

# **Theoretische Chemie I: Quantenmechanik**

Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching

Wintersemester 2005/06

Copyright © 2003 Wolfgang Domcke.

# Inhaltsverzeichnis

I	Begriffliche und historische Einführung	3
II	Grundprinzipien der Quantenmechanik	15
III	Einfachste Anwendungen der Quantenmechanik	38
IV	Der harmonische Oszillator	49
V	Drehimpuls in der Quantenmechanik	62
VI	Wasserstoffatom	73
VII	Grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik	87
VIII	Elektronenspin und Pauliprinzip	100
IX	Das He-Atom	112
X	Einfachste zweiatomige Systeme	124

# Kapitel I

## Begriffliche und historische Einführung

### Inhaltsangabe

---

1	Klassische Mechanik . . . . .	4
2	Das Bohrsche Atom-Modell . . . . .	6
3	Materie-Wellen . . . . .	11

---

# 1 Klassische Mechanik

Die "klassische Mechanik", die in ihren Anfängen auf Galilei und Newton zurückgeht, beschreibt die Bewegung von Massenpunkten unter dem Einfluß von Kräften.

In der einfachsten Form lautet die **Newtonsche Bewegungsgleichung**

$$\boxed{m \ddot{x}(t) = K(x)} \quad (1.1)$$

Dabei ist

$$\ddot{x} \equiv \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.2)$$

$$\boxed{K(x) = -\frac{dV(x)}{dx}} \quad (1.3)$$

$x(t)$  ist die *Position* des Massenpunktes (in einer Dimension),  $\dot{x}(t)$  die Geschwindigkeit,  $\ddot{x}(t)$  die Beschleunigung.  $K$  ist die auf den Massenpunkt wirkende *Kraft*.

Gleichung (1.1) ist eine *Differentialgleichung* 2. Ordnung. Durch Lösung dieser Differentialgleichung kann man  $x(t)$  berechnen, wenn zu einer Anfangszeit  $t = 0$  der Ort  $x(0)$  und die Geschwindigkeit  $\dot{x}(0)$  gegeben sind. Damit ist — zumindest im Prinzip — die Bewegung des Systems zu allen Zeiten  $t > 0$  bestimmt. (Einschränkung: Chaos)

Die Newtonsche Bewegungsgleichung ist ausreichend, um die Bewegung von Massenpunkten zu beschreiben, die über Kräfte miteinander wechselwirken. Daneben gibt es alternative Formulierungen der klassischen Mechanik, z.B. den Lagrange-Formalismus und den Hamilton-Formalismus.

Die **Hamiltonische Formulierung der klassischen Mechanik** ist für uns von Interesse, weil die sog. *Hamiltonfunktion* für den Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik eine wichtige Rolle spielt. Wir wollen die Hamiltonschen Gleichungen der klassischen Mechanik ganz kurz diskutieren.

Betrachten wir wieder den einfachsten Fall eines Massenpunktes, der sich längs der  $x$ -Achse bewegen kann, mit dem Potential  $V(x)$ . Die *Energie* dieses Systems ist

$$E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}(t)^2 = \frac{1}{2m} p^2 \text{ mit } p = mv \text{ (Impuls)}$$

$$E_{pot} = V(x)$$

Die Gesamtenergie nennen wir die *Hamiltonfunktion*

$$\boxed{H = \frac{p(t)^2}{2m} + V(x(t)) = H(x, p)} \quad (1.4)$$

Wir können  $H$  formal als Funktion der Variablen  $x, p$  auffassen.

Der *Energieerhaltungssatz* besagt, daß

$$\boxed{\frac{dH}{dt} = 0} \quad (1.5)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial t}}_0 \\ \frac{\partial H}{\partial p} &= \frac{p}{m} = v = \dot{x} \\ \frac{\partial H}{\partial x} &= V'(x) \end{aligned}$$

Eingesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \dot{x}\dot{p} + V'(x)\dot{x} \\ (\dot{p} + V'(x))\dot{x} &= 0 \end{aligned}$$

Die Gleichung ist für alle  $t$  erfüllt, wenn

$$\begin{aligned} \dot{p} + V'(x) &= 0 \\ m\ddot{x} + V'(x) &= 0 \\ \boxed{m\ddot{x} = -V'(x) = K(x)} & \end{aligned} \quad (1.6)$$

Wir haben also aus dem Energieerhaltungssatz die Newtonsche Bewegungsgleichung erhalten.

