

# 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:**

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

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

$\Delta$  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.

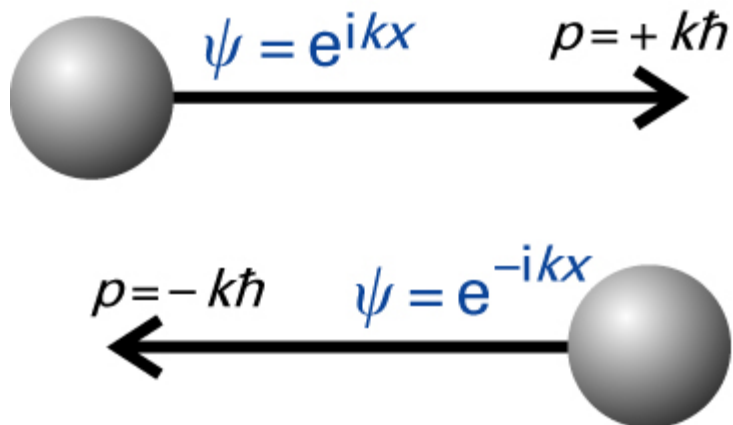
# Schrödingergleichung für freies Teilchen

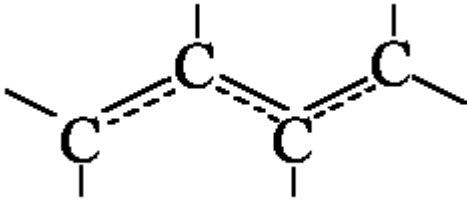
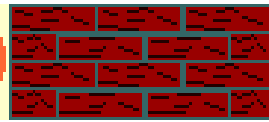
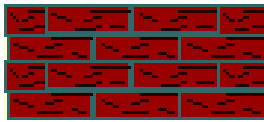
da  $V(x) = 0 \Rightarrow -\hbar^2/2m \partial^2/\partial x^2 \psi = E \psi$

umgeformt:  $\partial^2/\partial x^2 \psi + 2mE/\hbar^2 \psi = 0$

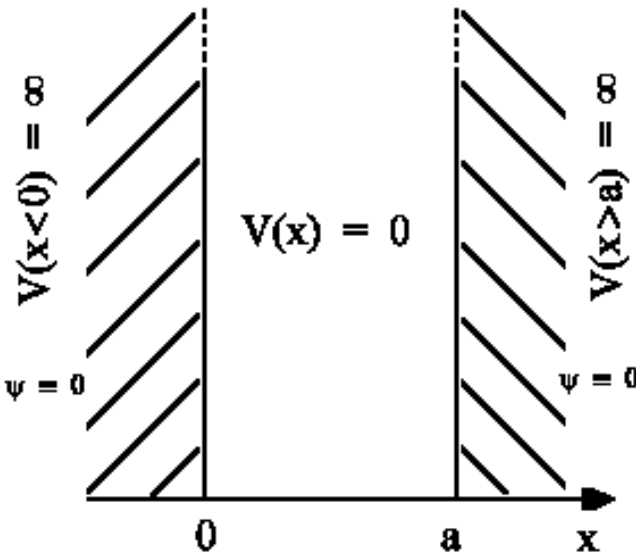
oder  $\psi'' + k^2 \psi = 0$  mit  $k^2 = 2Em/\hbar^2$

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





In konjugierten Systemen haben die  $\pi$ -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

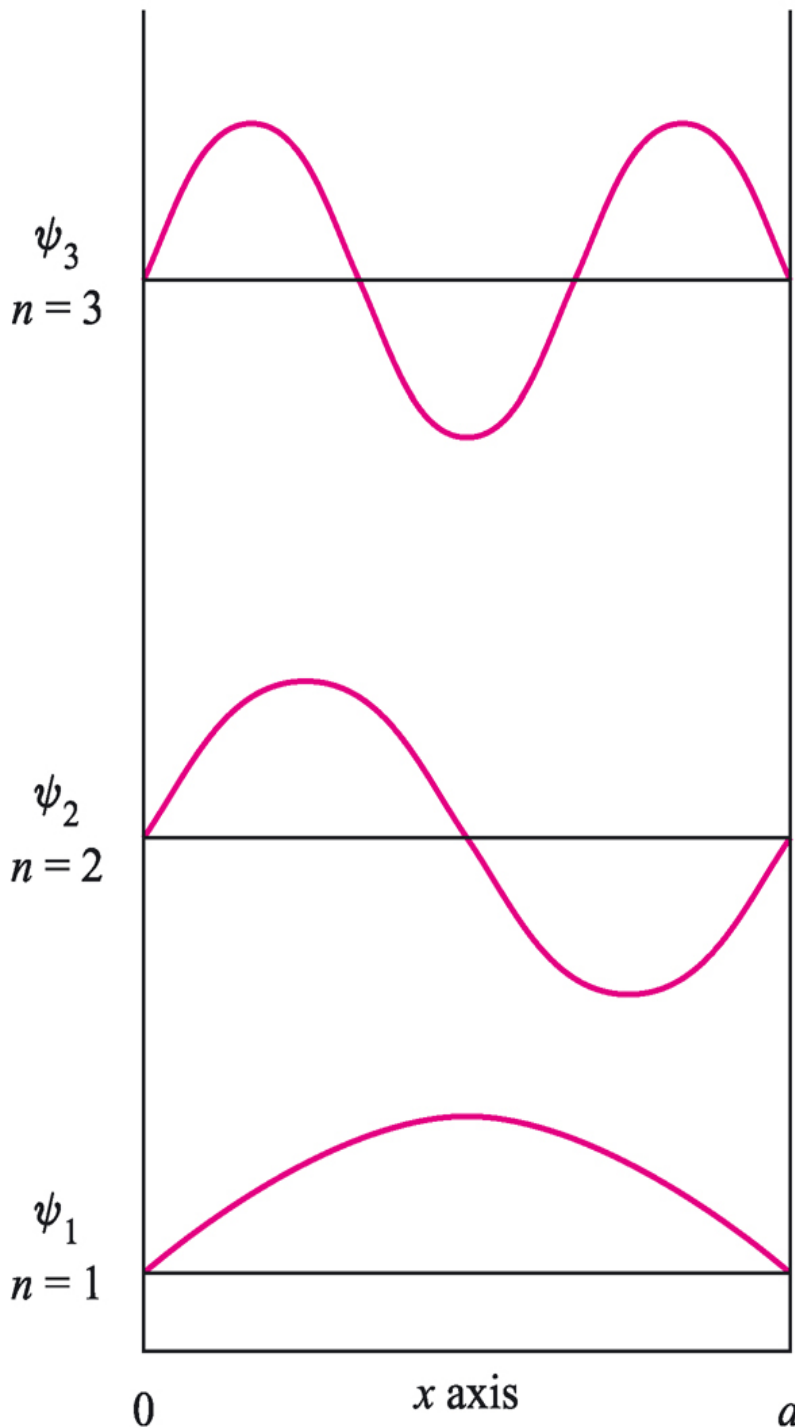
$$E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2 \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

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

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



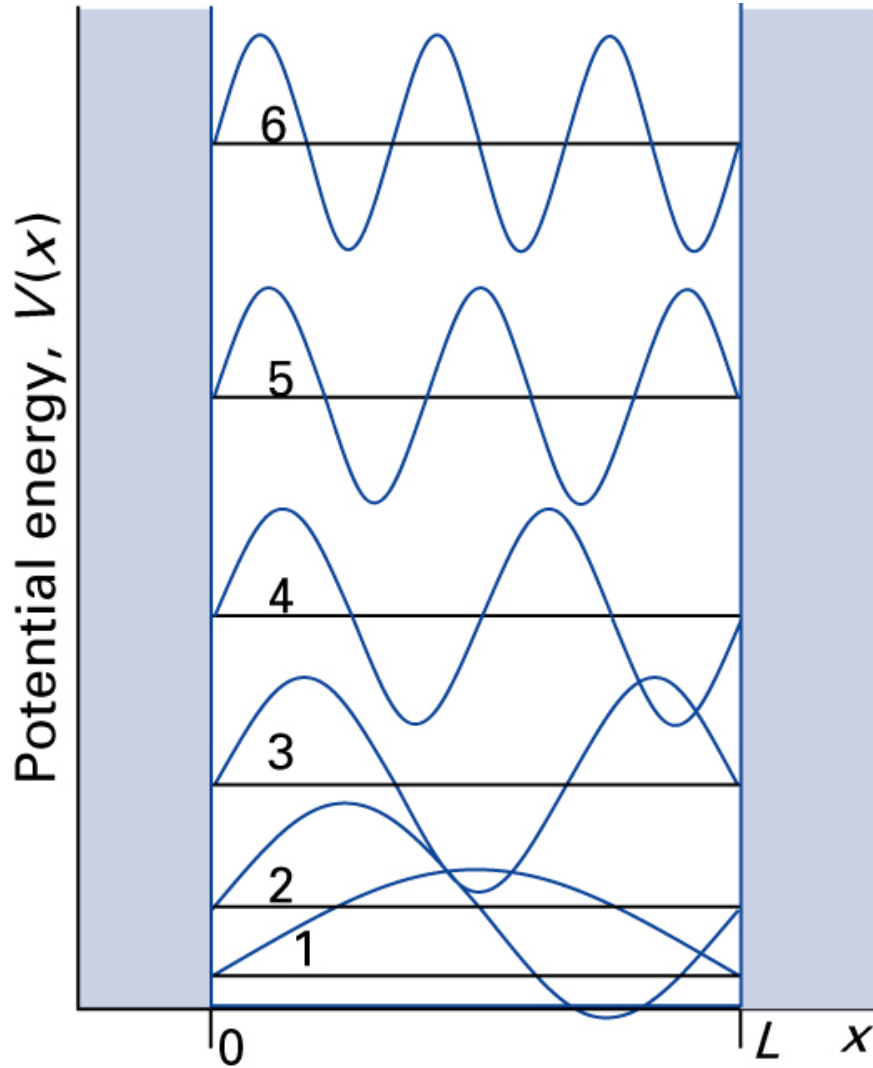
$$E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

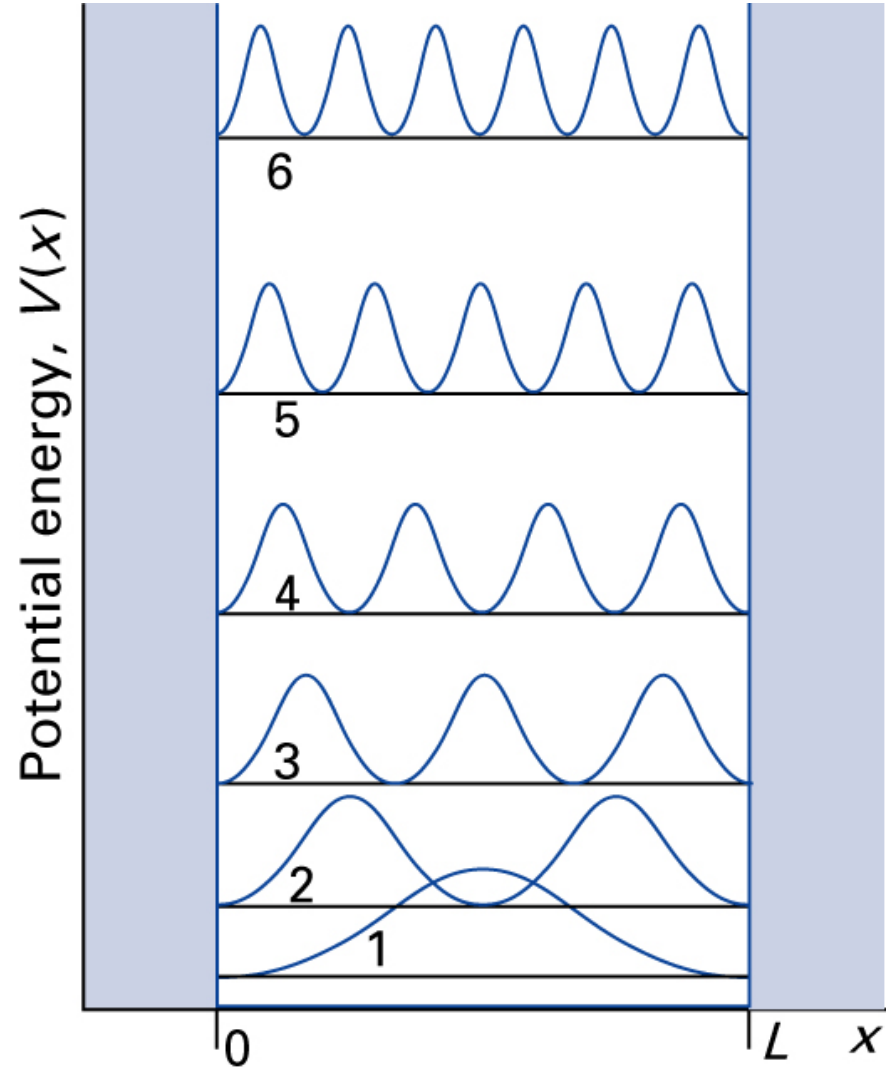
Darstellung der ersten Eigenfunktionen des Teilchens im Kasten mit den entsprechenden Energieeigenwerten. Man beachte, dass die Energie der Niveaus,  $E_n$ , *quadratisch* mit der Quantenzahl  $n$  ansteigt.

