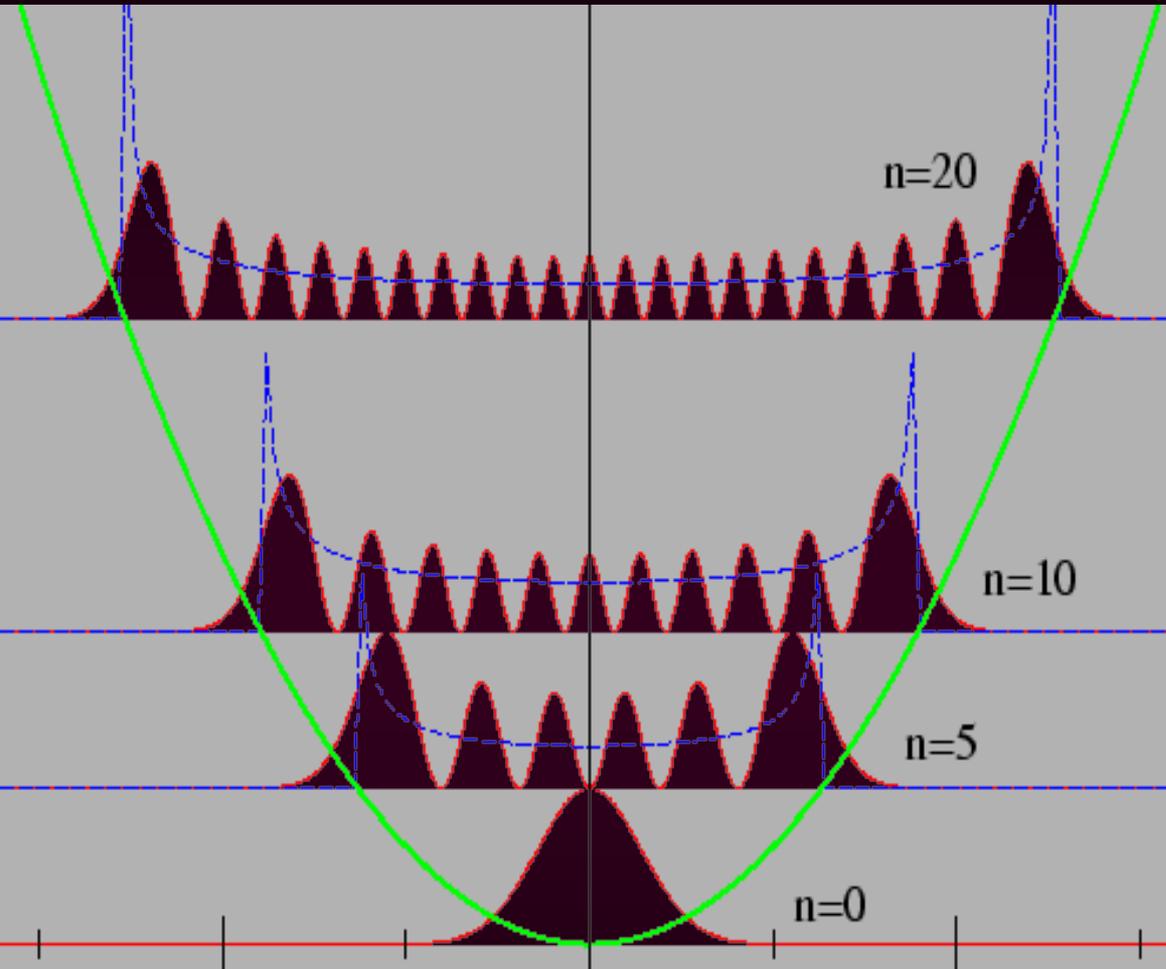
Harmonischer Oszillator



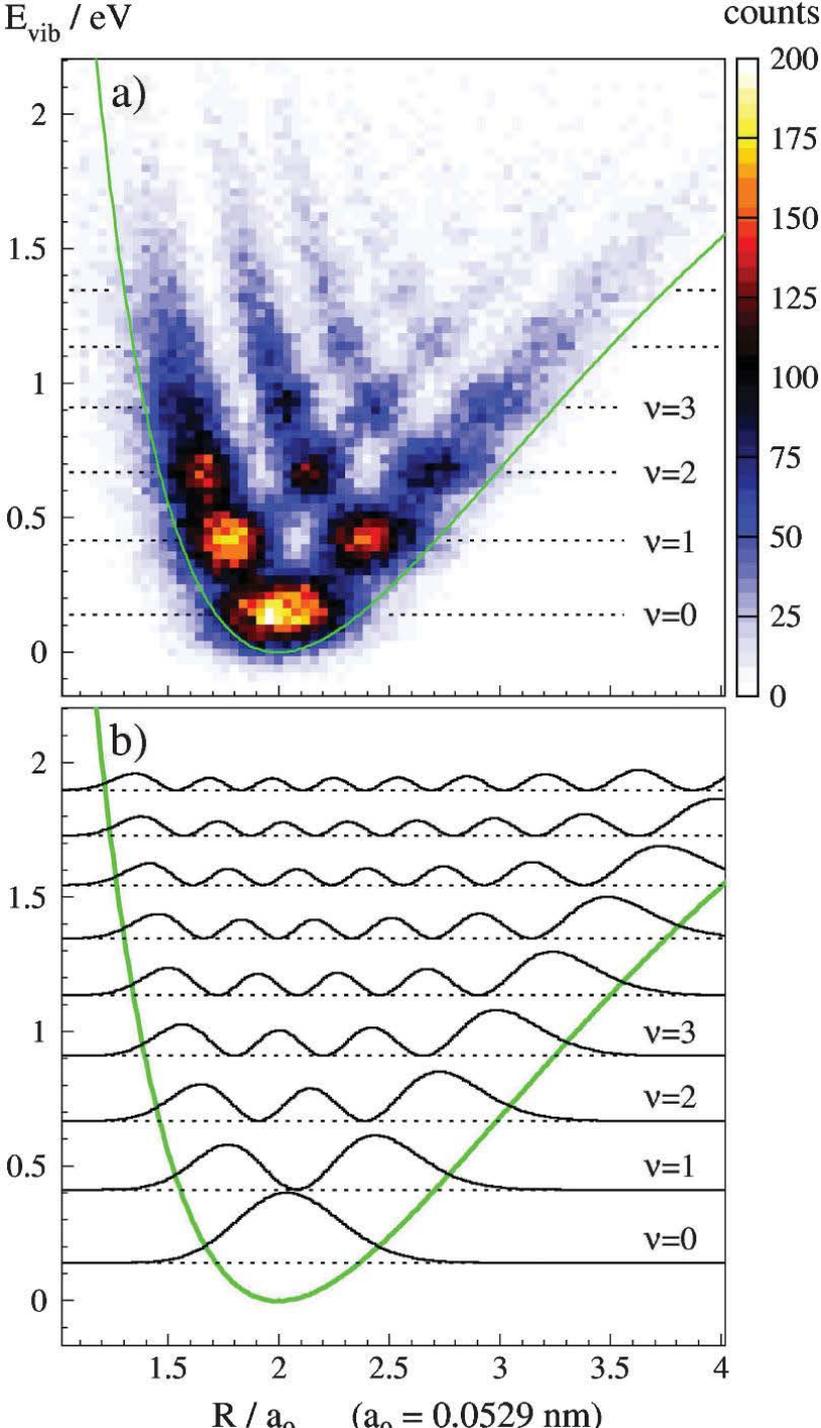
Wellenfunktionen (links) und Aufenthaltswahrscheinlichkeit (unten) als Funktion der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage.



Harmonischer Oszillator: QM und klassisch



Für große Quantenzahlen n (rechts v) nähert sich die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(x)$ der klassischen an: $P(x)$ ist an den Umkehrpunkten am größten. (Frage: was ist falsch im Bild links?)



Vibrationswellenfunktion im Experiment (PRL 108 (2012) 073202)