Die Gleichungen

$$\begin{aligned} \boxed{\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}} \\ \boxed{-\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial x}} \\ \boxed{0 = \frac{\partial H}{\partial t}} \end{aligned} \quad (1.7)$$

heißen die *Hamiltonschen Bewegungsgleichungen*. Sie sind, wie wir gezeigt haben, äquivalent zur Newtonschen Bewegungsgleichung. Die *Hamiltonfunktion*  $H(x, p, t)$  charakterisiert das Problem vollständig.

Die klassische Mechanik spielt in der modernen theoretischen Chemie neben der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. Sie ist die Basis der sog. *Molekulardynamik*. Darunter versteht man die Beschreibung der Bewegung der Atome in Molekülen, Polymeren, Flüssigkeiten und Festkörpern in dem Potential, welches durch die Elektronen bestimmt wird. Die Bewegung der (relativ) schweren Atome wird dabei klassisch behandelt, während für die Bewegung der viel leichteren Elektronen die Quantenmechanik gilt.

## 2 Das Bohrsche Atom-Modell

Um die Jahrhundertwende 1900 gab es eine Reihe von Beobachtungen, die mit der klassischen Mechanik und klassischen Elektrodynamik nicht kompatibel waren.

Dazu gehörten unerwartete Eigenschaften von Strahlung (Hohlraum-Strahlung: Plancksches Gesetz, Compton-Effekt, photoelektrischer Effekt), die wir hier aus Zeitgründen nicht diskutieren werden. Aber auch die Materie (Atome) hatte unerklärliche Eigenschaften. Essentiell für die weitere Entwicklung waren die Streuversuche von Rutherford ( $\alpha$ -Teilchen an Atomen) und die Atomspektren.

Das erste einigermaßen richtige Modell eines Atoms stammt von Rutherford (1911). Durch Streuung von  $\alpha$ -Teilchen fand er, daß das Atom aus einem punktförmigen positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen, vergleichsweise ausgedehnten ( $d \approx 1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$ ) Hülle besteht. In Rutherfords Modell besteht die Hülle aus  $Z$  (leichten) Elektronen, die um den (schweren) Kern der Ladung  $Ze$  kreisen, in Analogie zu einem Planetensystem (Coulomb-WW statt Gravitation).

Ein gravierendes Problem bei diesem Modell besteht darin, die Stabilität von Atomen zu erklären. Das isolierte Mikroplanetensystem wäre zwar mechanisch stabil, nicht aber elektromagnetisch stabil, da bewegte Ladungen strahlen und damit Energie abgeben (Beispiel: Synchrotron). Die Elektronen würden solange Energie abstrahlen, bis sie in den Kern stürzen. Eine Abschätzung ergibt eine Lebensdauer von  $10^{-12}\text{ sec}$ . Ein weiteres Problem ist die Stabilität von Atomen bei Stößen untereinander (Wärmebewegung). Im Rahmen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik ist dies nicht zu erklären. Bohr (1913): Man muß die Gesetze der Mechanik ändern!

Ein wesentlicher Schritt zur Lösung dieses Problems und zur Einführung der späteren Quantenmechanik wurde von Bohr (1913) getan. Bohr stellte folgende **Postulate** auf:

1. Ein Elektron in einem Atom bewegt sich unter dem Einfluß der Coulomb-WW in einer Kreisbahn um den Kern. Es folgt dabei den Gesetzen der klassischen Mechanik.
2. Im Gegensatz zu den unendlich vielen Bahnen, die in der klassischen Mechanik möglich wären, kann sich das Elektron nur in Bahnen bewegen, für die der Drehimpuls  $L$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ist.  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js).
3. In solchen erlaubten Bahnen strahlt das Elektron nicht (obwohl es eine beschleunigte Ladung darstellt). Die totale Energie des Atoms ist damit konstant (sog. stationäre Bahnen).
4. Elektromagnetische Strahlung wird emittiert, wenn ein Elektron von einer erlaubten Bahn (Energie  $E_i$ ) zu einer anderen erlaubten Bahn (Energie  $E_f$ ) wechselt. Die Frequenz  $\nu$  der emittierten Strahlung ist gegeben durch