# Teilchen im Kasten



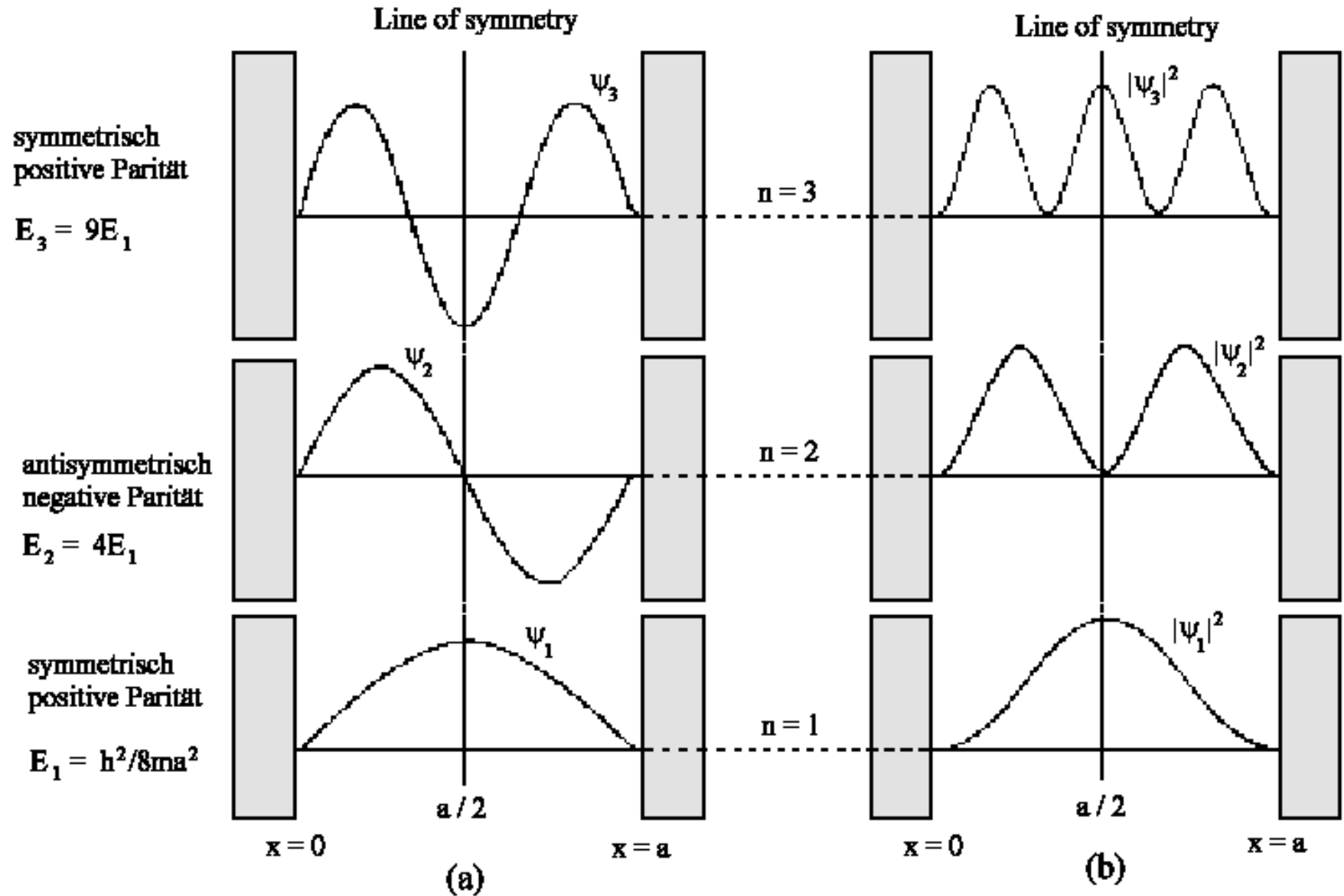
Wellenfunktion  $\psi$

und



Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi|^2$

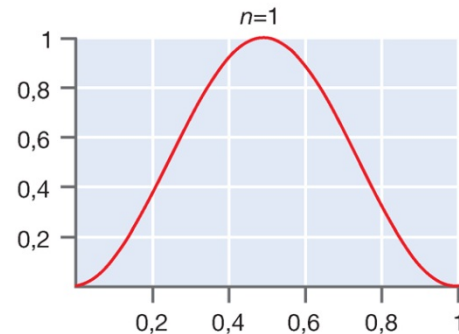
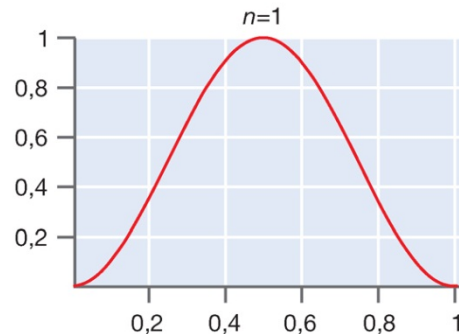
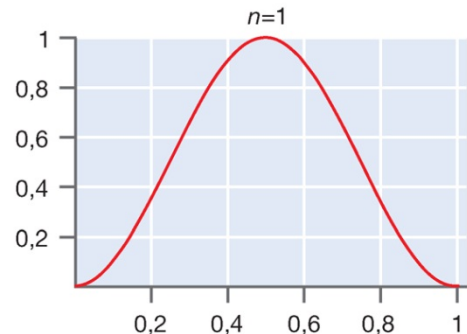
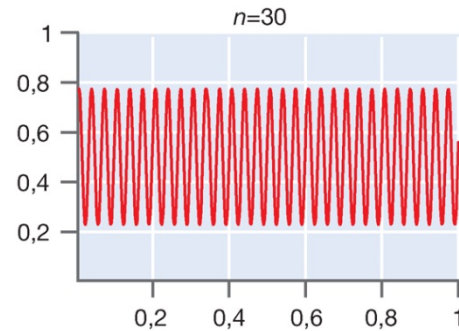
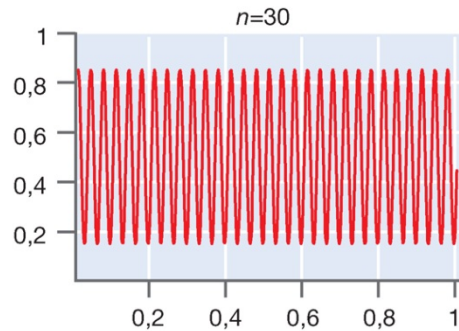
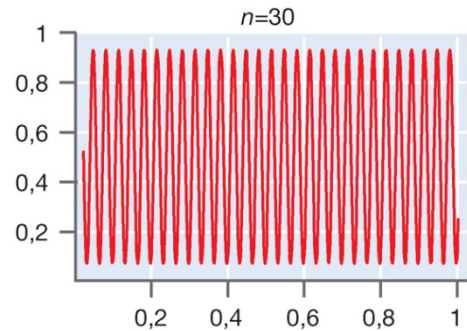
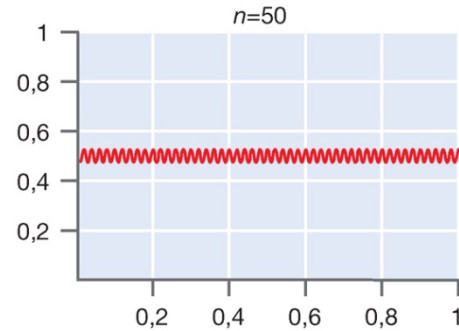
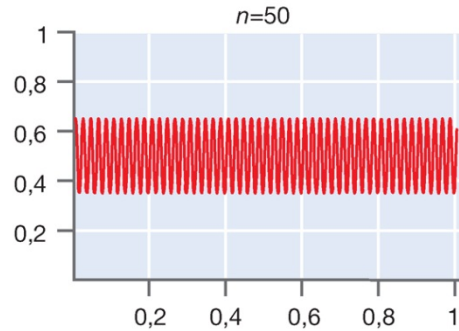
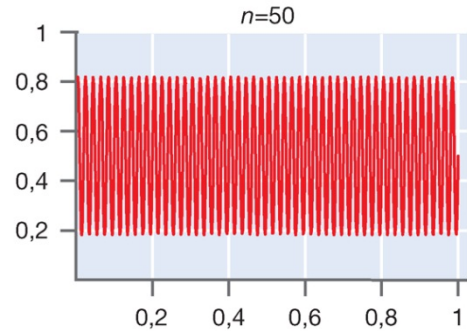
# Teilchen im Kasten





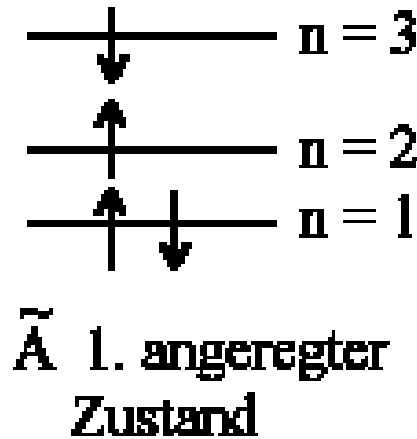
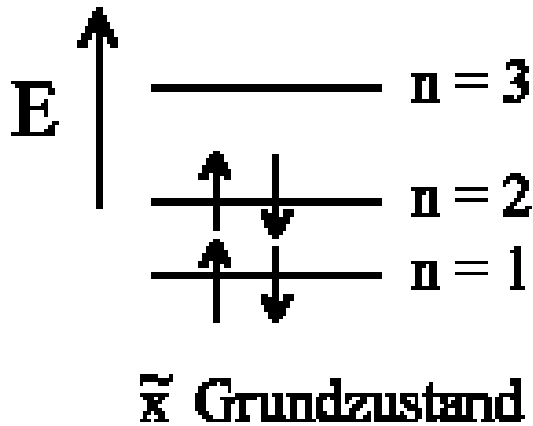
# Einfluss des Auflösungsvermögen

Höhere Auflösung → Niedrigere Auflösung



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



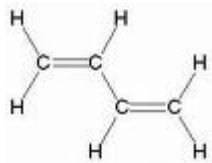
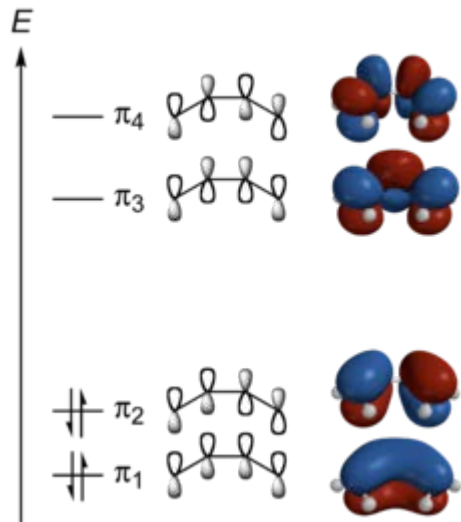
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2}[(n+1)^2 - n^2] = \frac{h^2}{8ma^2}(2n+1) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

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

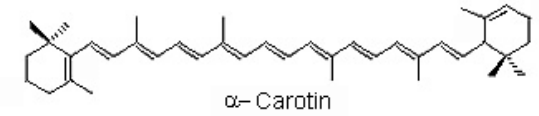
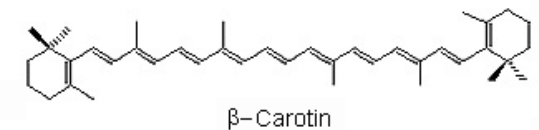
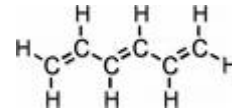
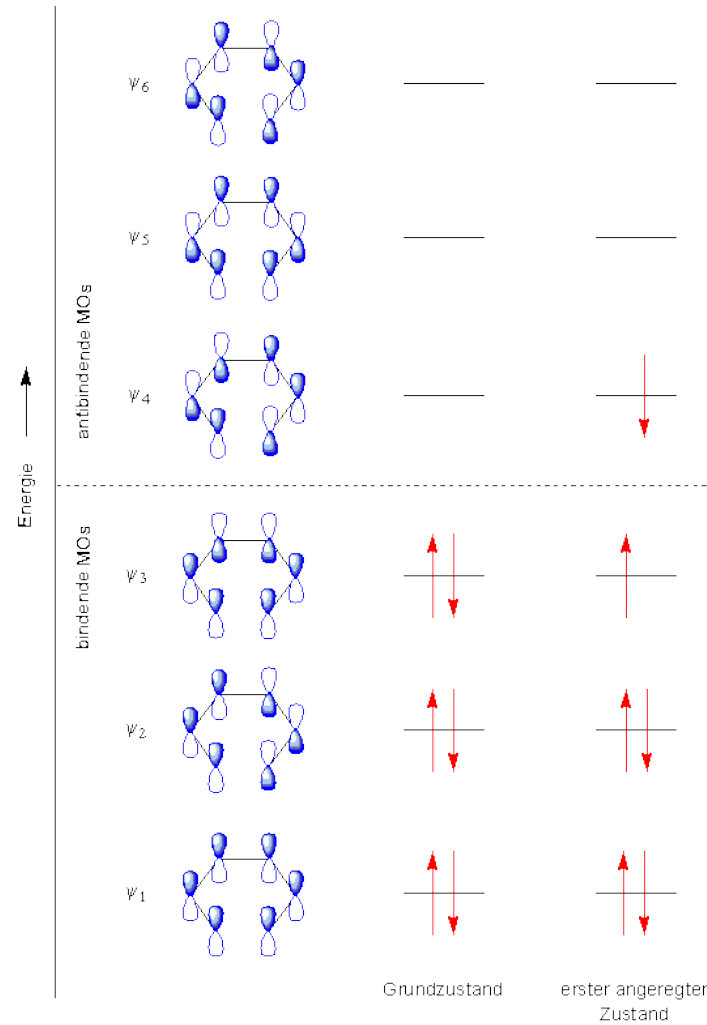
Länge einer C-C-Bindung beträgt ca.  $a_0 \approx 0,139 \text{ nm}$   
 Länge der konjugierten Kette  
 $a_{\text{kk}} = a_0 \cdot (2n-1)$

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:

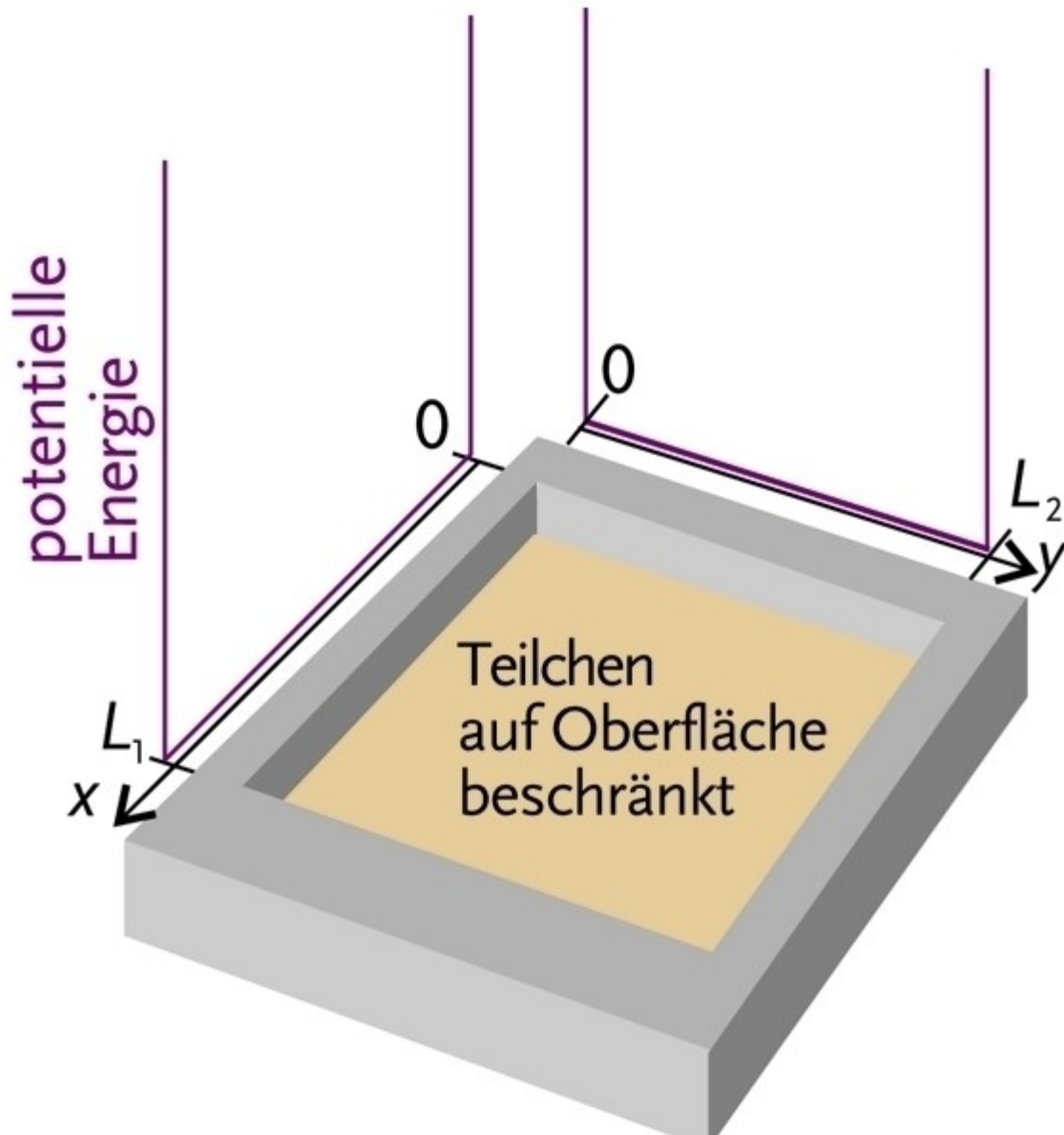
$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

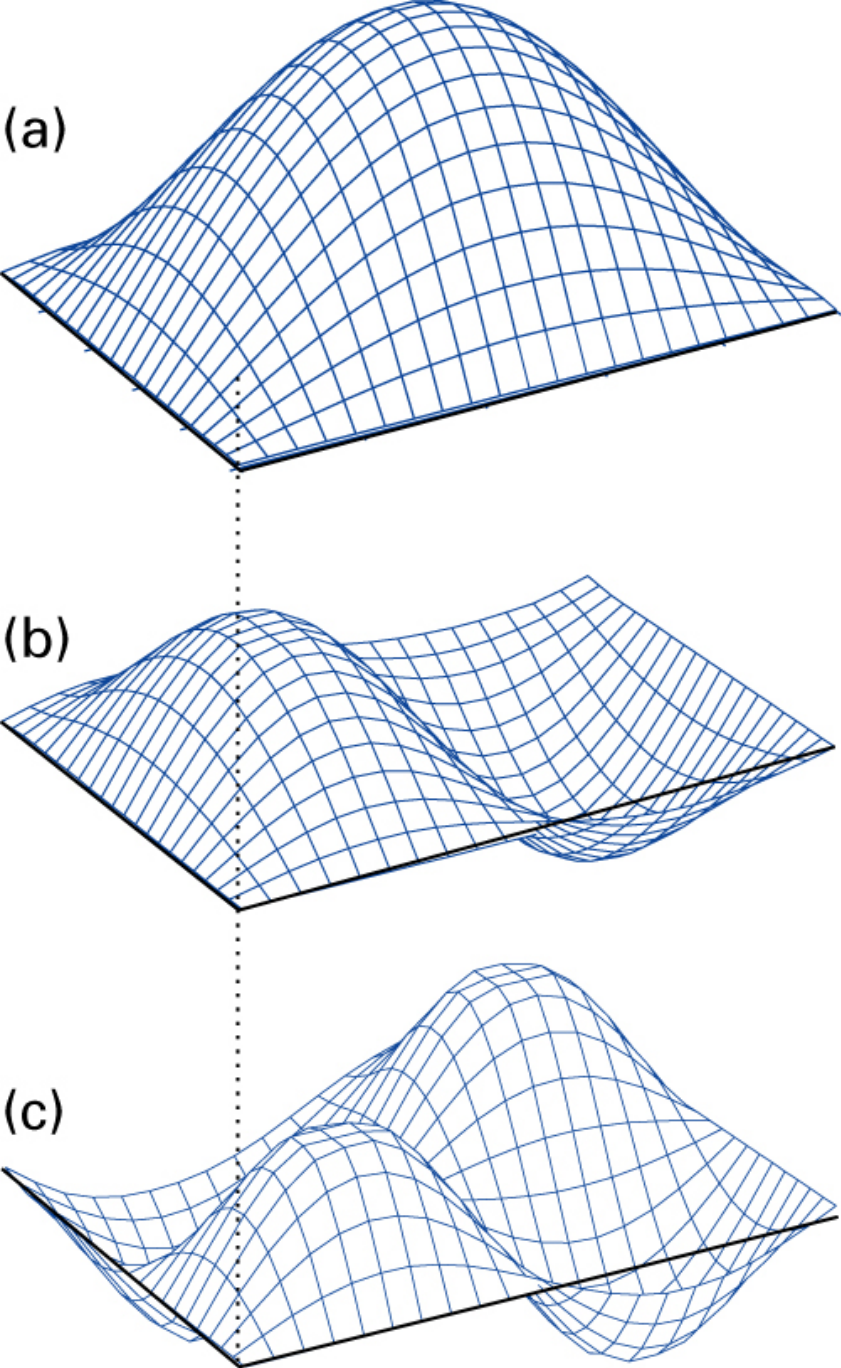
$n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  ( $n_i = 1, 2, 3, \dots$ ) sind die Quantenzustände für die x-, y-, bzw. z-Richtung