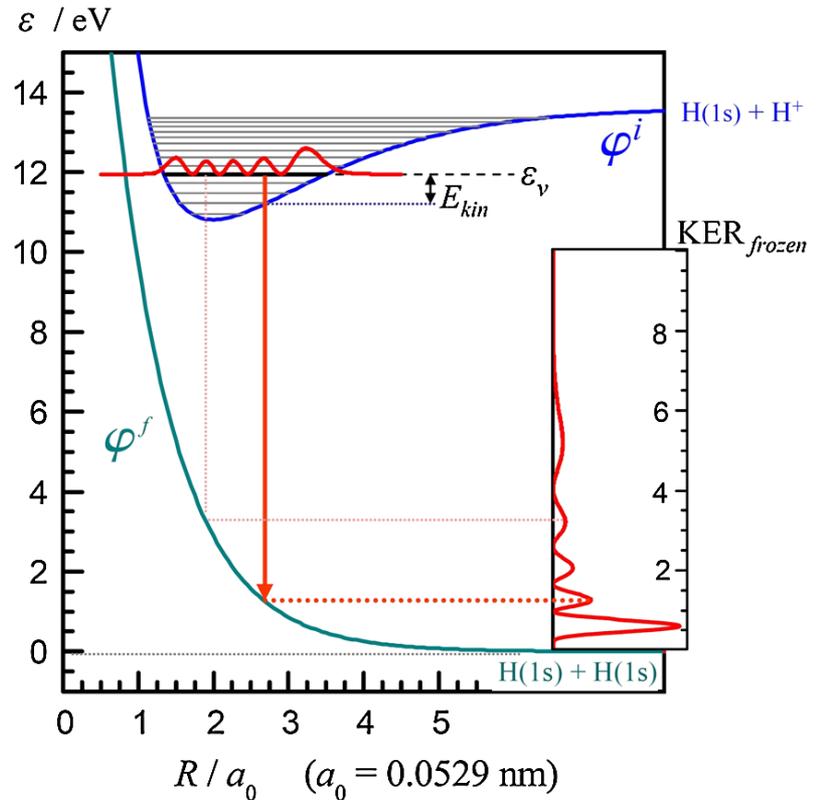


Image of the nuclear wave functions of H_2^+

(a) Measured vibrational energy E_{vib} versus internuclear distance R calculated from the kinetic energy release of the dissociation as described below. The potential energy curve of H_2^+ is shown as the green line.

(b) Theoretical spatial density of the nine lowest vibrational states numerically calculated using the Born-Oppenheimer approximation.

Mathematische Formulierung der Quantenmechanik



Ernst Pascual Jordan

* 18. Oktober 1902 in Hannover
† 31. Juli 1980 in Hamburg

1933 Mitglied NSDAP und SA
1957 - 1961 MdB für CDU



Erwartungswerte

Mit Hilfe von ψ können wir den **Erwartungswert** $\langle A \rangle$ (Mittelwert) einer Messung berechnen. Mittelwert von x ist bei einer Verteilung P : $\langle x \rangle = \sum_i P_i x_i$

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* A \psi dV = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

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

Impuls:
$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx$$



$\langle A \rangle$ hat einen scharfen Wert (exakte Messung), wenn $\langle \Delta A^2 \rangle = 0$ ist, also

$$\Delta A \psi = 0 \quad \Rightarrow \quad (A - \langle A \rangle) \psi = 0 \quad \Rightarrow \quad A \psi = \langle A \rangle \psi$$

Das Grundpostulat der Quantenmechanik

Eigenwertgleichung

Operator · Eigenfunktion = *Eigenwert* · Eigenfunktion

$$A \cdot \Psi_n = A_n \cdot \Psi_n$$

Die Funktionen Ψ_n werden als **Eigenfunktionen** und die Zahlen A_n als **Eigenwerte** des Operators A bezeichnet.

Das Grundpostulat der Quantenmechanik besagt:

Die Eigenwerte A_n sind identisch mit den Messwerten

Eigenschaften der Operatoren

- "lineare" Operatoren:

$$A (\phi_1 + \phi_2) = A\phi_1 + A\phi_2$$

und

$$A (|1\rangle + |2\rangle) = A |1\rangle + A |2\rangle$$

$$A (c \cdot \phi) = c \cdot A\phi$$

$$A (c |\phi\rangle) = c A |\phi\rangle$$

- Eigenwerte A müssen reelle Zahlen sein (da Eigenwerte Messwerte sind),
d.h. $A = A^* \Rightarrow$

hermitesche Operatoren:

$$\int \psi^* A \psi dV = \int \psi A^* \psi^* dV \quad \text{oder} \quad A = A^\dagger$$

Operatoren in der Quantenmechanik

Energie	E	→	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$	Energieoperator $\equiv \mathbf{H}$
Impuls	p	→	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$	Impulsoperator $\equiv \mathbf{p}$
Ort	x	→	\mathbf{x}	

Drehimpulsoperator \mathbf{L} über die klassische Beziehung $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

klassisch	Operator
$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$	$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$
$E = \frac{p^2}{2m} + V$	$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$
$L_x = yp_z - zp_y$	$L_x = \frac{\hbar}{i} (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$
$L_y = zp_x - xp_z$	$L_y = \frac{\hbar}{i} (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z})$
$L_z = xp_y - yp_x$	$L_z = \frac{\hbar}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$