$$h\nu = E_i - E_f.$$

Diese Postulate definieren das **Bohrsche Atommodell**. Man beachte, daß die Postulate 2–4 in krassem Gegensatz zu den damals bekannten Gesetzen der Physik stehen. Dennoch wird teilweise von den klassischen Gesetzen Gebrauch gemacht (Coulomb-WW, Zentrifugalkraft). Die Beschränkung des Drehimpulses (oder anderer Größen) auf ganzzahlige Vielfache einer Konstanten heißt Quantisierung. Im Bohrschen Atommodell wird der Drehimpuls quantisiert. (Planck und Einstein hatten die Energie der elektromagnetischen Strahlung quantisiert.)

Die Berechtigung der Bohrschen Postulate lag zunächst nur in ihrem Erfolg, d.h. der Erklärung von Experimenten.

Wir betrachten ein *Einelektronenatom* (H, He<sup>+</sup>, etc.). Atomkern der Ladung  $Ze$  plus ein Elektron in einer Kreisbahn um den Kern. Wir betrachten den Kern als unendlich schwer (gute Näherung selbst für Wasserstoff). Der Kern ist damit im Raum fixiert, das Elektron kreist um den Kern.

Die *Gleichgewichtsbedingung*, Coulomb-Kraft = Zentrifugalkraft, ist

$$\underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}}_{\text{Coulomb-Kraft}} = \underbrace{\frac{mv^2}{r}}_{\text{Zentrifugal-Kraft}} \quad (2.1)$$

Der *Drehimpuls* des kreisenden Elektrons ist

$$L = mvr = pr \quad (2.2)$$

(Impuls  $\times$  Abstand). Die *Quantisierungsbedingung* ist (Postulat 2)

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.3)$$



Wir bestimmen daraus  $v$  und setzen es in (2.1) ein

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{n\hbar}{mr} \\
 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} &= \frac{mn^2\hbar^2}{m^2r^3} \\
 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Ze^2 &= \frac{n^2\hbar^2}{mr} \\
 \boxed{r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots} & \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

Dies sind die *Radien der erlaubten Bahnen*. Für  $n = 1$  erhalten wir

$$r_1 = 0.53 \text{ \AA} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

Dies ist der sog. **Bohrsche Radius** (die Längeneinheit in atomaren Einheiten).

Die Geschwindigkeit ist

$$\begin{aligned}
 v_n &= \frac{n\hbar}{m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{mZe^2}{n^2\hbar^2} \\
 v_n &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

Wir können nun die *Energie in den erlaubten Bahnen* ausrechnen. Die potentielle Energie im Coulombfeld ist

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n}$$

Die kinetische Energie ist (mit(2.1))

$$T = \frac{1}{2} mv_n^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{1}{2} V$$

Damit

$$\begin{aligned}
 E = T + V &= \frac{1}{2}V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n} \\
 \boxed{E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots} & \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Die Energie ist also *quantisiert*, und die Energieniveaus sind  $\sim \frac{1}{n^2}$ .

Die Quantisierung erklärt die Stabilität der Atome. Da die Energie von Stößen normalerweise klein ist gegen die  $\Delta E_n$ , sind keine Übergänge möglich.

Abb. I.1 zeigt das Energie-Schema:

Wir können nun die *Übergangsenergien* bestimmen. Sie sind gegeben durch Differenzen zwischen Energieniveaus:

$$h\nu = E_i - E_f = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]$$

$$\boxed{h\nu = RZ^2 \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]} \quad (2.7)$$

mit  $\boxed{R = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}}$  **Rydberg-Konstante** (Dimension Energie),  $R = 13.67 \text{ eV}$