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





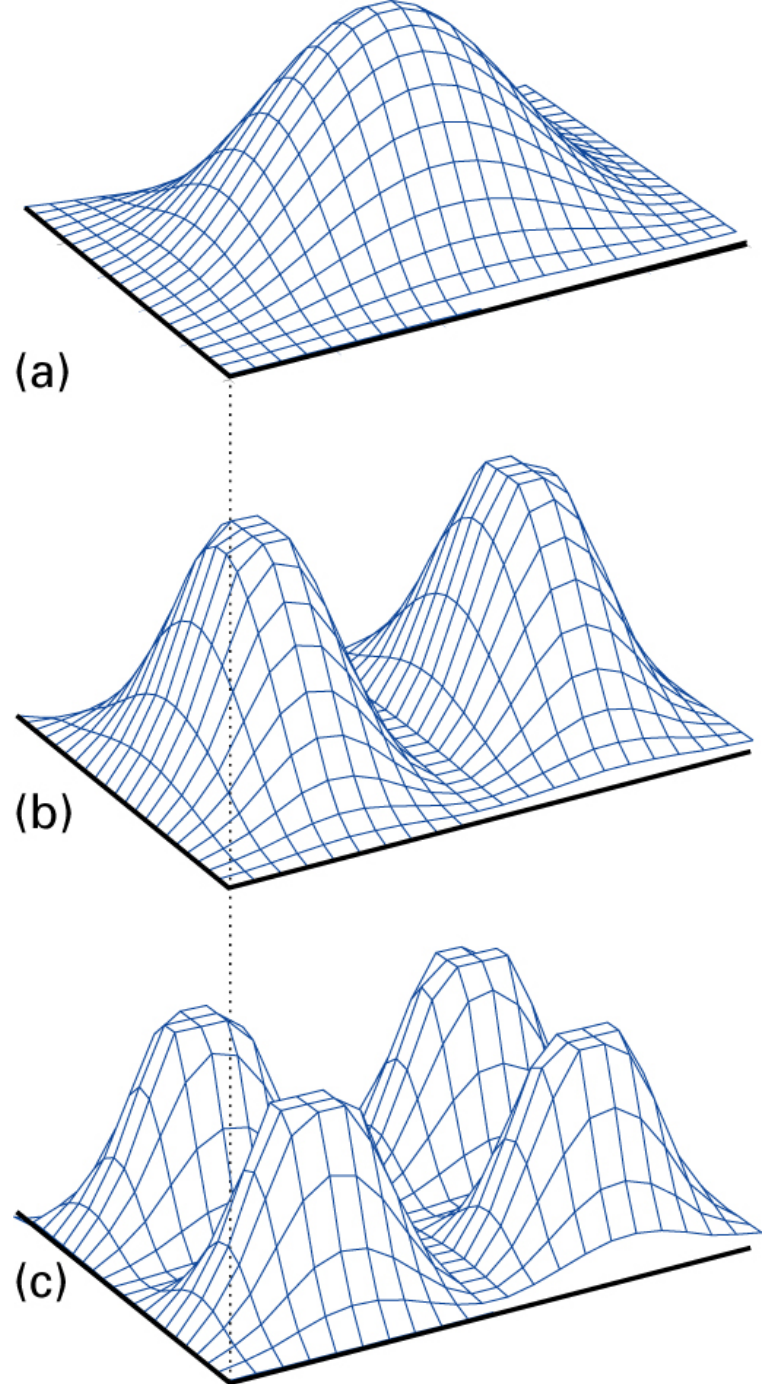
## 2D Kasten

links:

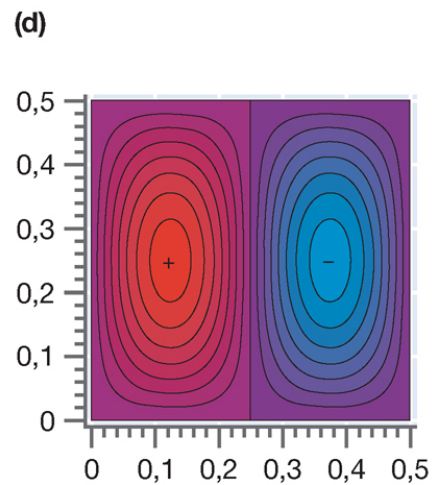
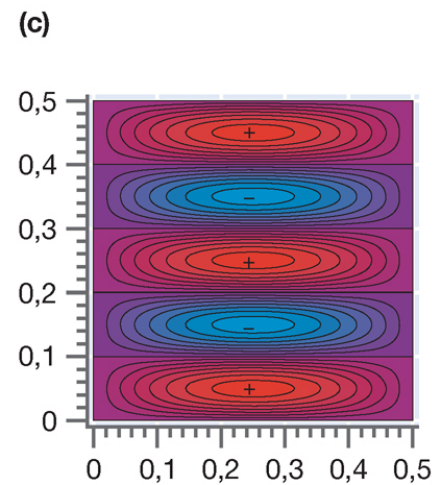
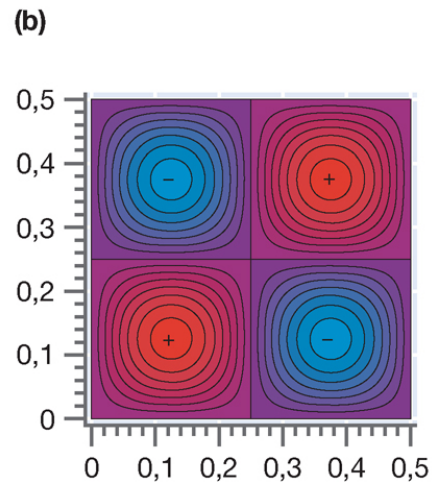
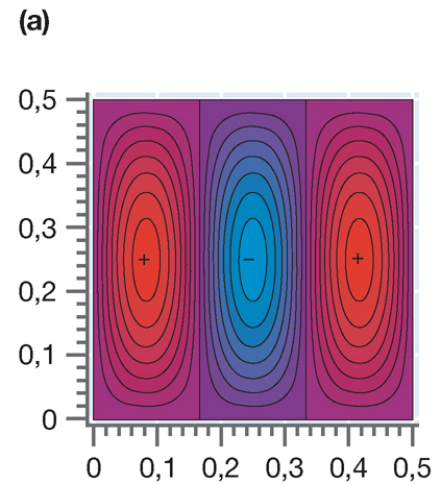
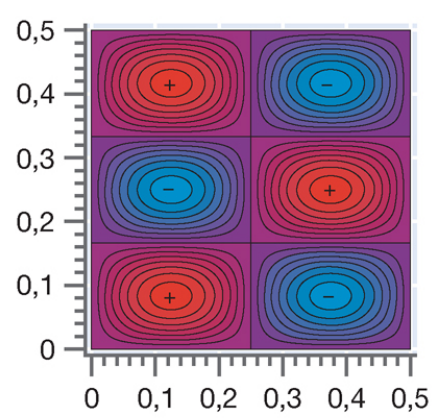
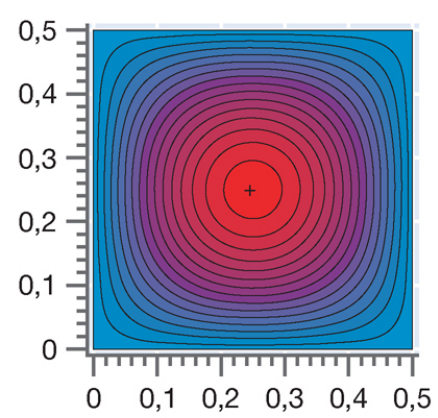
$$\psi(x,y)$$

rechts:

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

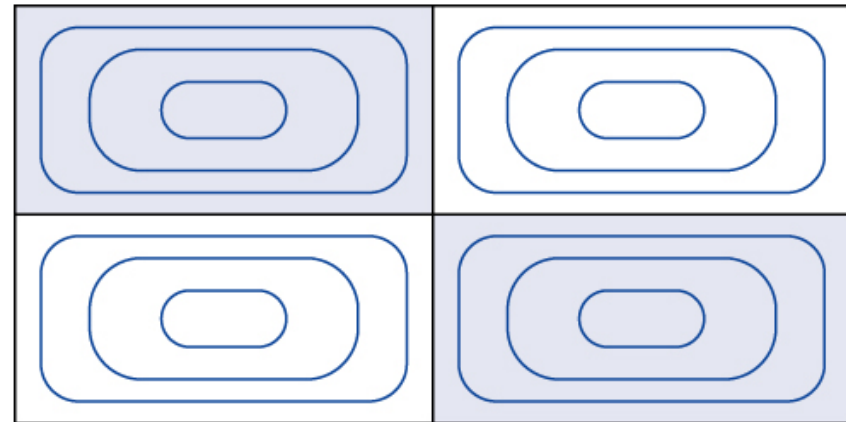
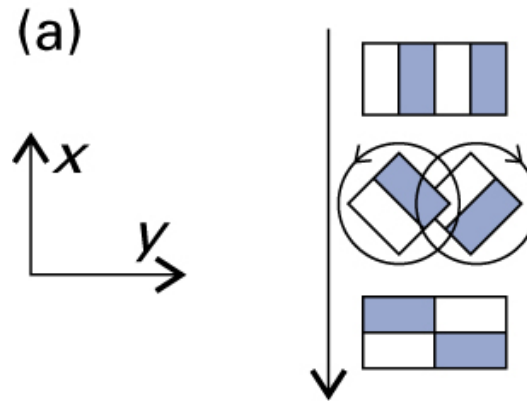
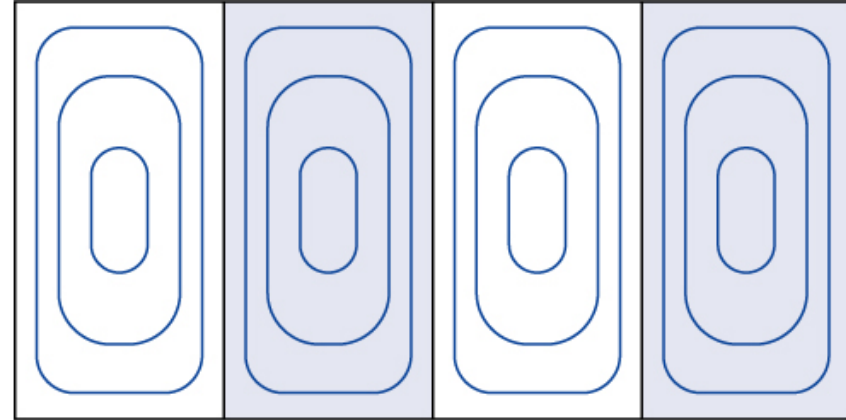
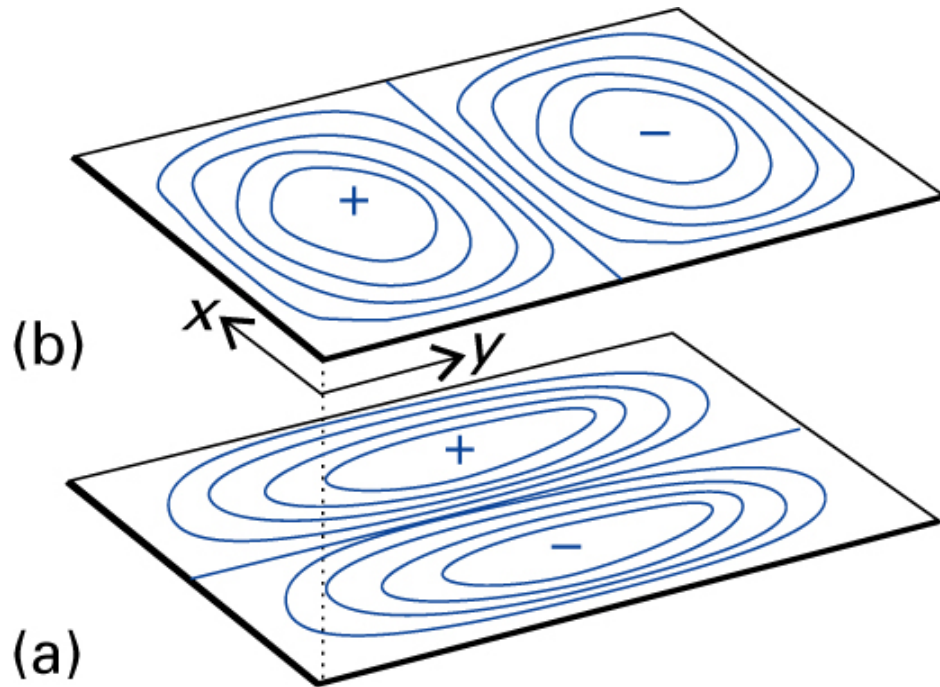


# 2D - Kasten



ufbau der Materie

# Entartung und Symmetrie



(b)



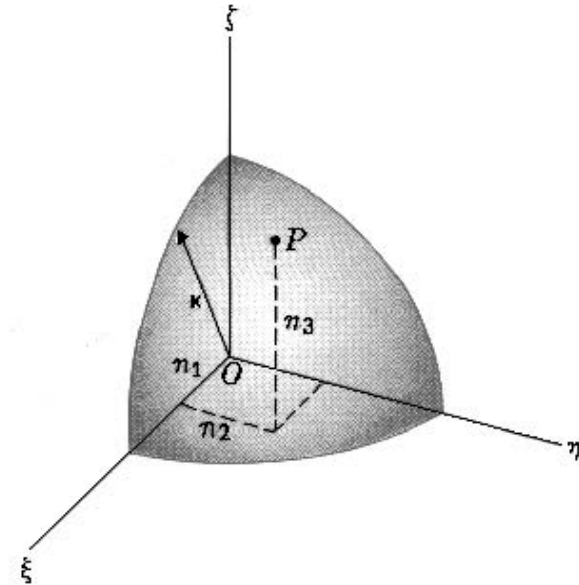
# Entartung der Translation

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  $V = a^3$ )



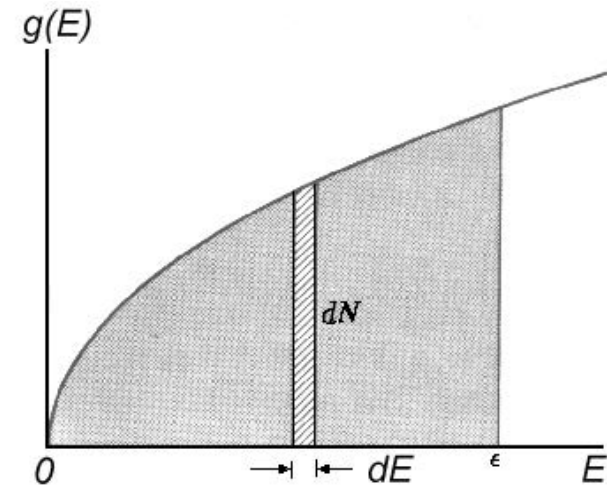
Anzahl der Zustände im Intervall  $[E, E+dE]$  erhalten wir durch Differenzierung nach  $E$ :

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

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

Zustandssumme der Translation:

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



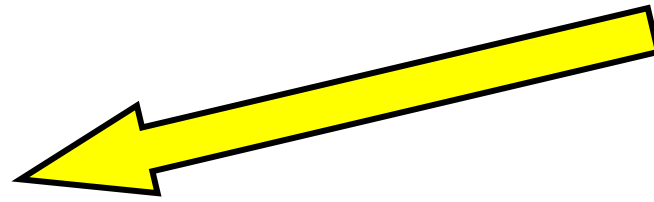
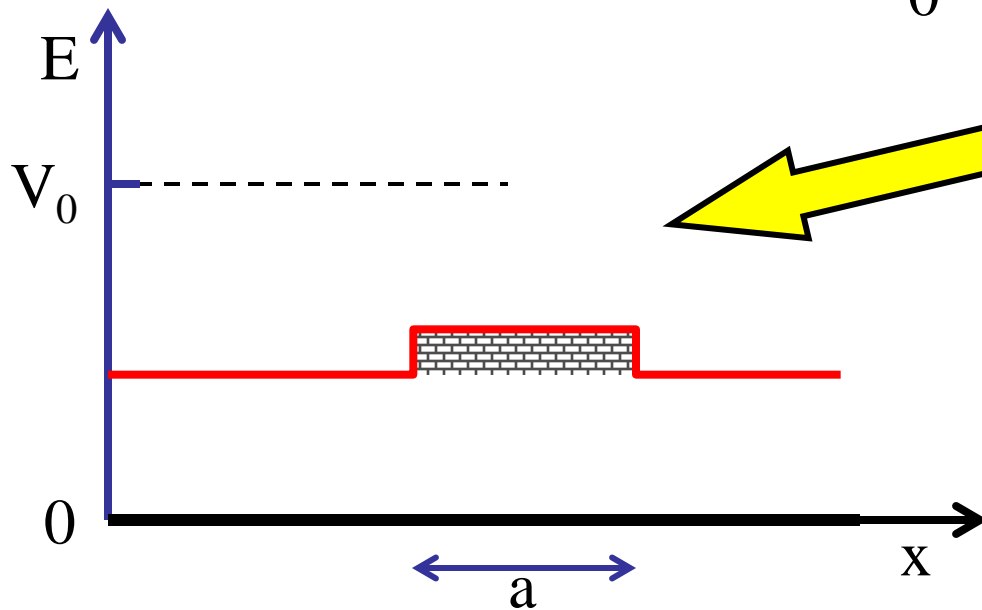
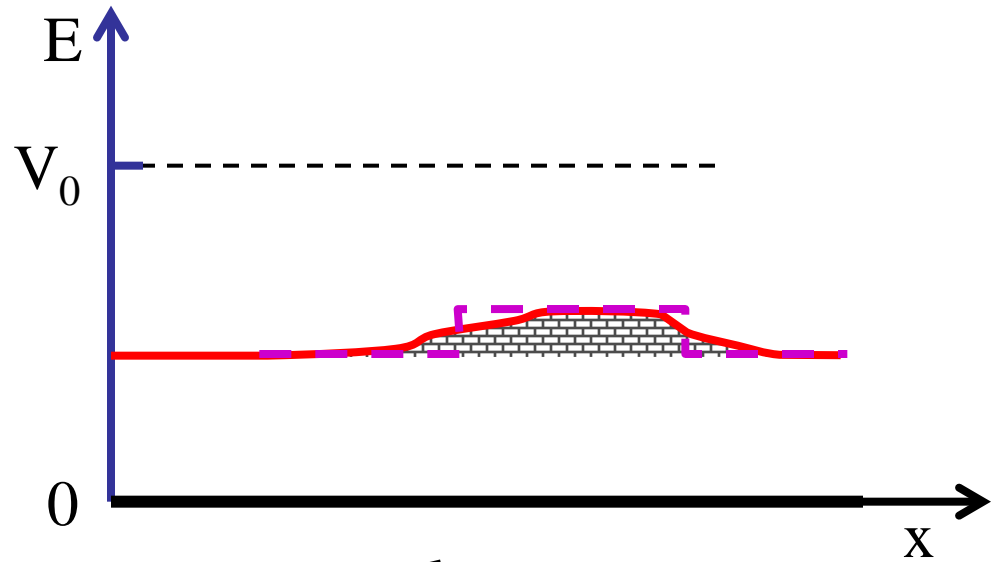
# Der Tunneleffekt