Δ ist der Laplaceoperator: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Kommutator

$\langle A \rangle$ hat einen scharfen Wert (exakte Messung), wenn $\langle \Delta A^2 \rangle = 0$ ist, also

$$\Delta A \psi = 0 \quad \rightarrow \quad (A - \langle A \rangle) \psi = 0 \quad \rightarrow \quad A \psi = \langle A \rangle \psi$$

$A \psi = \langle A \rangle \psi$ und $B \psi = \langle B \rangle \psi$ (gleiche Eigenfunktion ψ)

$BA \psi = \langle B \rangle \langle A \rangle \psi$ (erst A dann B messen)

$AB \psi = \langle A \rangle \langle B \rangle \psi$ (erst B dann A messen)

$(AB - BA) \psi = 0$ $[A, B] = 0$

Kommutator: $[A, B] = AB - BA$

Falls der Kommutator verschwindet, dann sind die zugehörigen Messgrößen A und B gleichzeitig scharf messbar (ΔA und ΔB sind gleich Null).

Falls der Kommutator ungleich Null ist, dann gilt:

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

Entwicklung nach Eigenfunktionen

Wenn ψ **keine** Eigenfunktion ist, dann kann man ψ nach den Eigenfunktionen ϕ_n mit den Koeffizienten a_n entwickeln:

$$\psi = \sum_n a_n \phi_n$$

$$A \phi_n = A_n \phi_n$$

$$\langle A \rangle = \int \psi^* A \psi dV$$

$$= \int \sum_m a_m^* \phi_m^* A \sum_n a_n \phi_n dV$$

$$= \int \sum_{m,n} a_m^* a_n A_n \phi_m^* \phi_n dV$$

$$= \sum_n |a_n|^2 A_n \quad \text{da } \phi_m^* \phi_n = \delta_{m,n}$$

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

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{m,n} a_m^* \langle m | A | n \rangle a_n$$

$$= \sum_{m,n} a_m^* a_n \cdot A_n \langle m | n \rangle$$

$$= \sum_n |a_n|^2 A_n \quad \text{da } \langle m | n \rangle = \delta_{m,n}$$

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

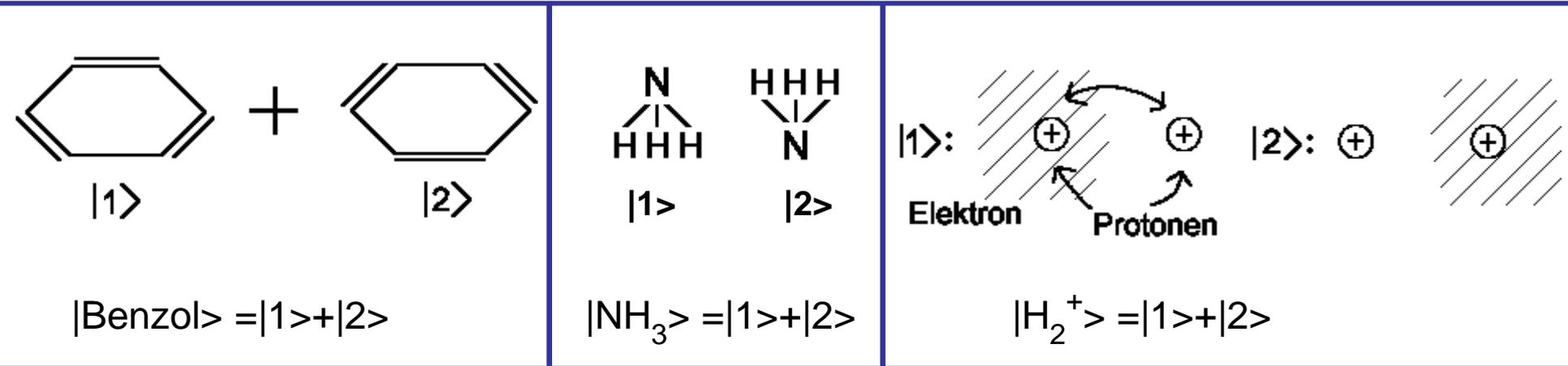
Beispiel:

Entwicklung einer Funktion nach Eigenfunktionen des Teilchens im Kasten

Entwicklung nach Eigenfunktionen

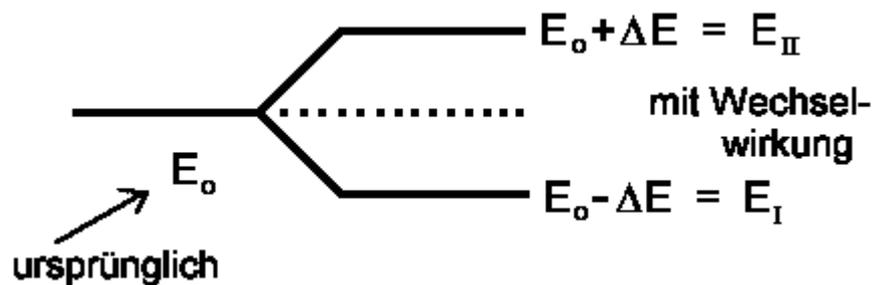
oder

vom Benzol über das Ammoniak zum H_2



$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$$

$$H\psi = E\psi$$



$$E_{I,II} = E_0 \mp \Delta E$$

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

$$|II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle)$$

Energieniveaus

Herleitung: Entwicklung nach zwei Eigenfunktionen

$$\text{Schrödingergleichung: } H \psi = E \psi$$

Weder ψ noch der Hamiltonoperator H sind bekannt, aber wir kennen die Eigenfunktionen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ (ϕ_1 und ϕ_2).

Einsetzen der Linearkombination

$$\psi = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle:$$

$$H (a_1|1\rangle + a_2|2\rangle) = E (a_1|1\rangle + a_2|2\rangle)$$

Nun der "Trick":

$$\begin{aligned} \text{Multiplikation mit } \langle 1|: & \quad a_1 \langle 1|H|1\rangle + a_2 \langle 1|H|2\rangle = E \langle 1|a_1|1\rangle + E \langle 1|a_2|2\rangle = a_1 E \\ \text{bzw. } \langle 2|: & \quad a_1 \langle 2|H|1\rangle + a_2 \langle 2|H|2\rangle = E \langle 2|a_1|1\rangle + E \langle 2|a_2|2\rangle = a_2 E \end{aligned}$$

Das letzte Gleichheitszeichen ergibt sich, da $\langle 1|1\rangle = 1$ und $\langle 1|2\rangle = 0$

Die Energien in der Konfiguration $|1\rangle$ bzw. $|2\rangle$:
 $\langle 1|H|2\rangle$ und $\langle 2|H|1\rangle$ gibt Chance für Wechsel
von $|2\rangle$ in $|1\rangle$ bzw. $|1\rangle$ in $|2\rangle$ an:

$$\langle 1|H|1\rangle = \langle 2|H|2\rangle = E_0$$

$$\langle 1|H|2\rangle = \langle 2|H|1\rangle = -\Delta E$$

Auflösen der obigen zwei Gleichungen nach a_1/a_2 :