Das Spektrum des H-Atoms wurde experimentell bereits früher vermessen. Es läßt sich klassifizieren in Serien (Liniengruppen), die Lyman, Balmer, Paschen usw. genannt wurden. Die Energien ergeben sich aus (2.7), wenn man  $n_f$  festlegt:

$$\begin{aligned} n_f = 1 & : \text{Lyman-Serie} \\ n_f = 2 & : \text{Balmer-Serie} \\ n_f = 3 & : \text{Paschen-Serie} \end{aligned}$$

Abb. I.2 zeigt die Übergänge und das resultierende Linienspektrum. Die Formel (2.7) erwies sich als außerordentlich genau (die Korrekturen kommen von der endlichen Masse des Atomkerns; man muß effektive Masse einführen). Darauf beruhte der große Erfolg des Bohrschen Atommodells. Allerdings konnte das Modell die Spektren komplizierterer Atome (z.B. neutrales He) nicht erklären. Dies gelang erst nach Schrödingers und Heisenbergs Entwicklung der "richtigen" Quantenmechanik zusammen mit Paulis Ausschließungsprinzip.

Das Bohrsche Modell und seine Erweiterungen insbesondere durch Sommerfeld (elliptische Bahnen) wurde als "*alte Quantentheorie*" bekannt. Diese konnte bestimmte Erscheinungen exakt wiedergeben, andere überhaupt nicht. Heute hat die alte Quantentheorie nur noch historische Bedeutung.