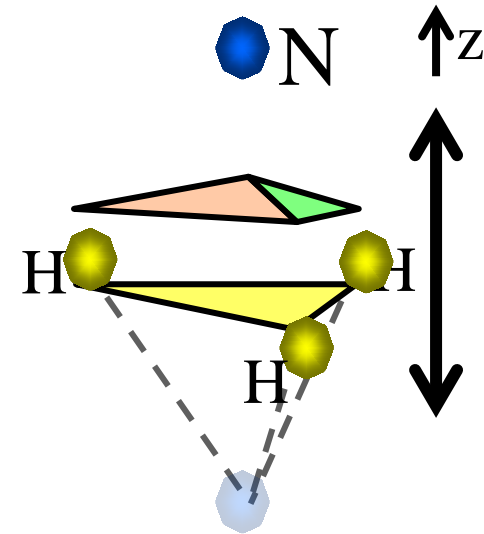
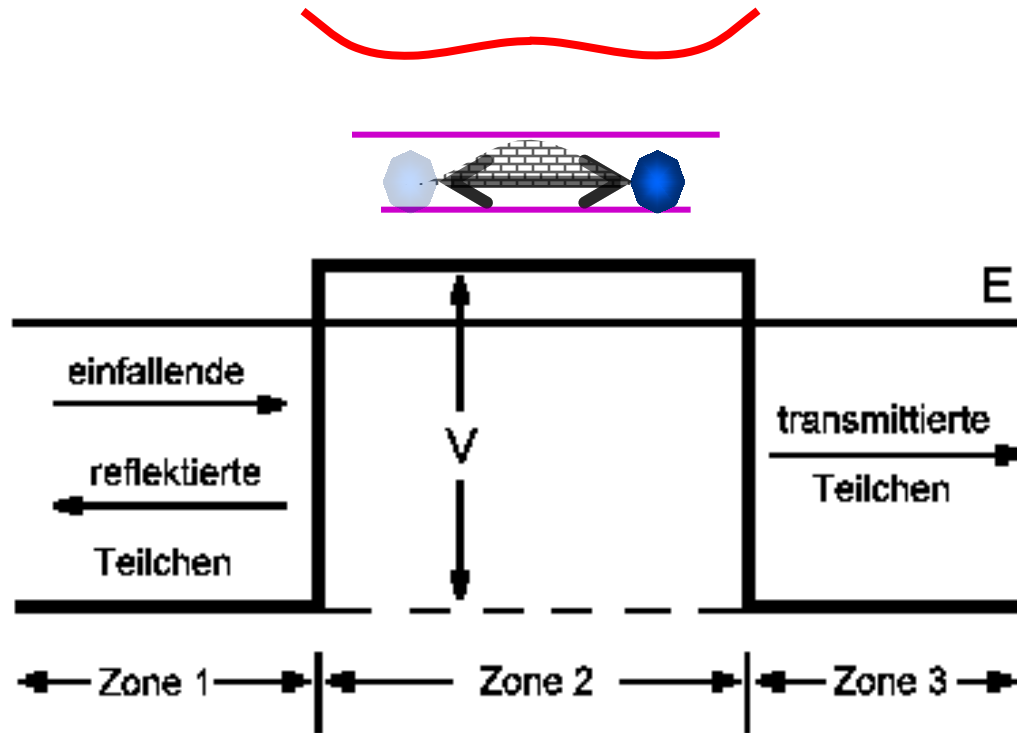
# Der Tunneleffekt

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**

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

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

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

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

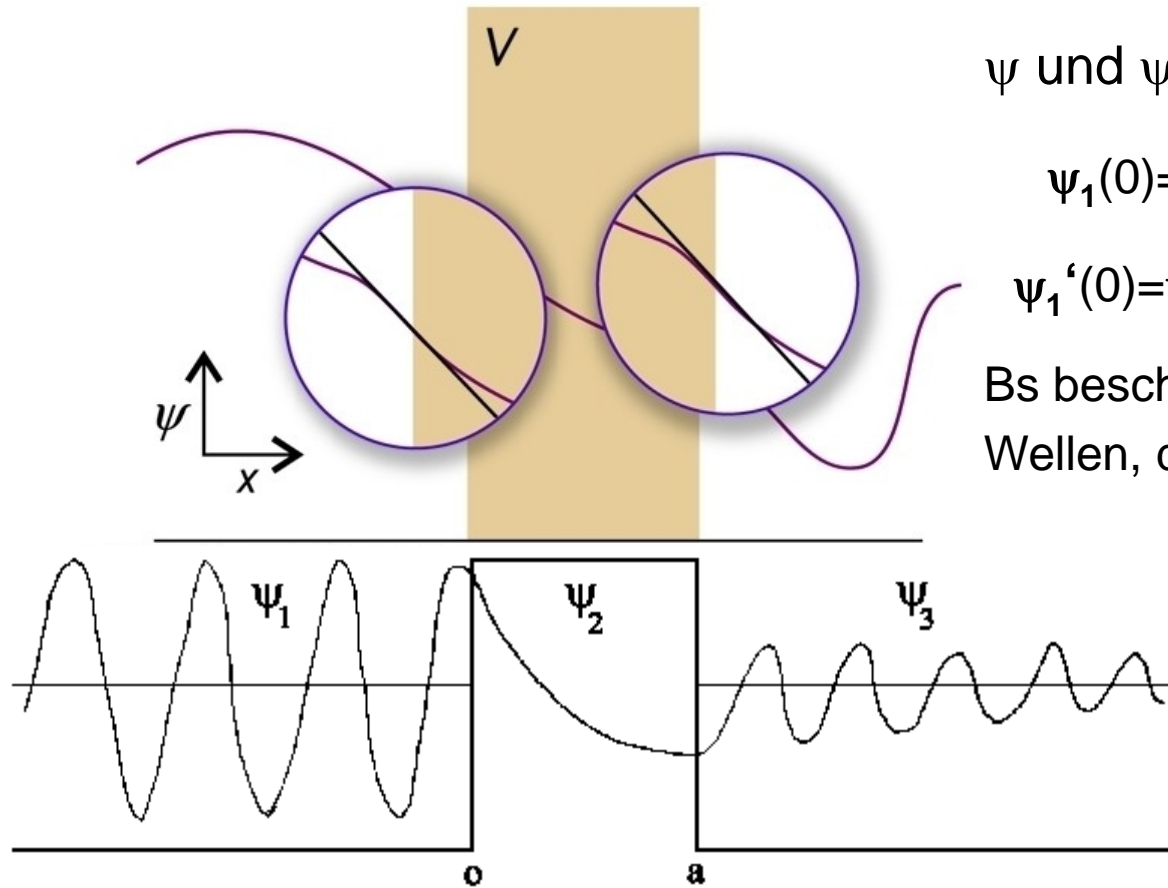
**Zone 3**

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

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

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

# Der Tunneleffekt



$\psi$  und  $\psi'$  müssen stetig sein:

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

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

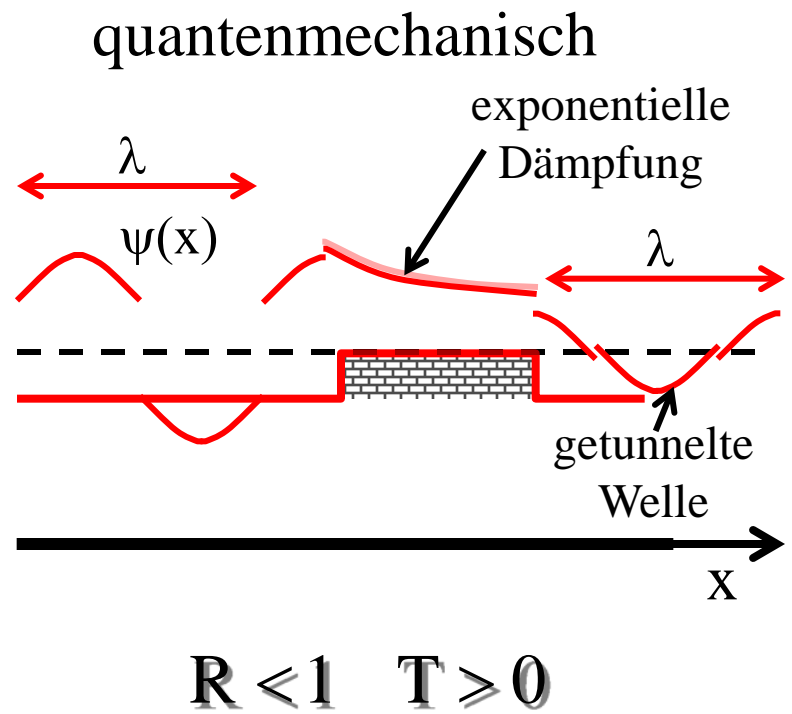
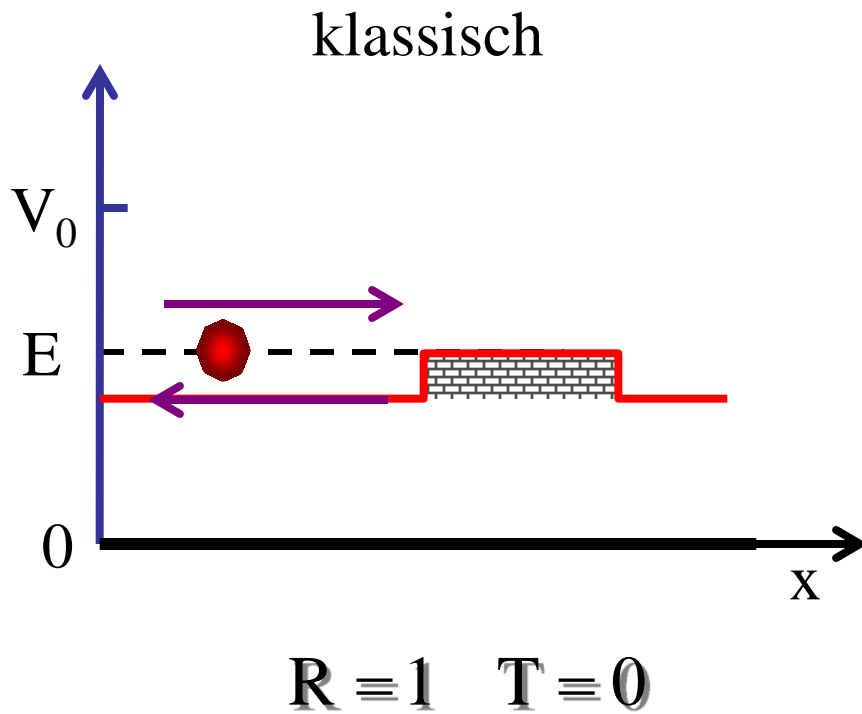
Bs beschreiben rücklaufende Wellen, daher  $B_3 = 0$ .

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

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

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

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

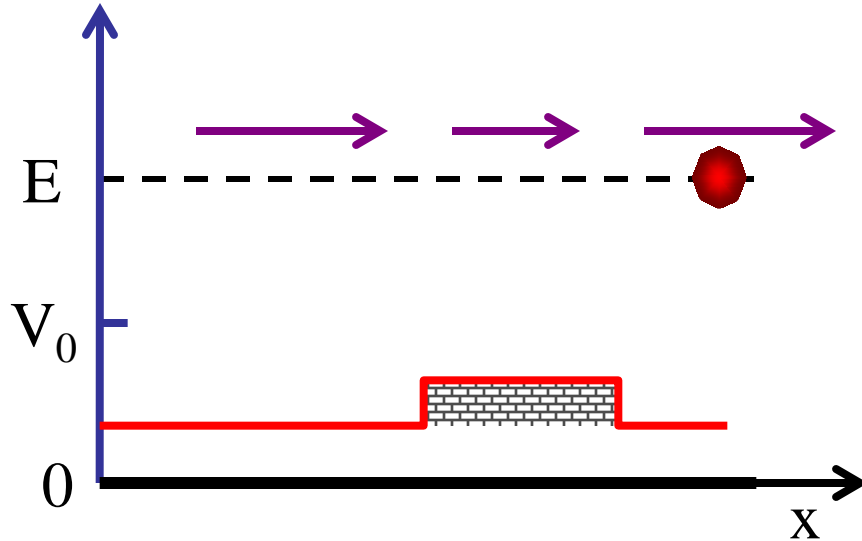


$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > V_0$$

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

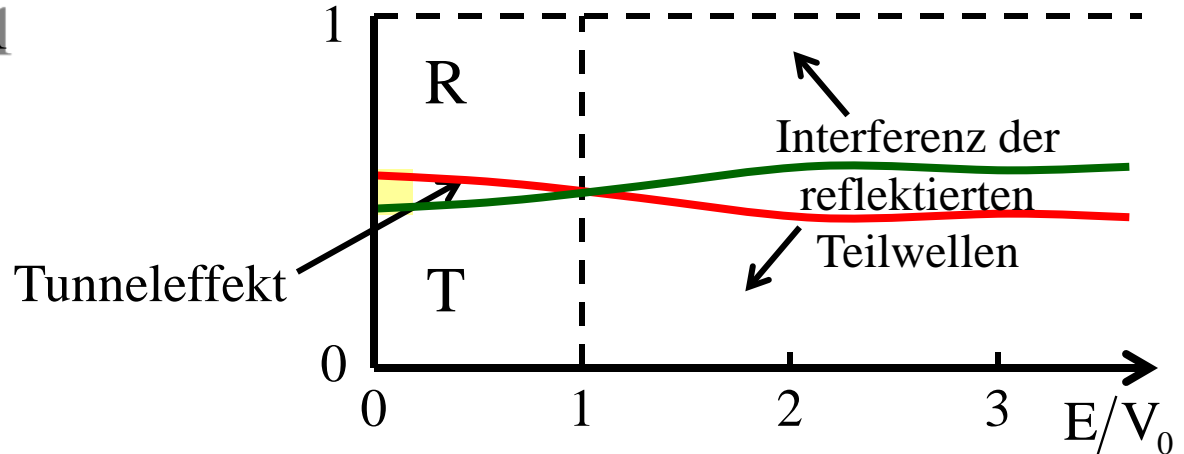
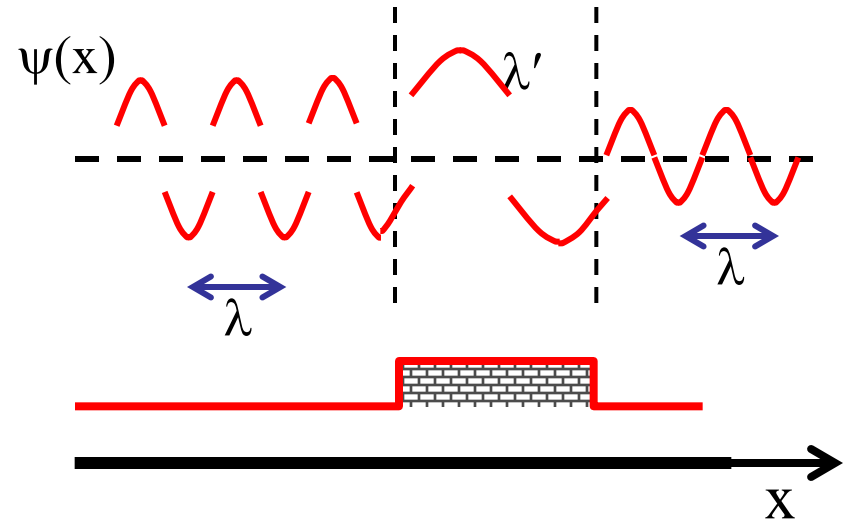
$$\mathbf{k}' \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}$$