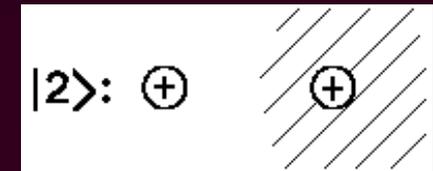
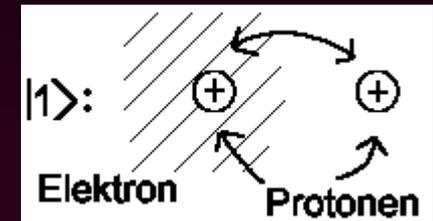
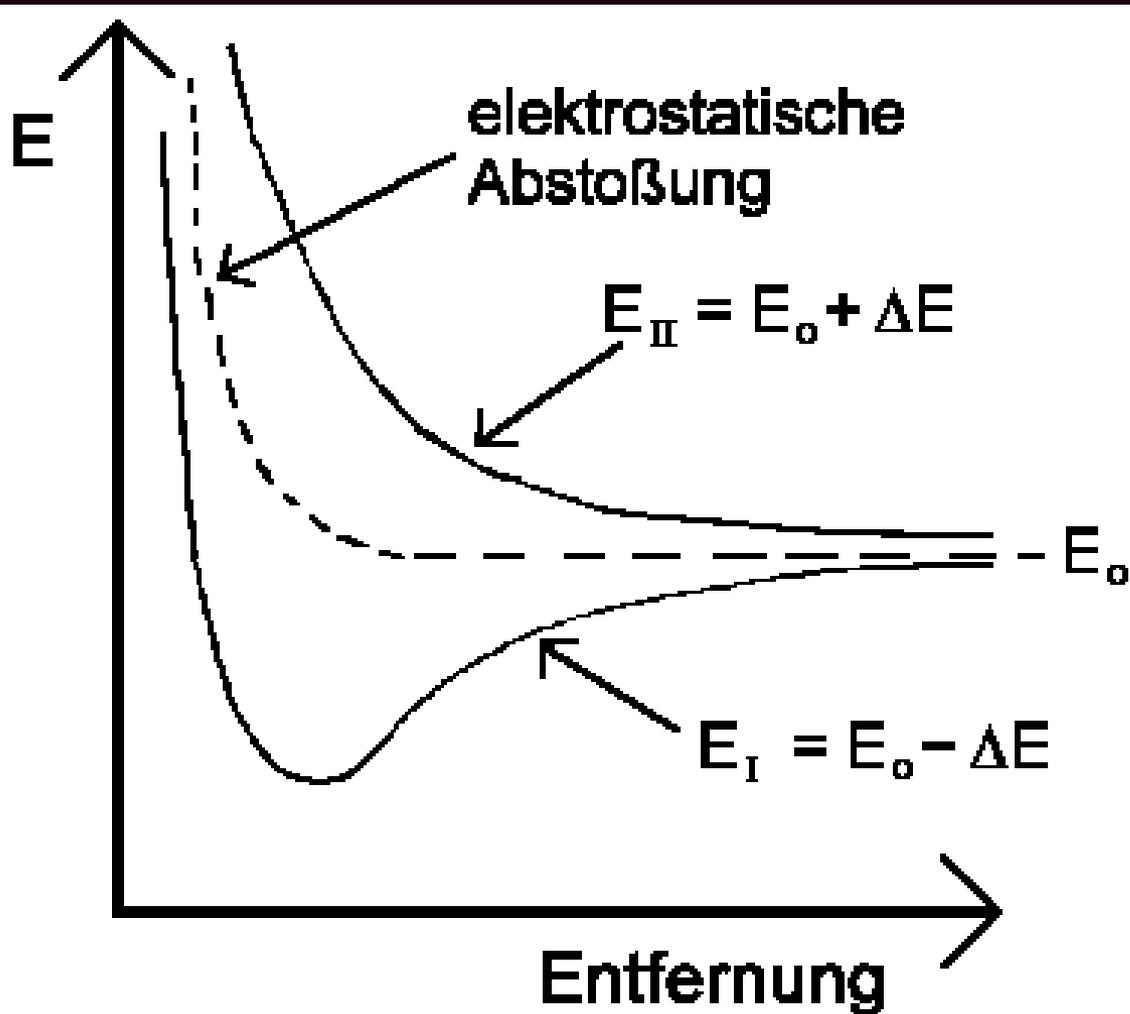
$$E_{I,II} = E_0 \mp \Delta E$$

Einsetzen von E_I bzw. E_{II} führt zu:

$$|I\rangle = 1/\sqrt{2} (|1\rangle + |2\rangle)$$

$$|II\rangle = 1/\sqrt{2} (|1\rangle - |2\rangle)$$

Elektronische Energie beim H_2^+



$$|H_2^+\rangle = |1\rangle + |2\rangle$$

Energie beim H_2^+ als
Funktion des Kernabstandes

Eigenwerte und -funktionen aus Basissätzen

$$H|n\rangle = E|n\rangle$$

zu lösende Schrödingergleichung

$$|n\rangle = \sum_i a_i |i\rangle$$

Entwicklung nach bekannten Eigenfkt.

$$\langle k|H|i\rangle = H_{ki}$$

Abkürzung für die Integrale

$$\begin{array}{rcccccccc} i \rightarrow & a_1 H_{11} & + & a_2 H_{12} & + & a_3 H_{13} & + & \dots & = & E a_1 \\ \downarrow k & a_1 H_{21} & + & a_2 H_{22} & + & a_3 H_{23} & + & \dots & = & E a_2 \\ & a_1 H_{31} & + & a_2 H_{32} & + & a_3 H_{33} & + & \dots & = & E a_3 \\ & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \end{array}$$

Lösung dieses Gleichungssystems führt zu den Energieeigenwerten und zu den dazugehörigen Eigenfunktionen (=Wellenfunktionen).

Ende Kapitel 3