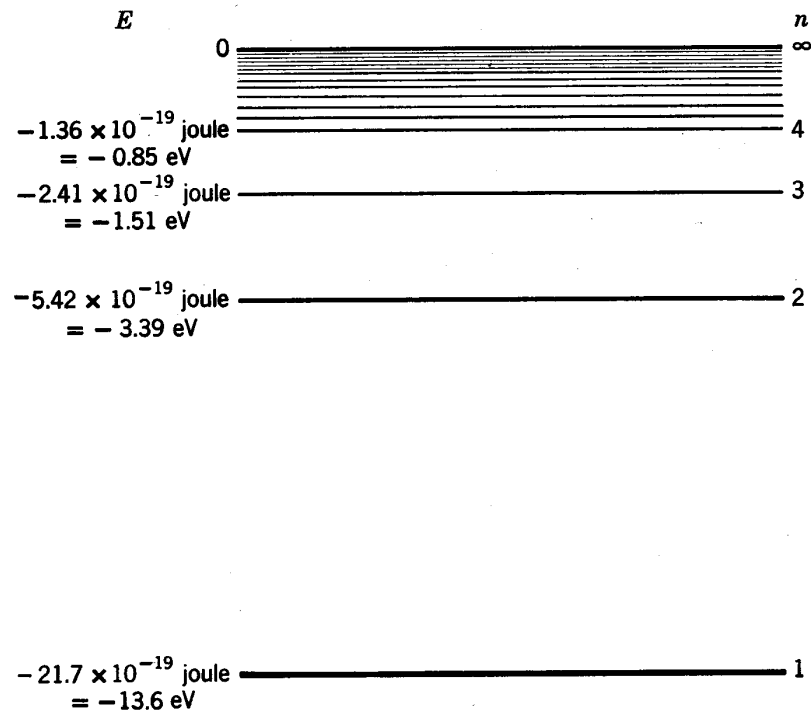


Abb. I.1: Energieniveau-Schema des Wasserstoffatoms

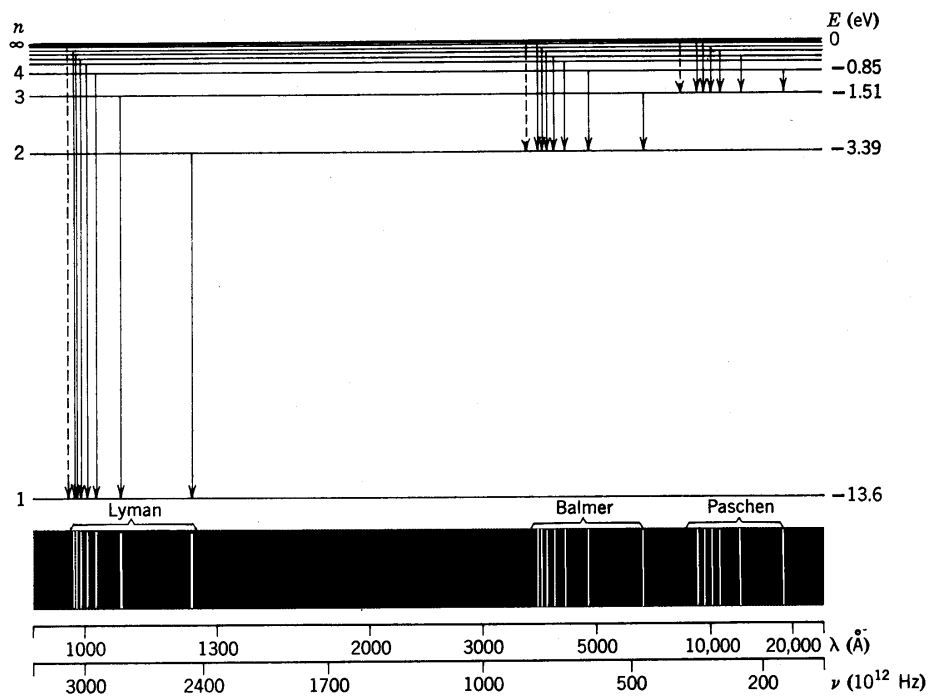


Abb. I.2: Energieniveau-Schema und radiative Übergänge im Wasserstoffatom

### 3 Materie–Wellen

Aus dem Compton–Effekt (Röntgenlichtstreuung an Elektronen, Compton 1923), dem photoelektrischen Effekt (Einstein 1905) und indirekt aus der Planckschen Strahlungsformel (Planck 1900) folgt, daß Strahlung Teilcheneigenschaften besitzt. Das Lichtteilchen ist das *Photon*. Louis de Broglie postulierte 1924 die Existenz von *Materie–Wellen*, d.h. daß analog zum Photon auch die Bewegung von Materieteilchen (Elektronen, Atome, etc.) durch die Fortpflanzung von Wellen beschrieben werden kann.

Nach de Broglie sollen für Licht und für Materie die fundamentalen Beziehungen gelten

$$\boxed{E = h\nu} \quad (3.1)$$

$$\boxed{p = \frac{h}{\lambda}} \quad (3.2)$$

(3.1) ist die *Einsteinsche Formel*, die dem Licht der Frequenz  $\nu$  die Energie  $E$  des Photons zuordnet. (3.2) setzt den Impuls des Photons in Beziehung zur Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung.

Angewandt auf Materie, ergibt sich für Materieteilchen die sogenannte *de Broglie–Wellenlänge*

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}} \quad (3.3)$$

Die de Broglie–Wellenlänge ist also umso kürzer, je größer Masse und Geschwindigkeit des Teilchens.

Zwei Beispiele:

1. Ein Fußball (Masse = 1 kg) mit der Geschwindigkeit  $v = 10 \frac{m}{s}$ :

$$\lambda = 6,6 \times 10^{-25} \text{ \AA}$$

(1\AA =  $10^{-10}$ m  $\approx$  Atomdurchmesser)

2. Ein Elektron mit der kinetischen Energie 100 eV:

$$\lambda = 1,2 \text{ \AA} \quad (3.4)$$

Für makroskopische Körper ist  $\lambda$  also extrem klein und unmeßbar. Für mittlereenergetische Elektronen ist  $\lambda$  dagegen in der Größenordnung von Atomdurchmessern und Gitterkonstanten.

Elasser (1926) hatte als Erster die Idee, daß man die Materiewellen durch Beugung an Kristallen beobachten könnte, analog zur Beugung von Röntgen–Strahlen. Diese Vermutung wurde durch Experimente von Davison und Germer und Thomas