klassisch

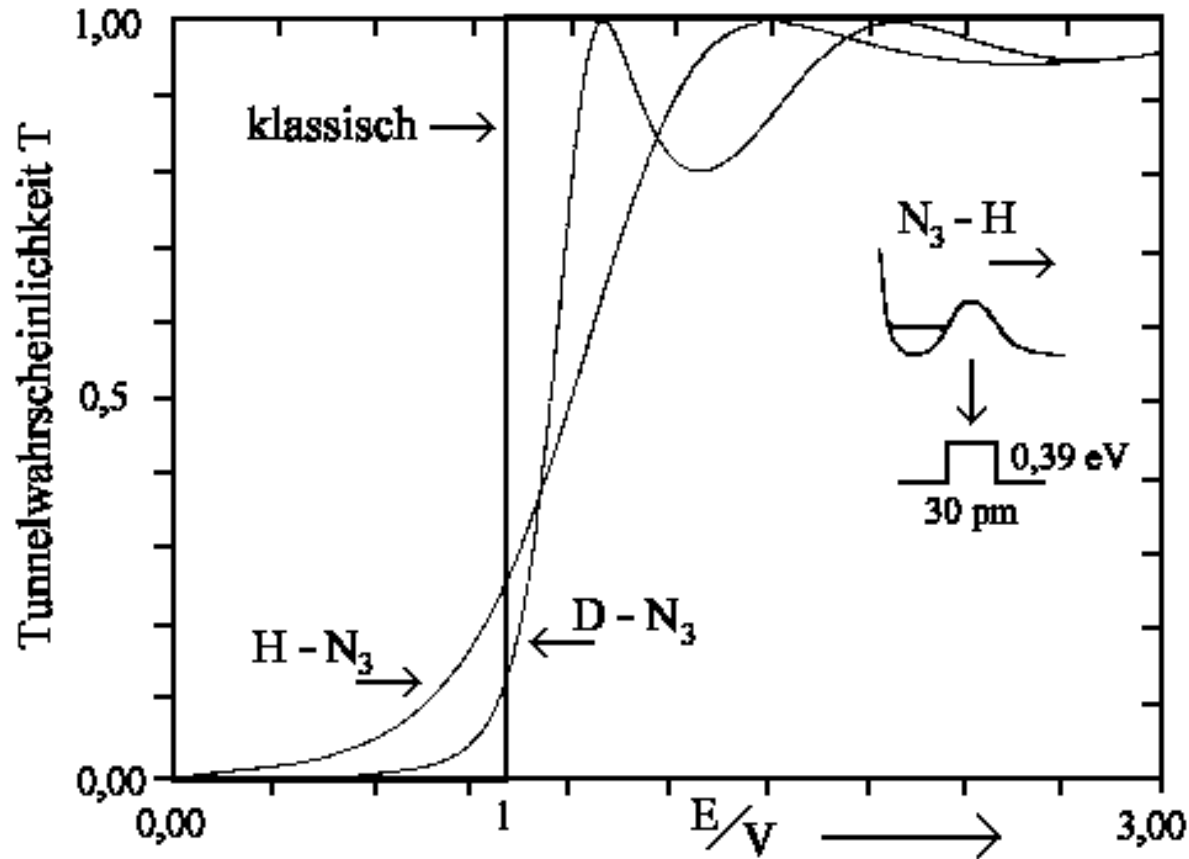


$$R \equiv 0 \quad T \equiv 1$$

quantenmechanisch



# Tunneleffekt

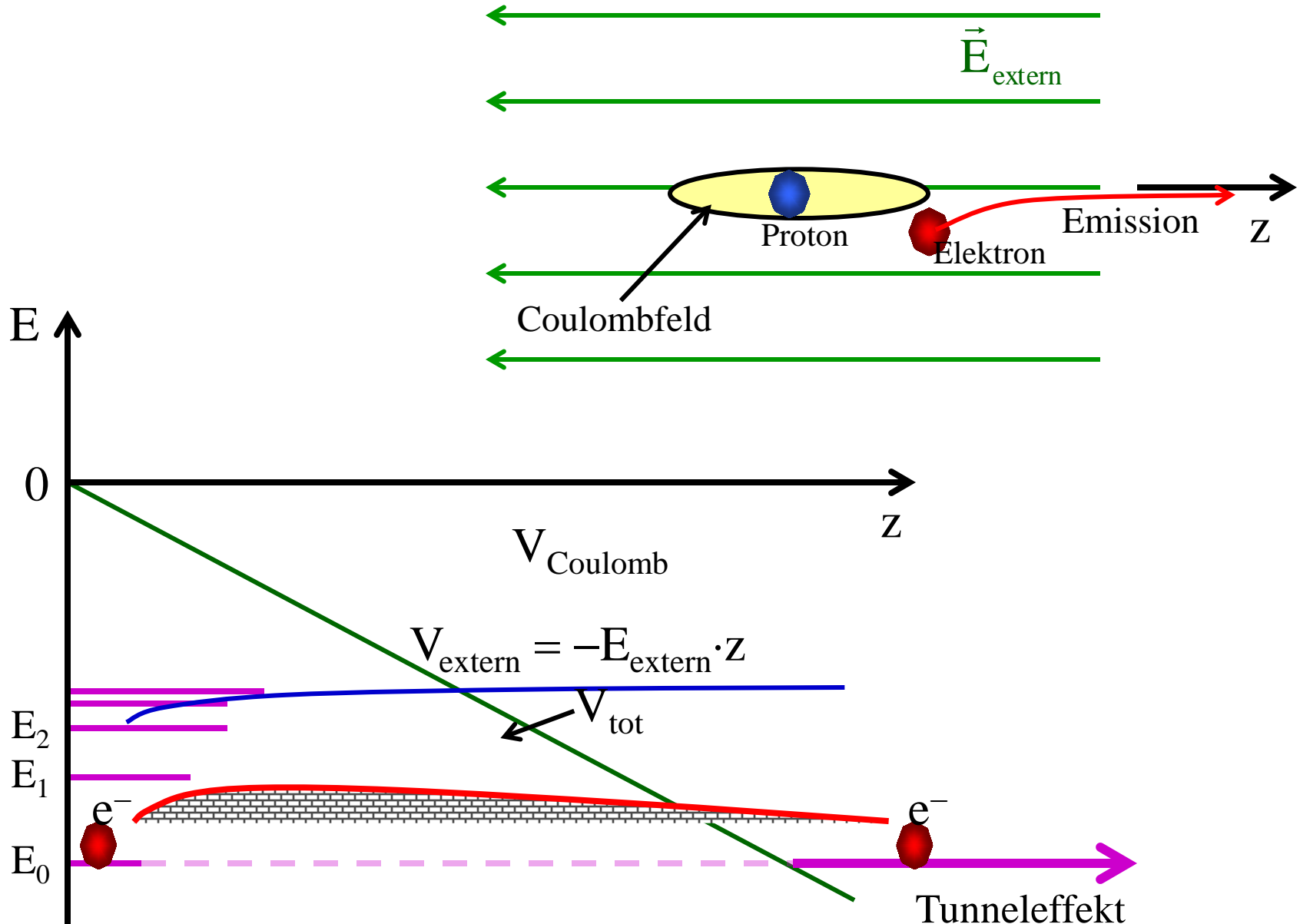


Für  $E < V$  : 
$$T = \left\{ 1 + \frac{\sinh^2(ka)}{4 E/V (1 - E/V)} \right\}^{-1} \quad \text{mit } k' = (2m(V-E)/\hbar^2)^{1/2}$$

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

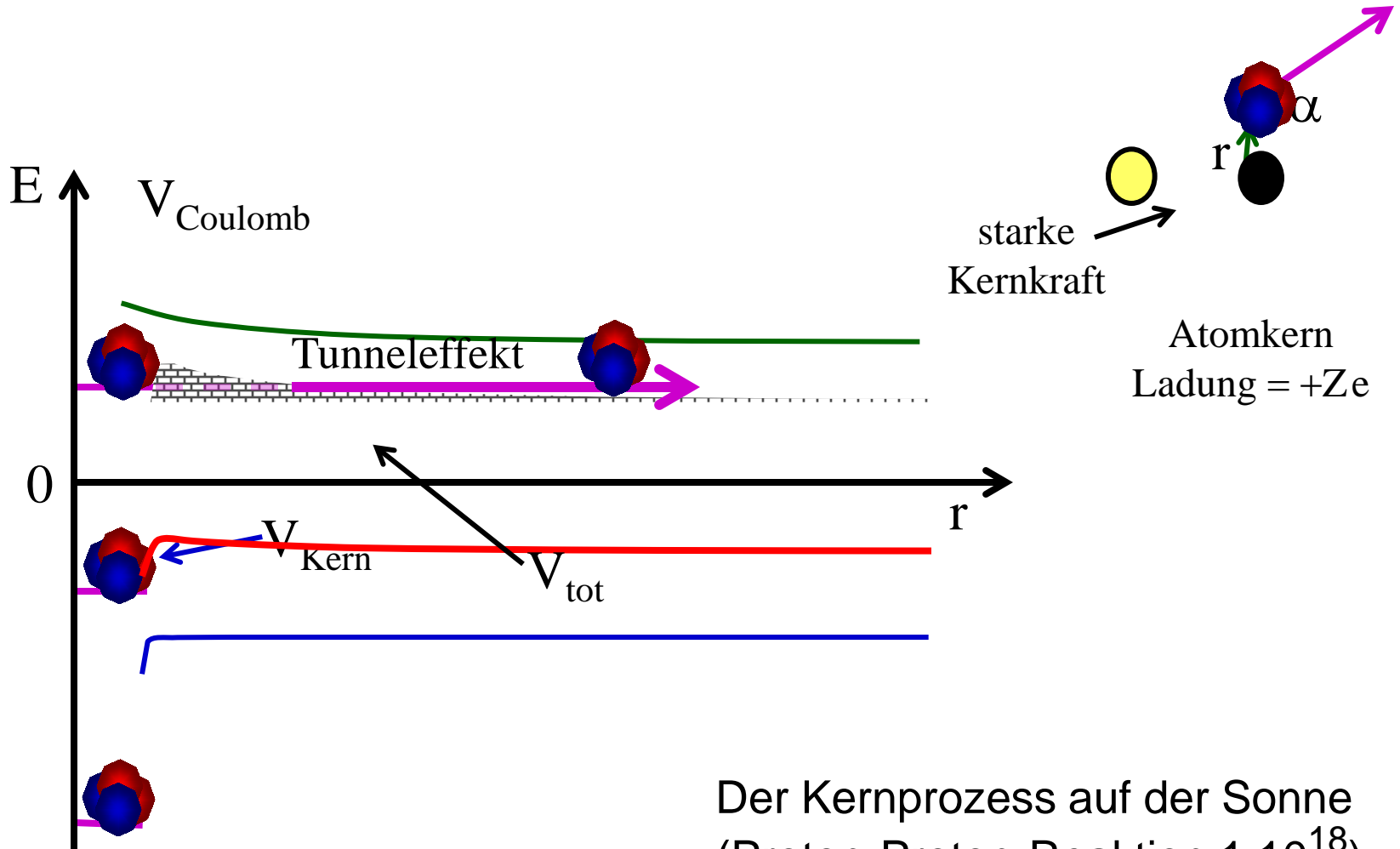


# Experimenteller Test des Tunneleffekts (1): Feldemission des Wasserstoffs



# Experimenteller Test des Tunneleffekts (2): $\alpha$ -Zerfall von Kernen

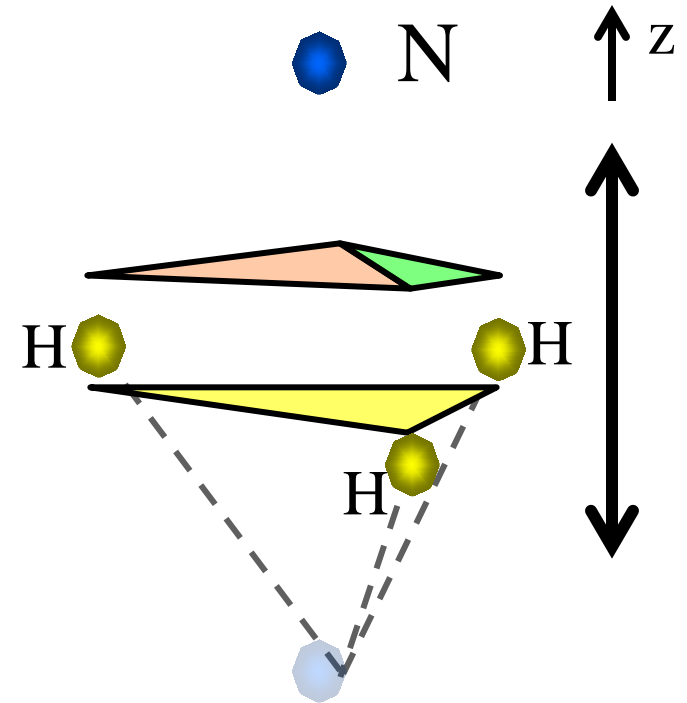
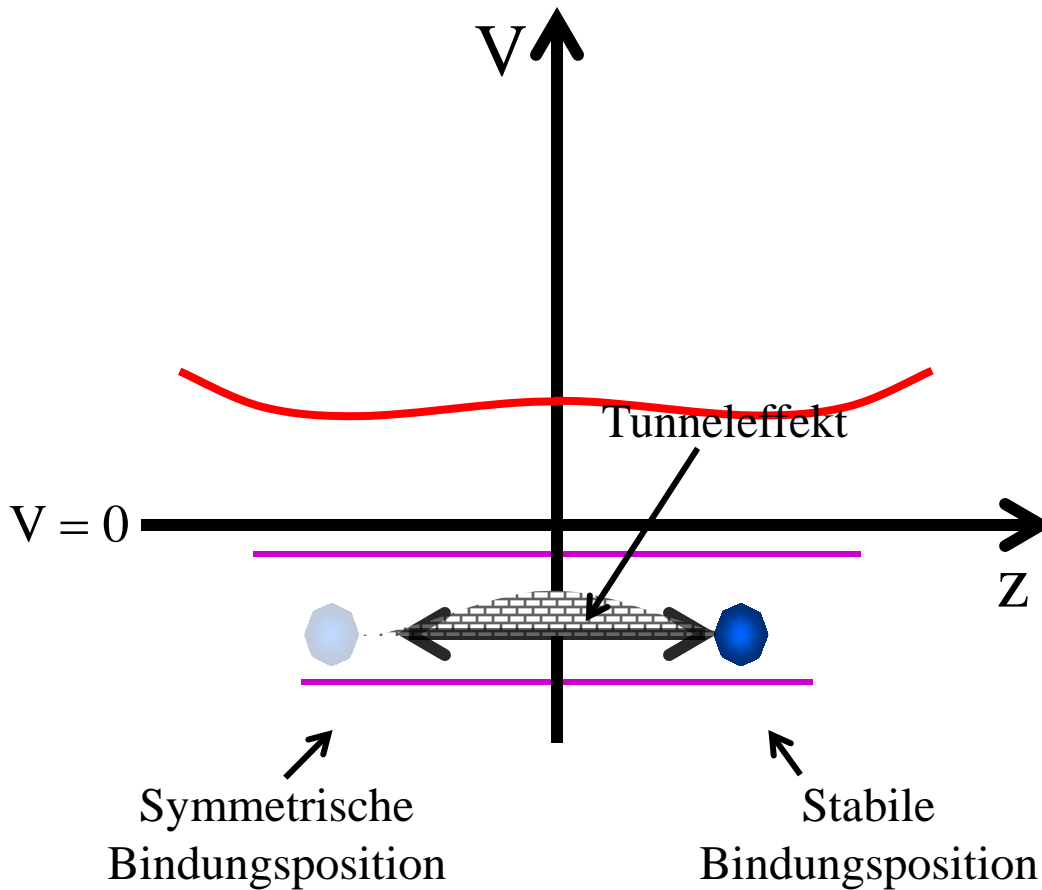
$\alpha$ -Teilchen = Helium-Kern (2 Protonen + 2 Neutronen), Ladung =  $+2e$



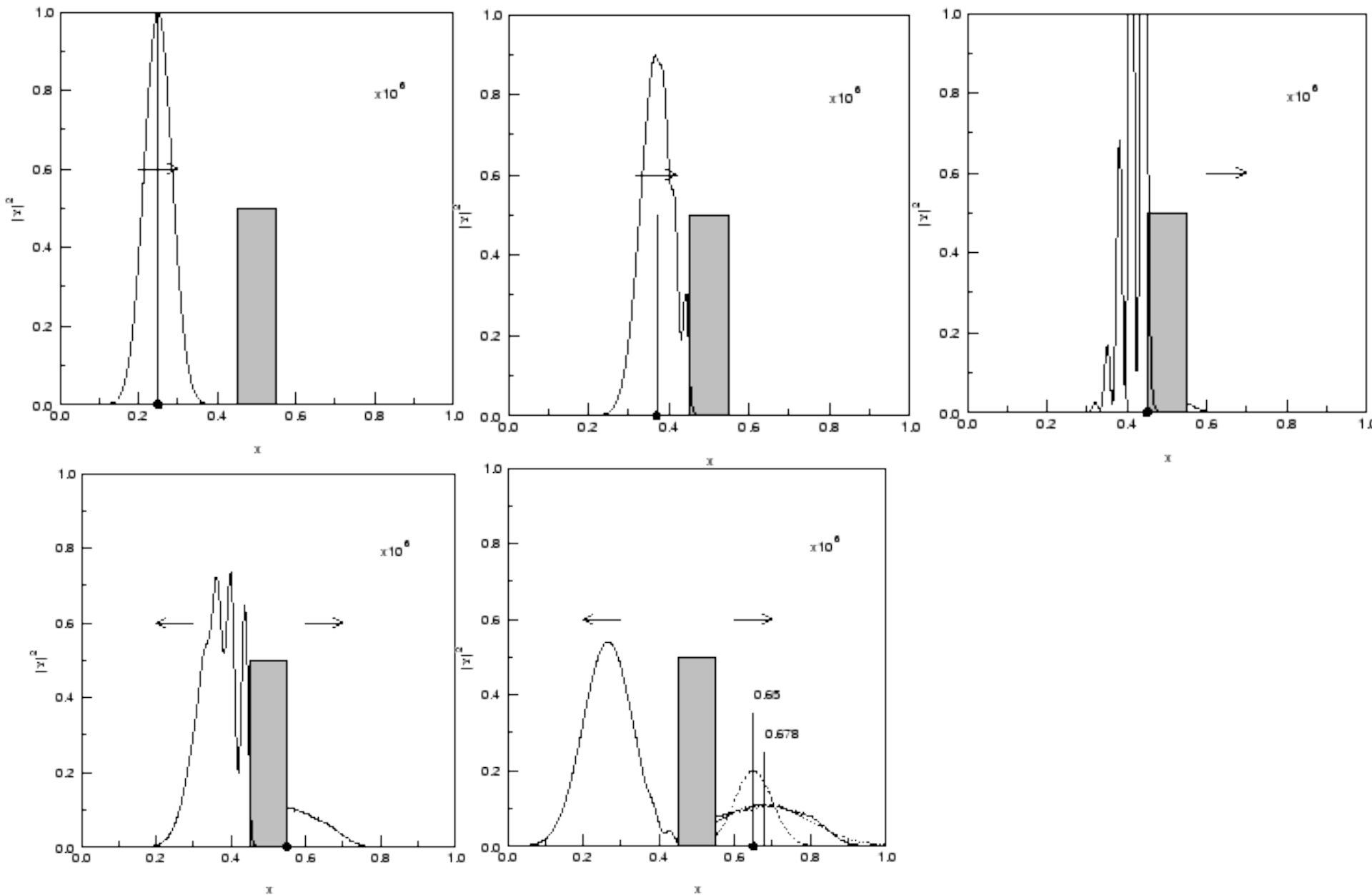
Der Kernprozess auf der Sonne (Proton-Proton-Reaktion  $1:10^{18}$ ) basiert auf dem Tunneleffekt

# Experimenteller Test des Tunneleffekts (3): Tunnelschwingung des $\text{NH}_3$ -Moleküls

Bindungsenergie des N-Atoms in  $\text{H}_3$ -Ebene:



# Der Tunneleffekt

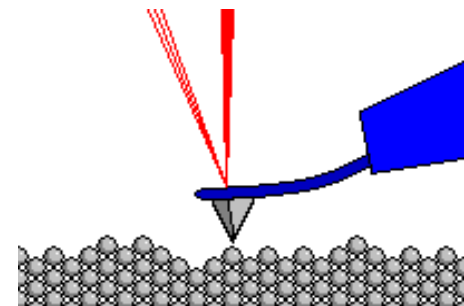


# Der Tunneleffekt

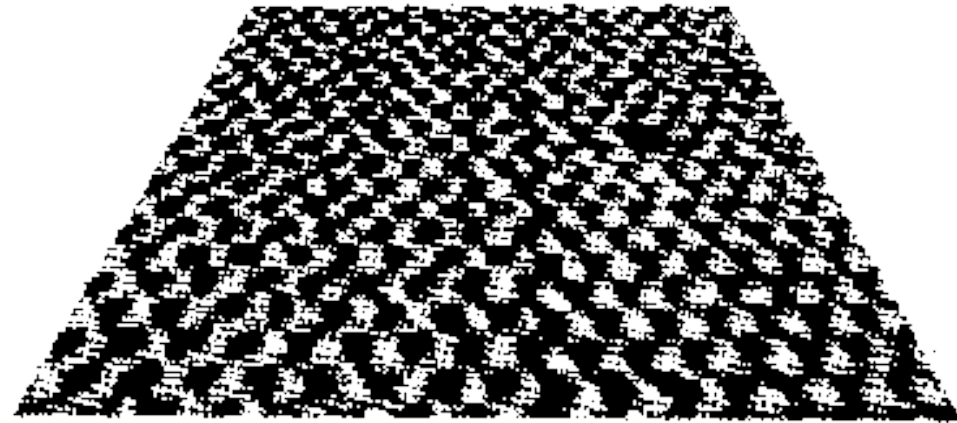
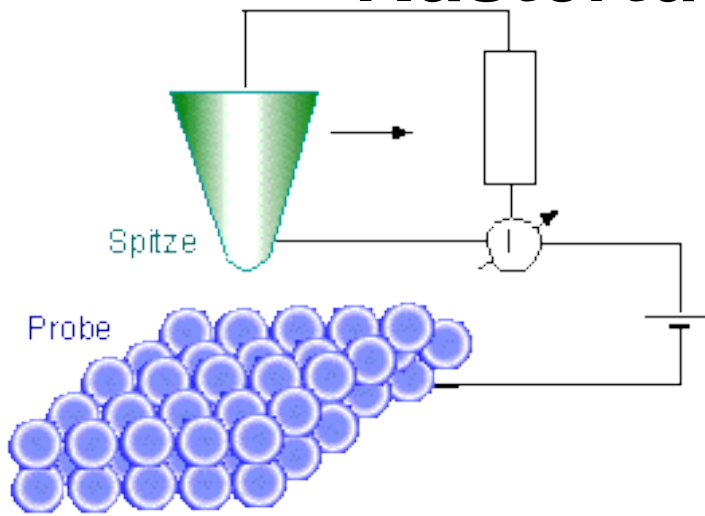


Kernprozess auf der Sonne (Proton-Proton-Reaktion  $1:10^{18}$ )

Rastertunnelmikroskop

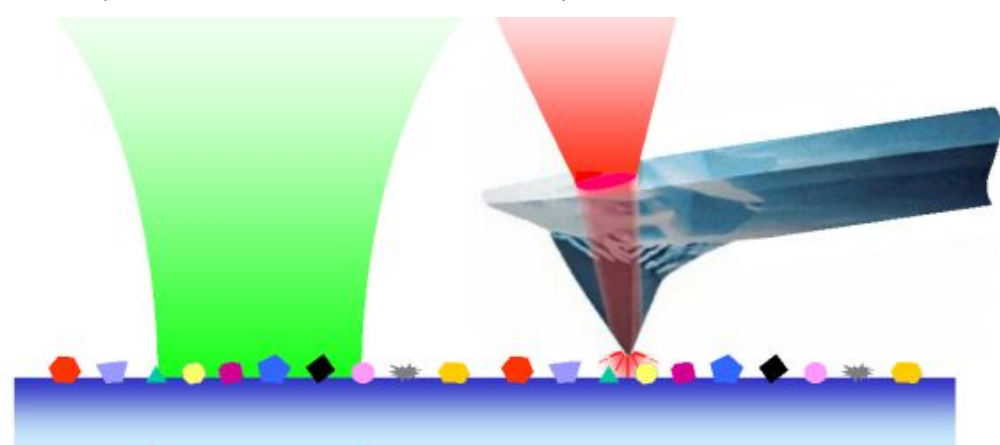
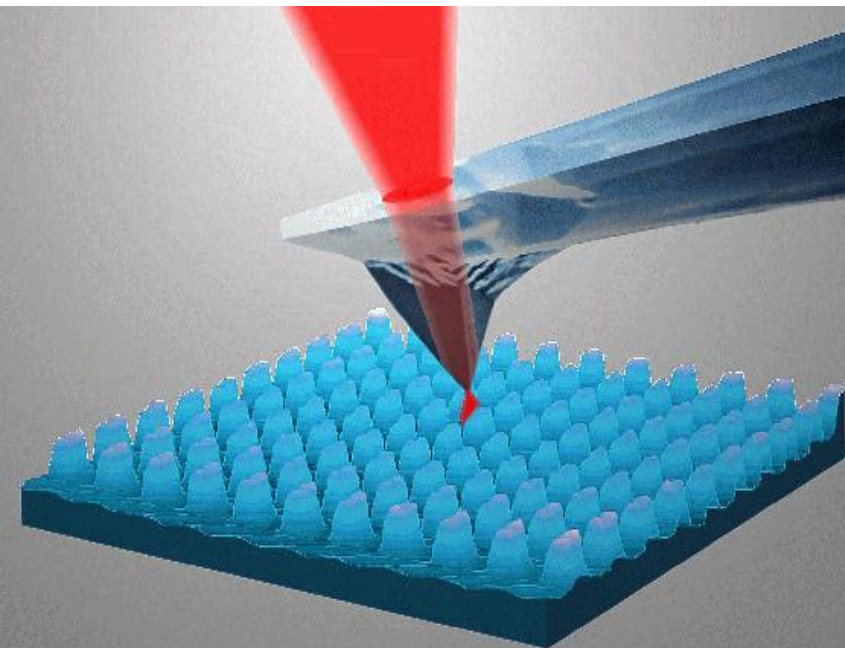


# Rastertunnelmikroskop



Prinzipieller Aufbau des Rastertunnel- und des (optischen) Nahfeldmikroskops

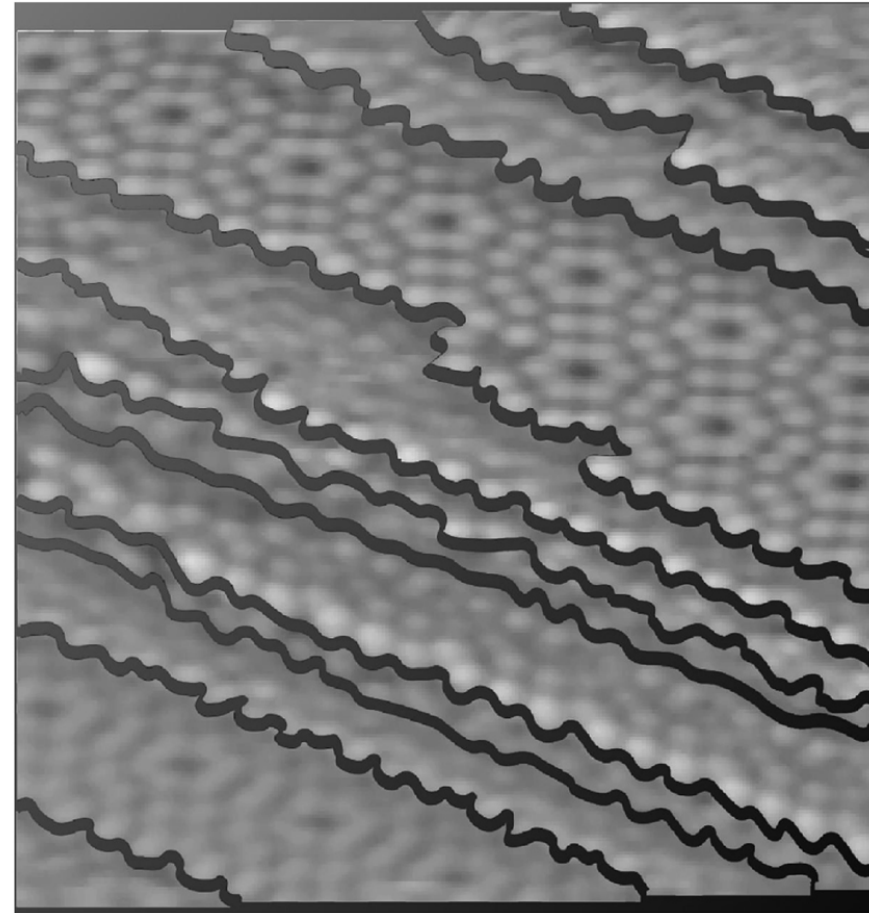
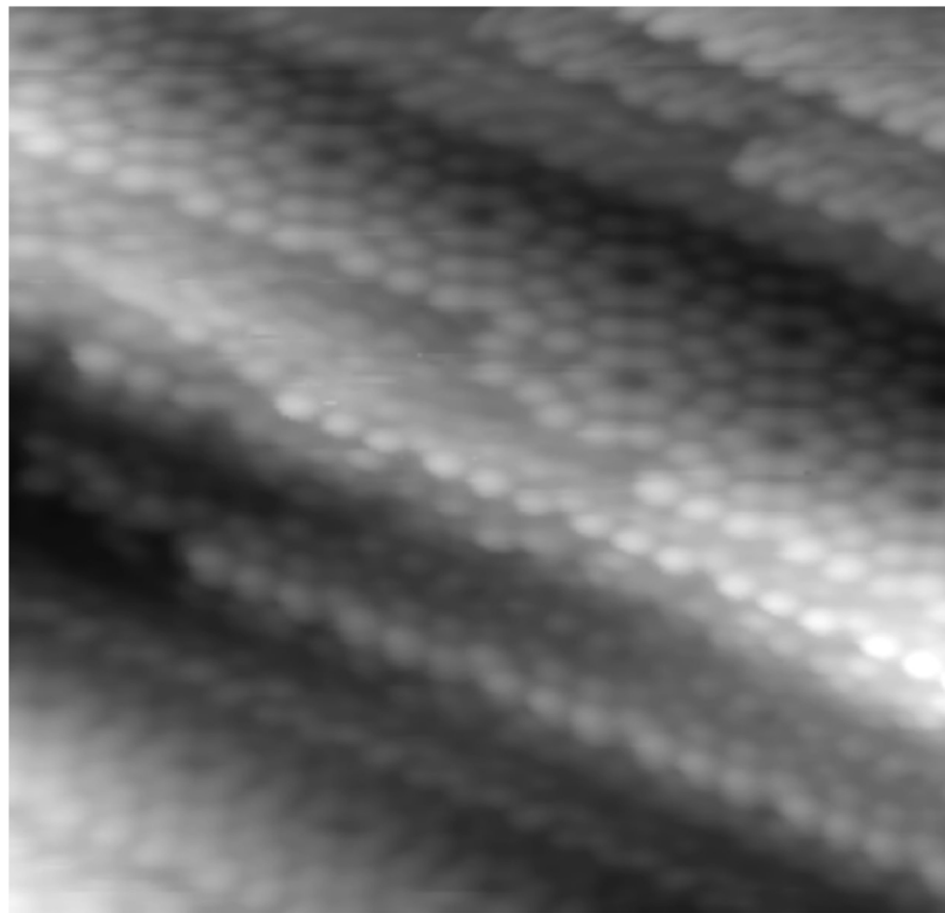
Das "kleinste Loch der Welt": Aufnahme mit dem Rastertunnel-mikroskop einer  $\text{MoS}_2$ -Oberfläche, in der ein einzelnes Atom fehlt. (Quelle: W.Heckl, LMU München)



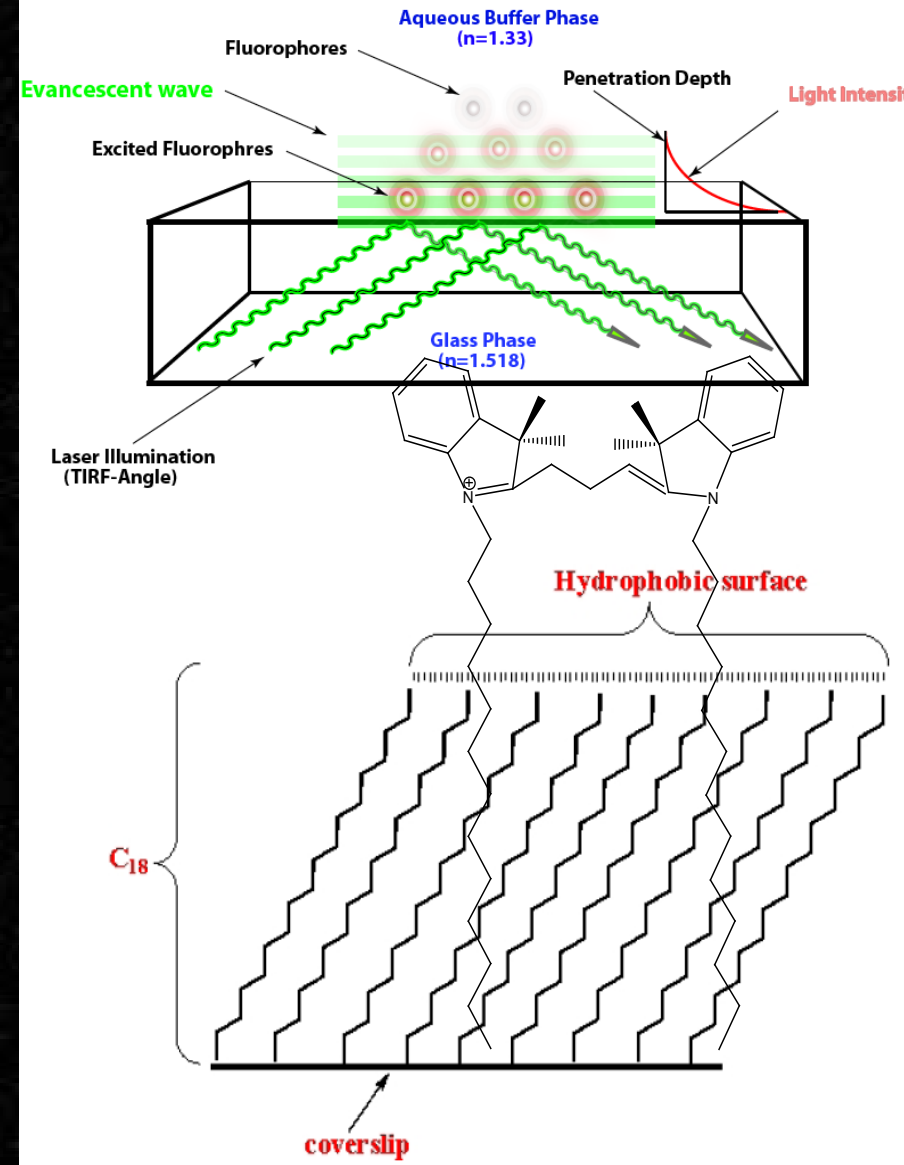
**conventional microscopy**  
 resolution limit:  
 features  $\lesssim \lambda/2$  are **not resolved**

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

# Rastertunnelmikroskop



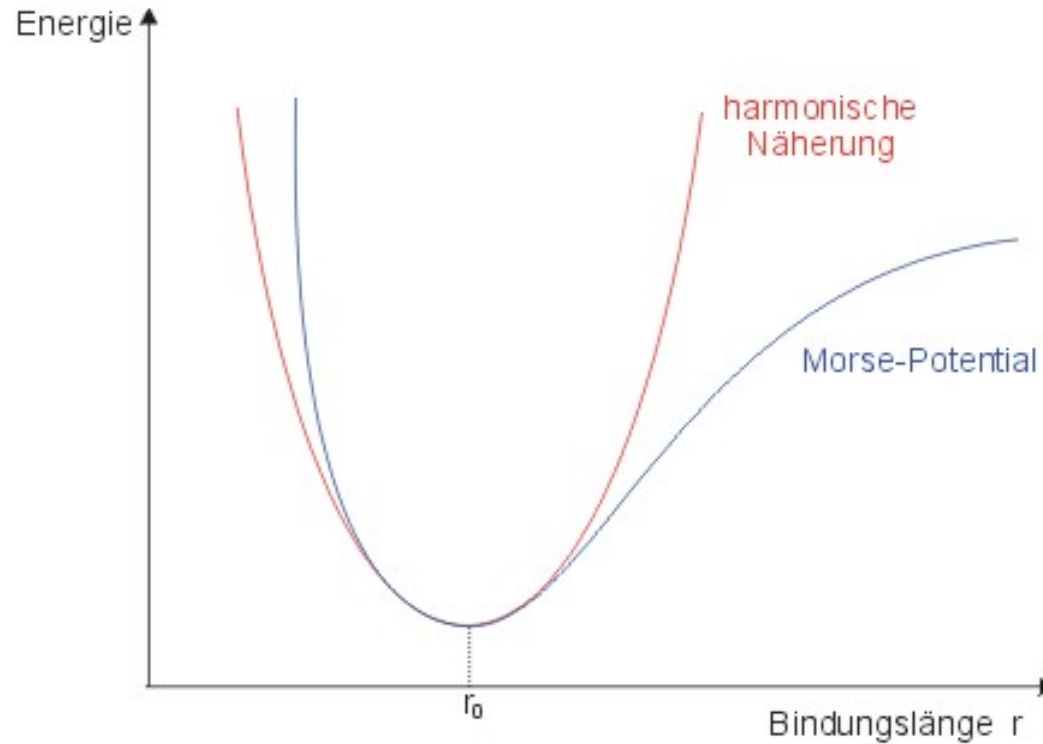
RTM-Bild der Silizium-Oberfläche (111). Das linke Bild zeigt einen  $200 \times 200$  nm großen Bereich mit einer hohen Dichte atomarer Stufen. Die Lichtpunkte sind einzelne Si-Atome. Das rechte Bild zeigt die Struktur der parallelen Kristallebenen, die durch Stufen von der Höhe eines Atoms getrennt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

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

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

# 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:

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

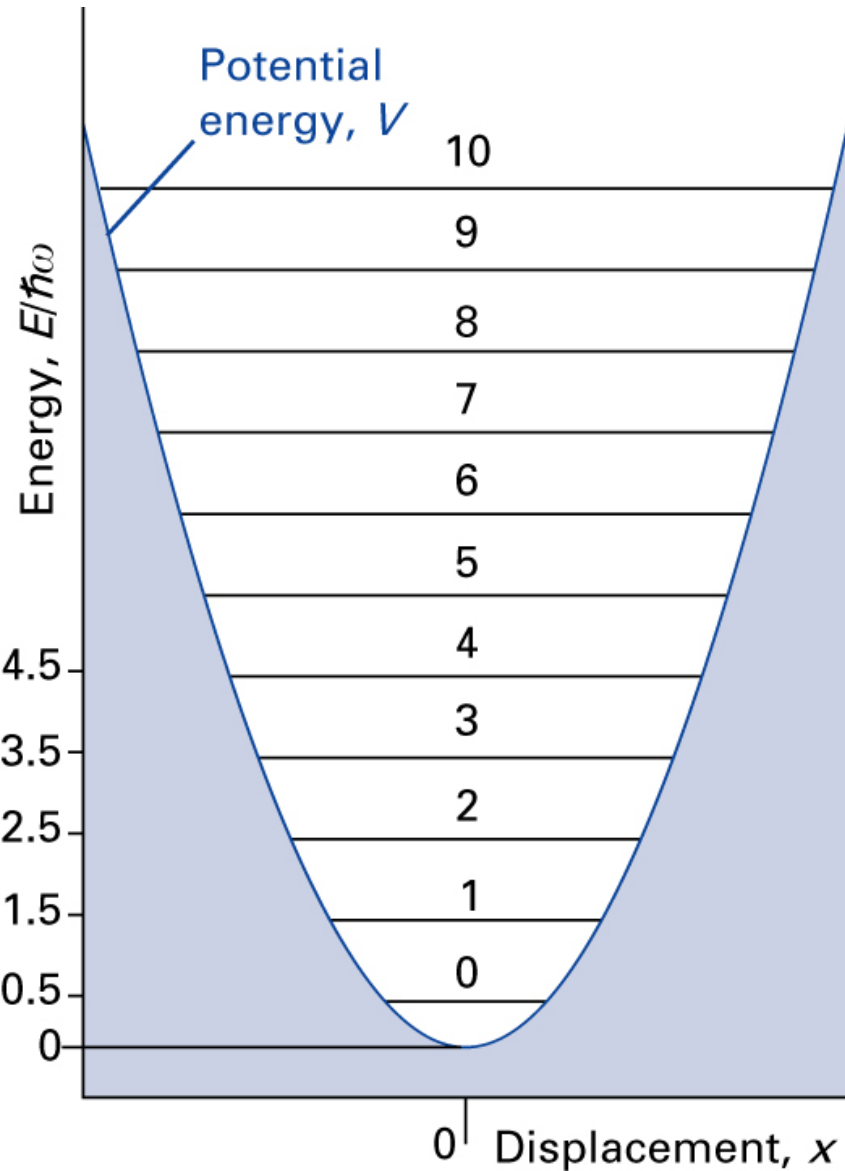
$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

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



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

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

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

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

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

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

$$H_0(z) = 1$$

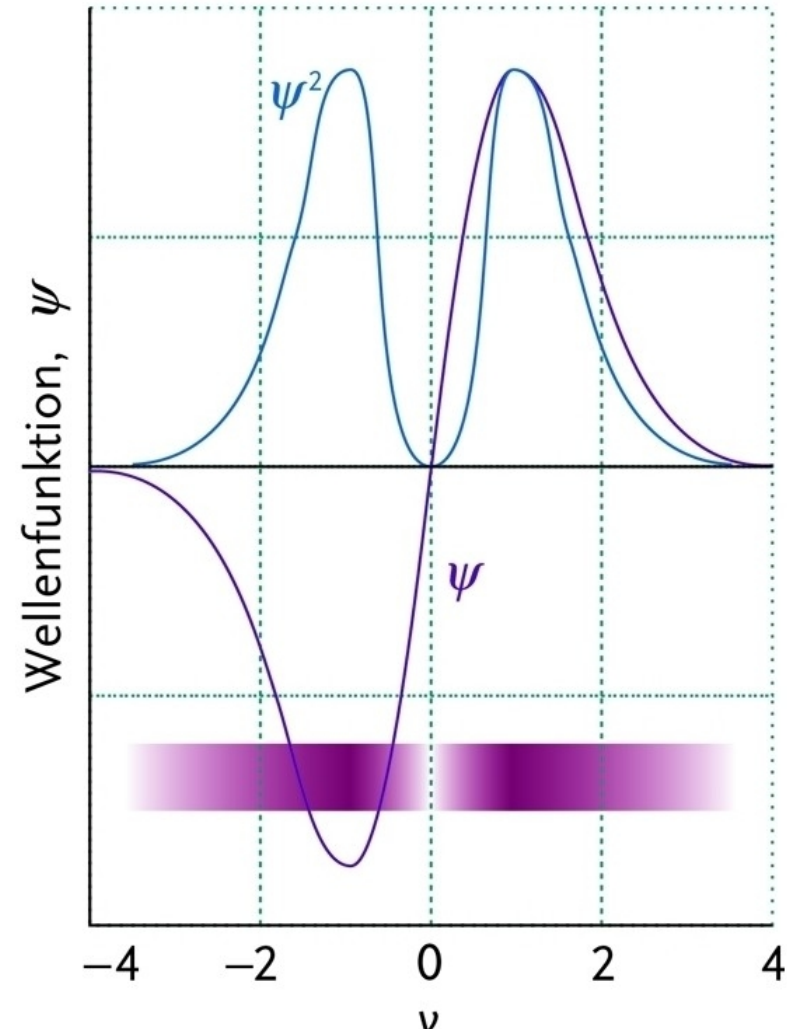
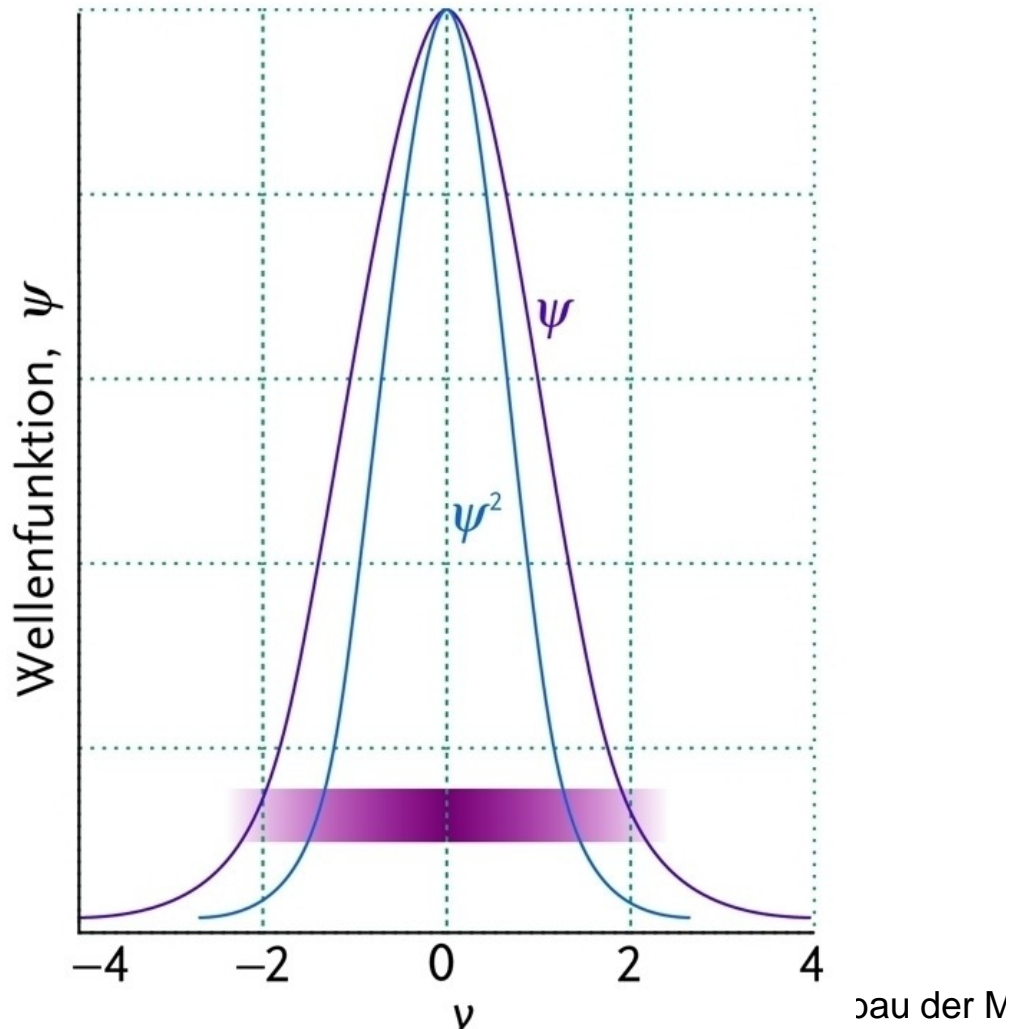
$$H_1(z) = 2z$$

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

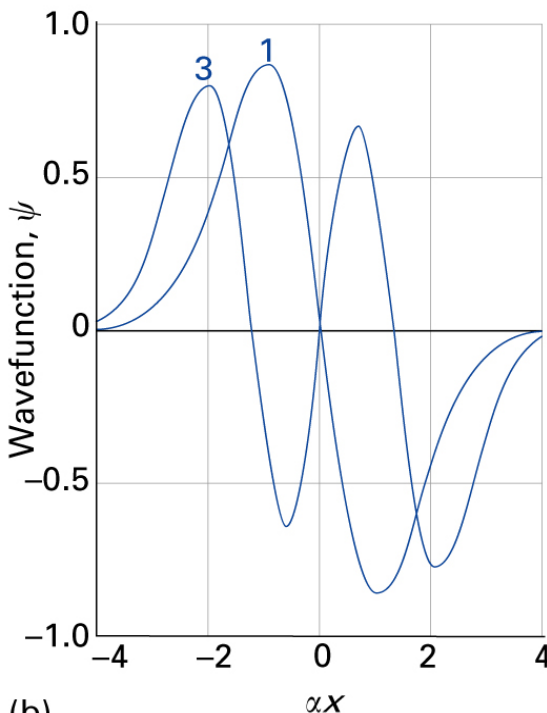
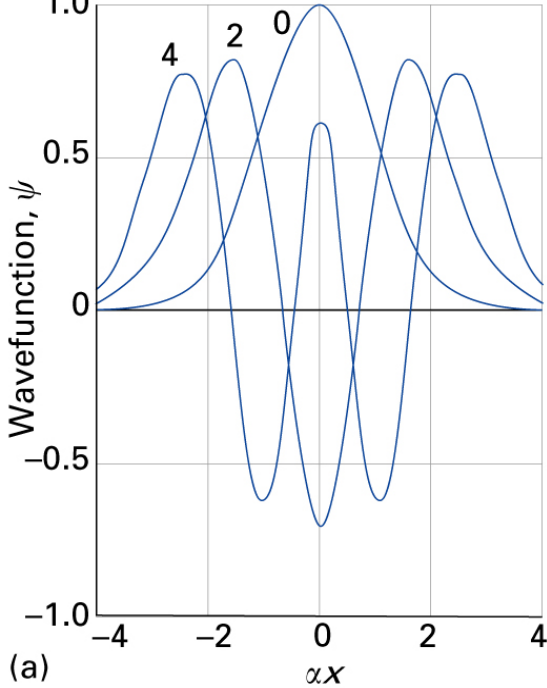
$$H_3(z) = 8z^3 - 12z$$

# Harmonischer Oszillator

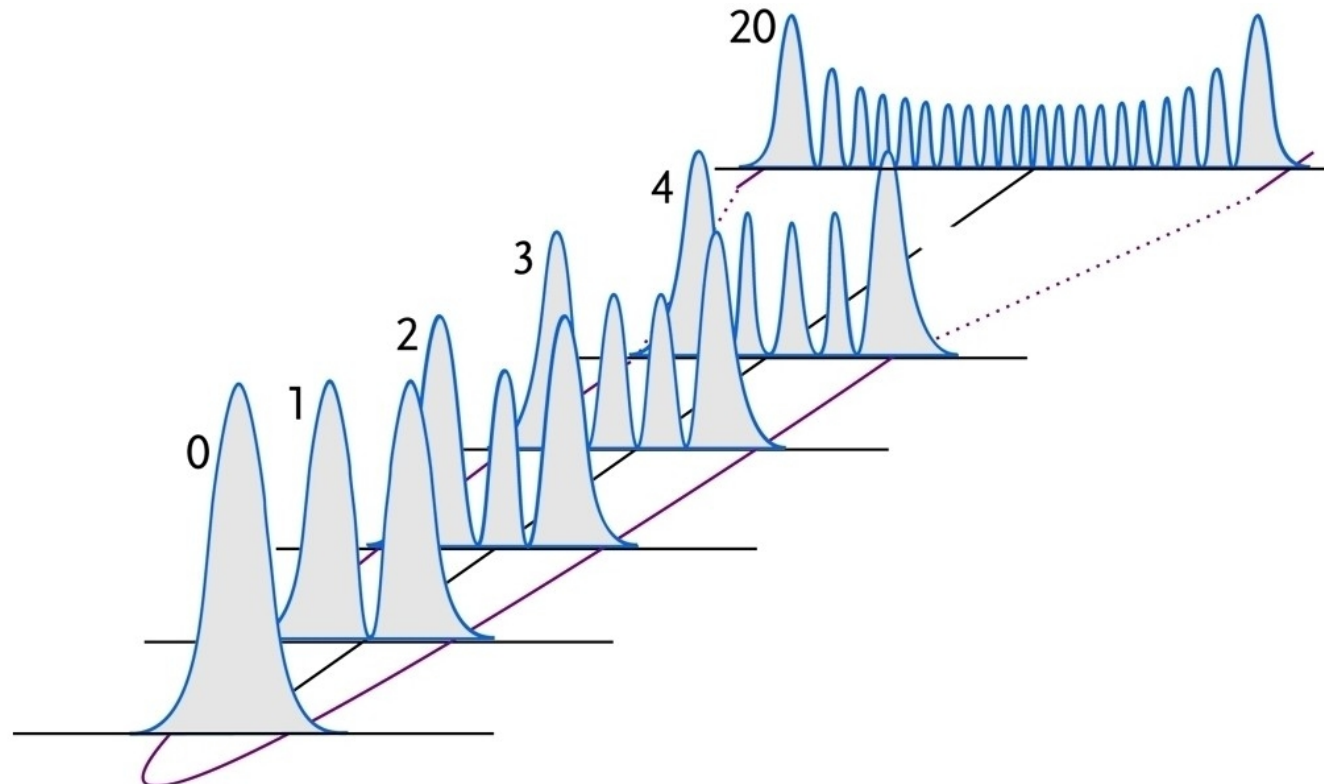
Wellenfunktion  $\psi$  und Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $\psi^2$  für den Grundzustand  $v=0$  (links) und den ersten angeregten Zustand  $v=1$  (rechts) als Funktion der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage.



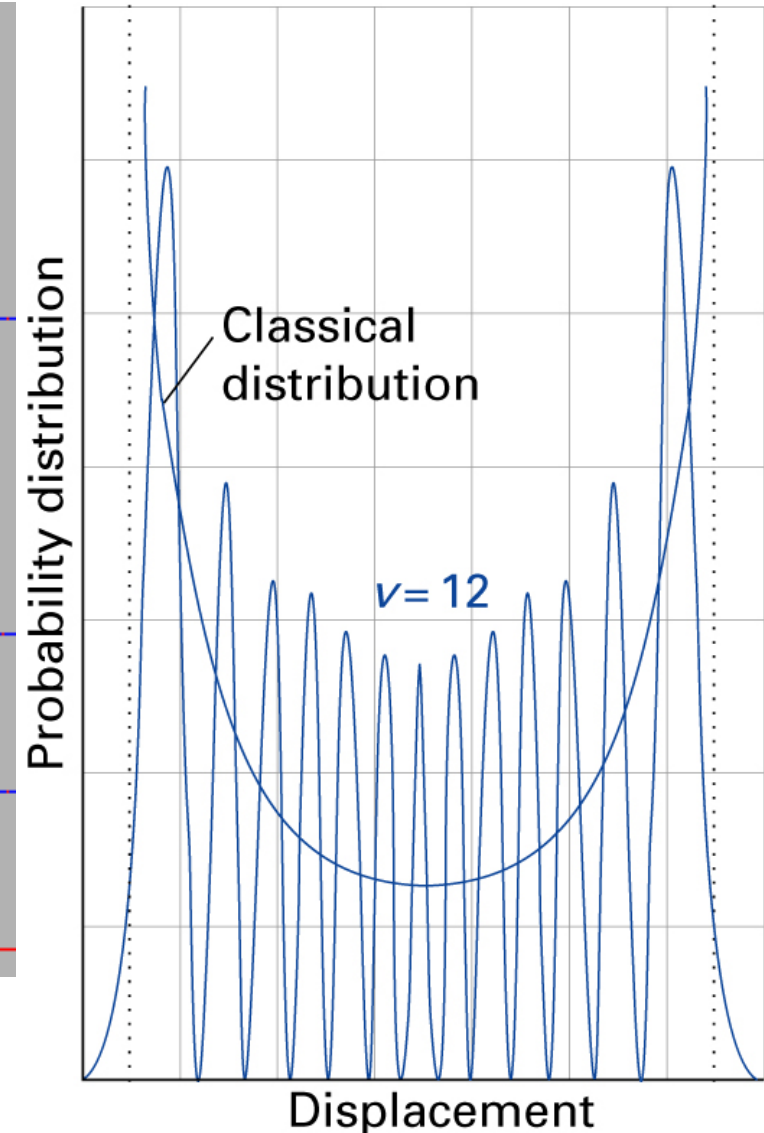
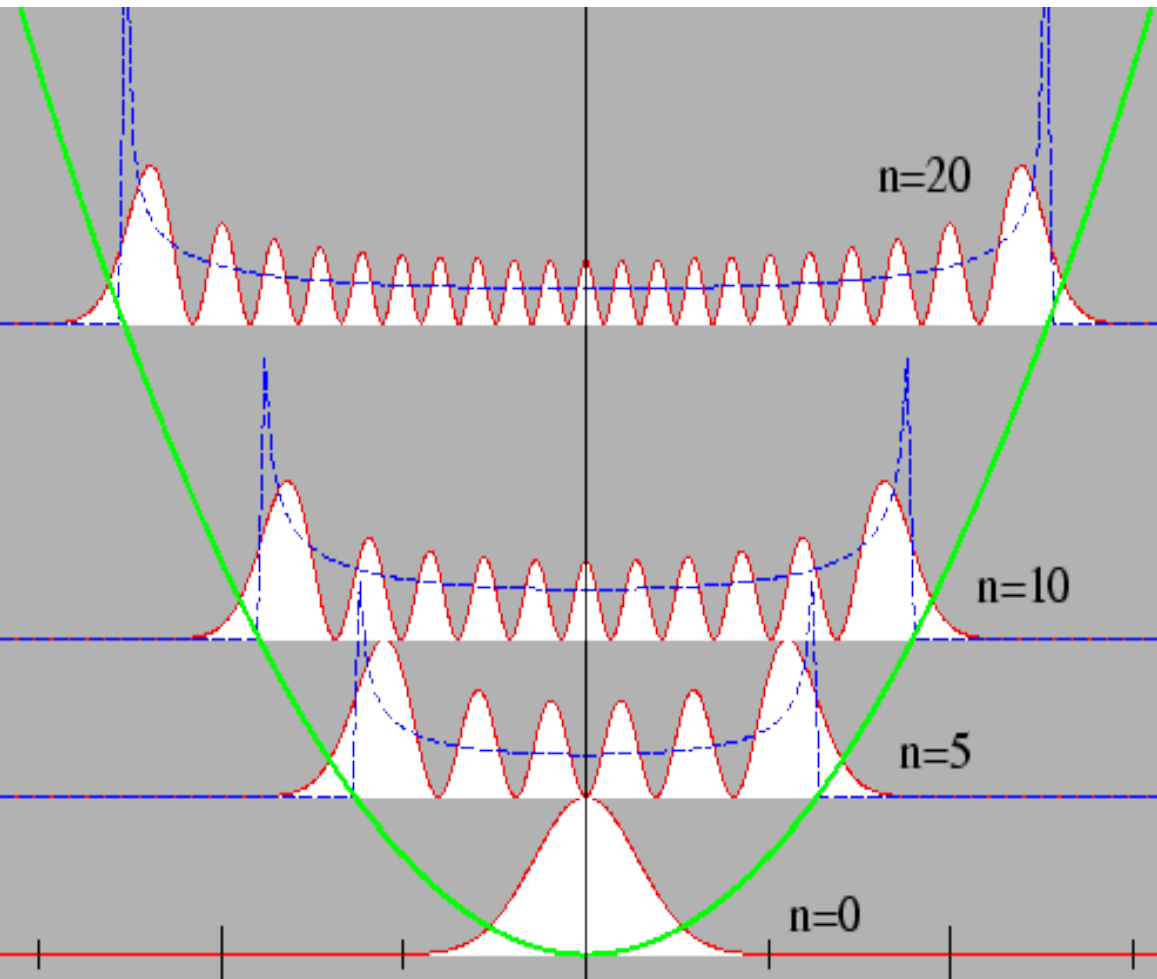
# Harmonischer Oszillator



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

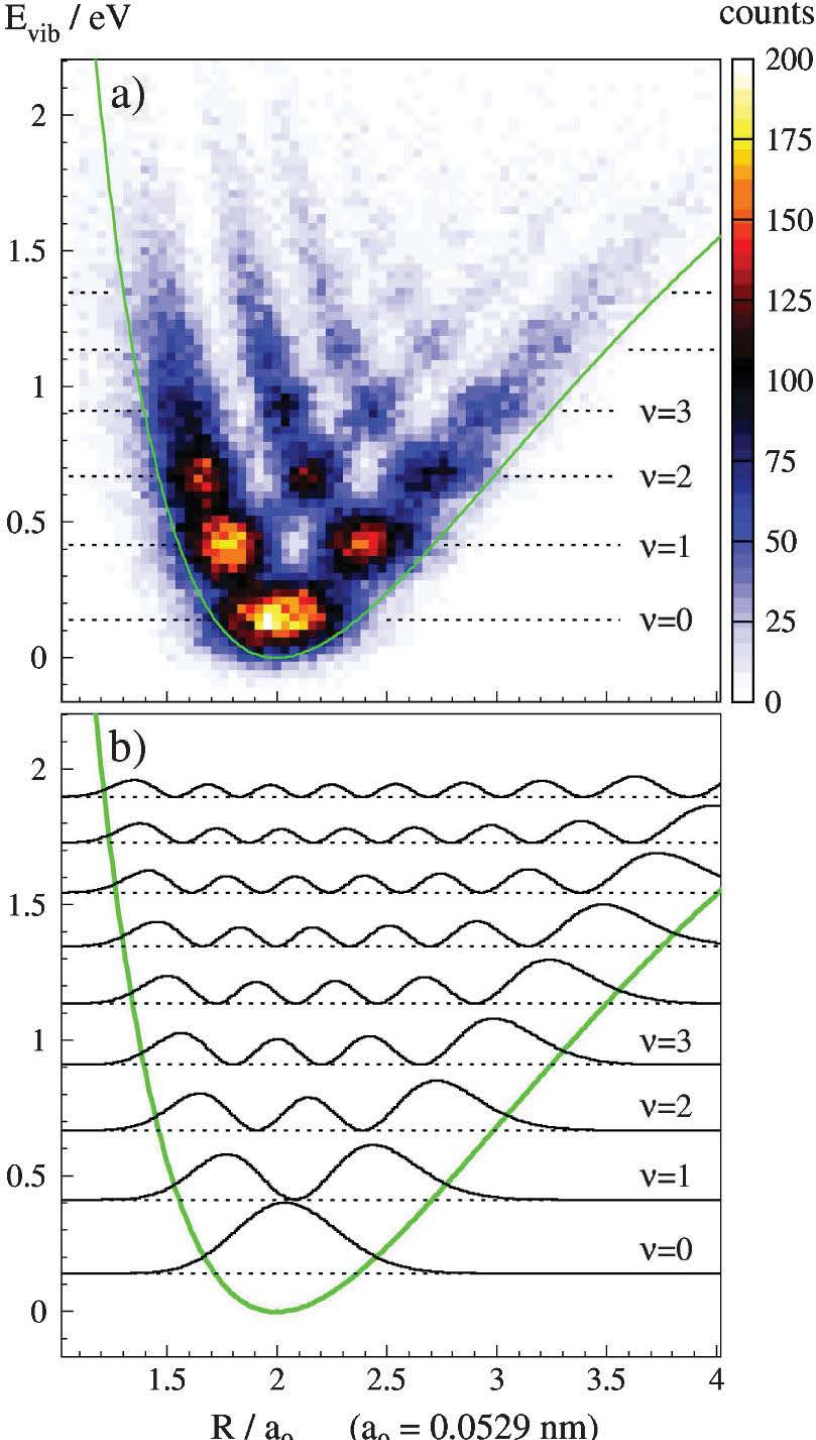


# Harmonischer Oszillator: QM und klassisch

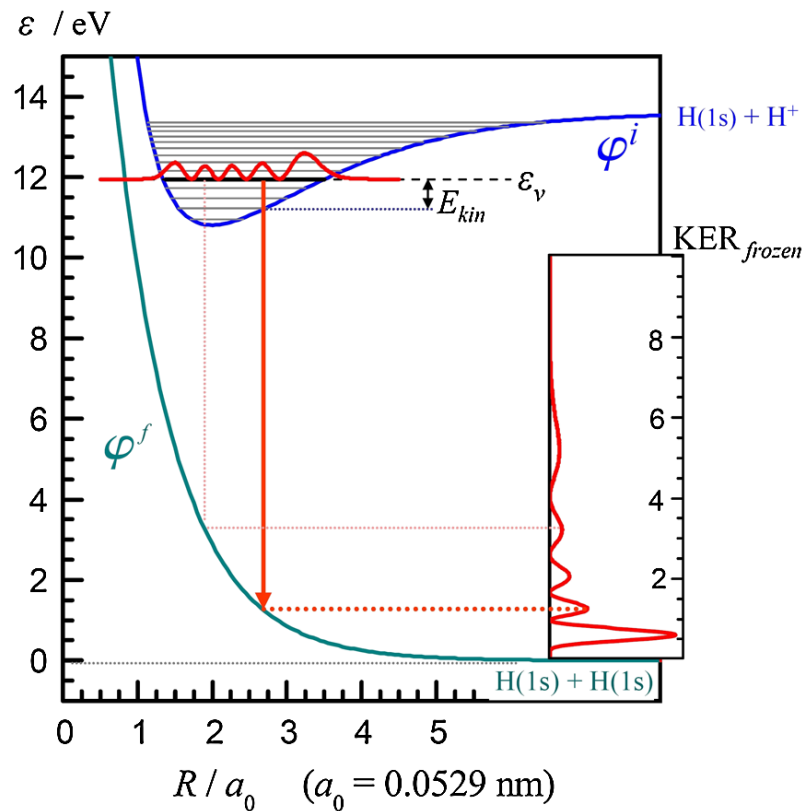


Für große Quantenzahlen  $n$  (rechts  $\nu$ ) nähert sich die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(x)$  der klassischen an:  $P(x)$  ist an den Umkehrpunkten am größten. (Frage: was ist falsch im Bild links?)





# Vibrationswellenfunktion im Experiment (PRL 108 (2012) 073202)



## Image of the nuclear wave functions of $\text{H}_2^+$

(a) Measured vibrational energy  $E_{\text{vib}}$  versus internuclear distance  $R$  calculated from the kinetic energy release of the dissociation as described below. The potential energy curve of  $\text{H}_2^+$  is shown as the green line.

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

# Erwartungswerte

Mit Hilfe von  $\psi$  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

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

# 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



# Das Grundpostulat der Quantenmechanik

## Eigenwertgleichung

**Operator** · Eigenfunktion = *Eigenwert* · Eigenfunktion

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

Die Funktionen  $\Psi_n$  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.  $A = A^*$  =>

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

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

$\Delta$  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  $\psi$ )

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

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

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

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

Falls der Kommutator verschwindet, dann sind die zugehörigen Messgrößen A und B gleichzeitig scharf messbar ( $\Delta A$  und  $\Delta B$  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  $\psi$  **keine** Eigenfunktion ist, dann kann man  $\psi$  nach den Eigenfunktionen  $\phi_n$  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:

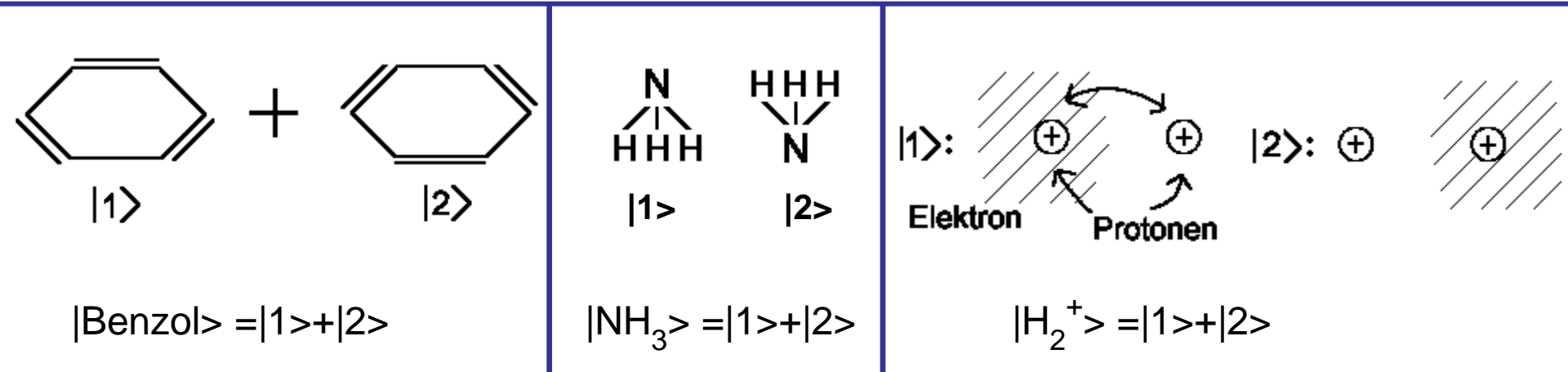
Entwicklung einer Funktion nach Eigenfunktionen des Teilchens im Kasten



# Entwicklung nach Eigenfunktionen

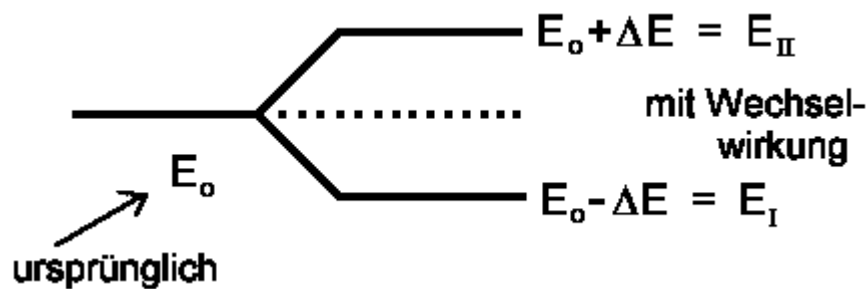
oder

## 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  $\psi$  noch der Hamiltonoperator  $H$  sind bekannt, aber wir kennen die Eigenfunktionen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  ( $\phi_1$  und  $\phi_2$ ).

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.  $|2\rangle$ :

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

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

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

Auflösen der obigen zwei Gleichungen nach  $a_1/a_2$ :

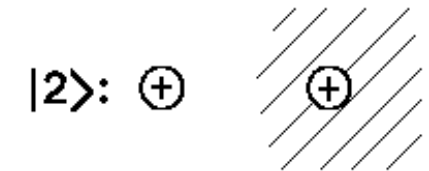
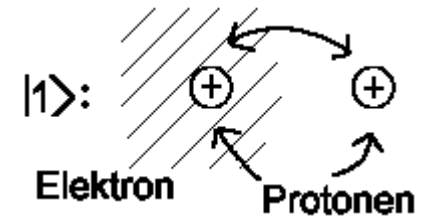
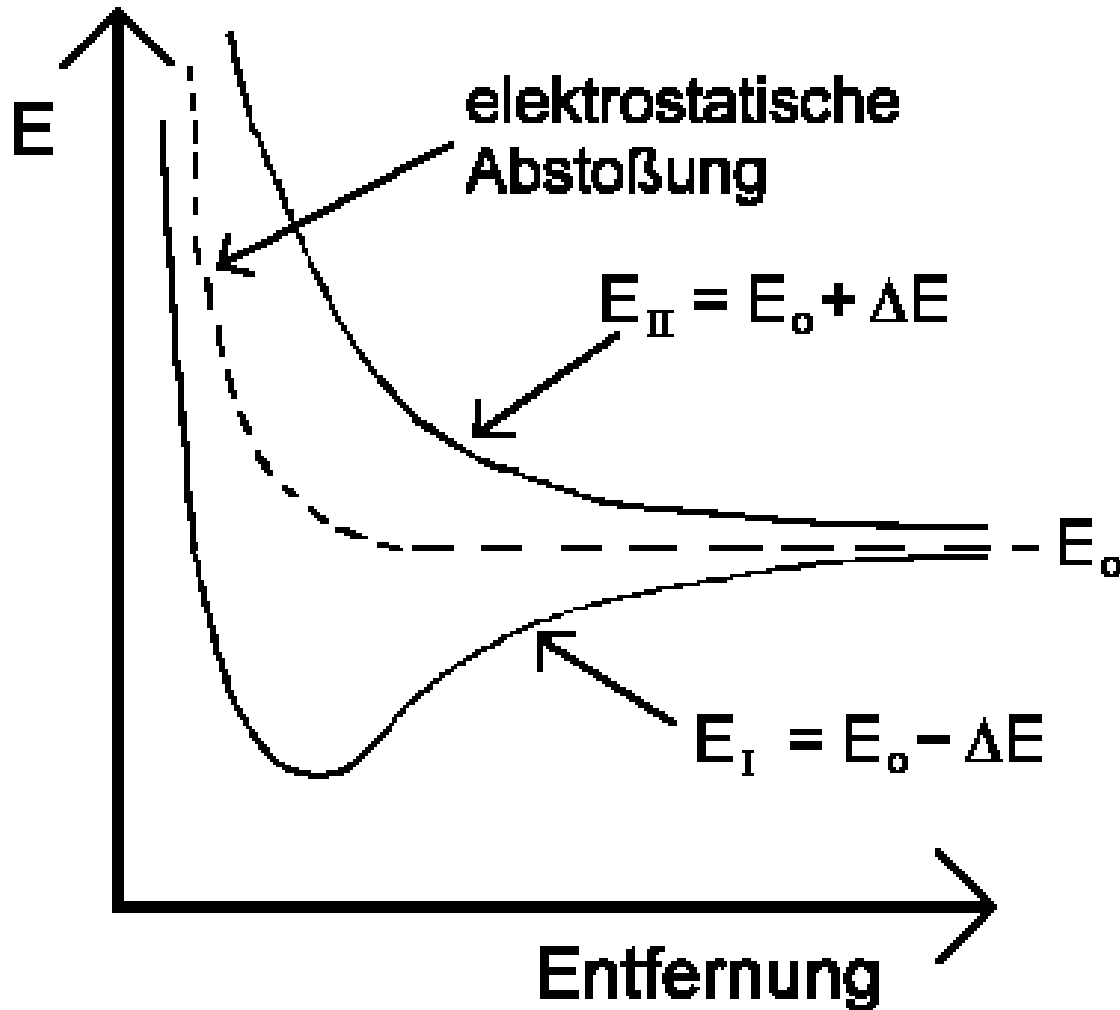
$$E_{I,II} = E_0 \mp \Delta E$$

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

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

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

**Ende Kapitel 3**