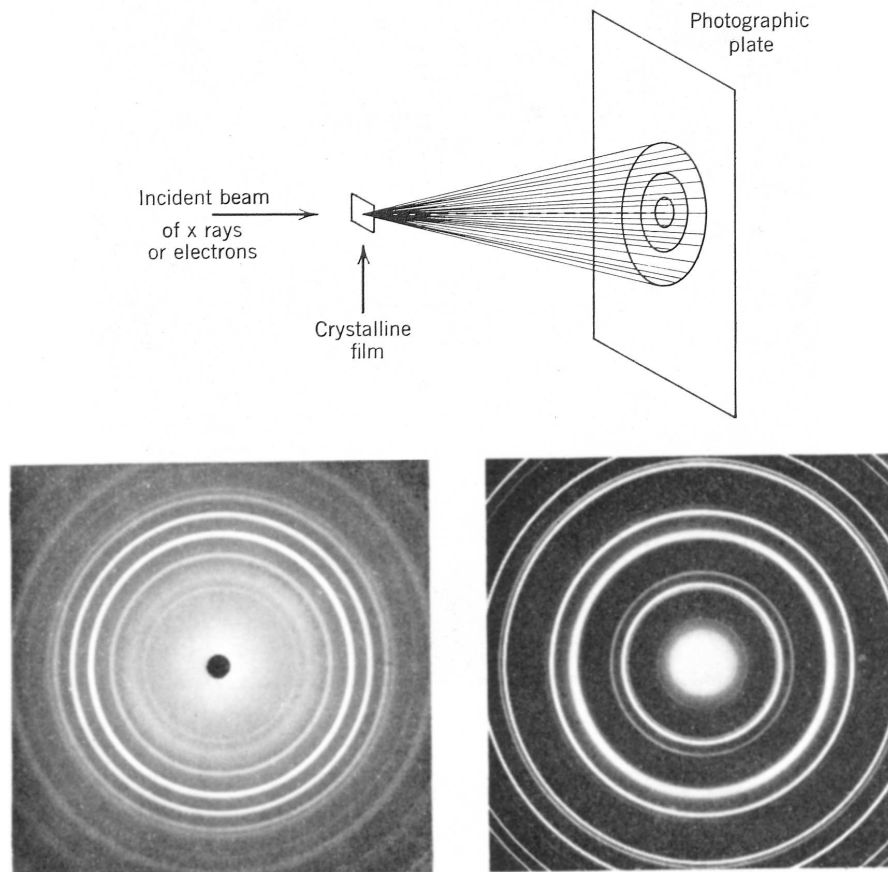


Abb. I.3: Debye-Scherrer-Beugungsexperiment von Röntgenstrahlen (links) und Elektronen (rechts).

(1927) glänzend bestätigt (Beugung von Elektronenstrahlen geeigneter Energie an Kristallen).

Abb. I.3 zeigt im direkten Vergleich die Beugungsbilder von Röntgen-Strahlen und Elektronen an Kristall-Pulver (sog. Debye-Scherrer-Methode).

Abb. I.4 zeigt Röntgen- und Neutronen-Streuung an einem NaI-Einkristall.

Die Wellennatur bei der Ausbreitung im Raum gilt für alle Materieteilchen, nicht nur für Elektronen. In jüngster Zeit wurde sie z.B. für  $C_{60}$ -Moleküle nachgewiesen (Zeilinger, Wien).

Das Konzept der Materiewellen erlaubt eine einfache Interpretation der ursprünglich mysteriösen Bohrschen Quantisierungsbedingung im Atom:

$$L = n\hbar.$$

Für ein Elektron auf einer Kreisbahn ist

$$L = mvr = pr$$

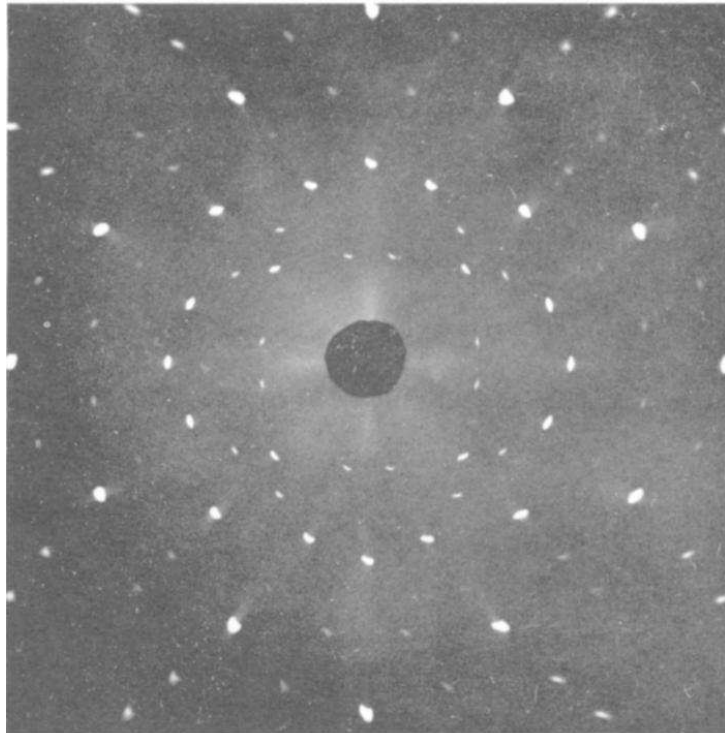


Abb. I.4: Oben: Beugung von Röntgenstrahlen an einem NaI Einkristall.  
Unten: Beugung von Neutronen an einem NaCl Einkristall.

Mit de Broglie's Beziehung

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

wird

$$\begin{aligned} \frac{2\pi\hbar r}{\lambda} &= n\hbar \\ \frac{2\pi r}{\lambda} &= n \\ \boxed{2\pi r} &= n\lambda \end{aligned} \tag{3.5}$$

D.h. der Kreisumfang einer erlaubten Bahn muß ein *ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge* sein. Das ist die Bedingung für die Ausbildung von stehenden Wellen. Wenn  $2\pi r \neq n\lambda$ , interferieren die Wellen, sodaß die mittlere Amplitude Null wird. Wir sehen also, daß das Konzept von der Wellennatur der Materie automatisch zur Quantisierung (des Drehimpulses) führt.

Die historische Entwicklung der Quantenmechanik aus der klassischen Mechanik ist sehr interessant, kann aus Zeitgründen hier aber nicht behandelt werden. Wie Sie vermutlich wissen, hat die Quantenmechanik zu einer tiefgreifenden Revolution des physikalischen Weltbildes geführt mit wichtigen naturphilosophischen Konsequenzen (Stichwort: Determinismus). Diese Aspekte können hier ebenfalls nicht diskutiert werden. Interessenten sei empfohlen:

M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw–Hill, USA, 1966

M. Jammer, *Philosophy of Quantum Mechanics*, Wiley, New York, 1975.

Wird werden hier, wie in den meisten Lehrbüchern der Theoretischen Chemie, einen pragmatischen Zugang wählen. Die Quantenmechanik wird durch einige wenige Postulate eingeführt, die nicht weiter begründet werden. Wie die Theorie "funktioniert", sehen wir dann anschließend bei der Anwendung auf einfachste atomare und molekulare Systeme.

# Kapitel II

## Grundprinzipien der Quantenmechanik

### Inhaltsangabe

---

4	Die Postulate der Quantenmechanik . . . . .	16
5	Der mathematische Formalismus der Quantenmechanik . .	21
6	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung . . . . .	31
7	Die Unschärferelation . . . . .	33
8	Das Ehrenfest–Theorem . . . . .	35

---



## 4 Die Postulate der Quantenmechanik

Anders als in der klassischen Mechanik, wird ein quantenmechanisches System nicht durch Angabe der Orte und Geschwindigkeiten aller Teilchen beschrieben. Ein quantenmechanisches System wird stattdessen durch eine *Zustandsfunktion* (oder auch *Wellenfunktion*) beschrieben:

### 1. Postulat (Zustandsfunktion):

Ein quantenmechanisches System wird durch eine Funktion  $\Psi$  beschrieben, die von den Koordinaten aller Teilchen und der Zeit abhängt. Für ein Teilchen:

$$\Psi(x, y, z, t)$$

$\Psi$  ist eindeutig und stetig. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumenelement  $dx dy dz$  an der Stelle  $x, y, z$  zu finden ist

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (4.1)$$

### Erläuterungen:

- (i) Verallgemeinerung auf Systeme mit vielen Teilchen ist offensichtlich:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, t)$$

Mit

$$\vec{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

können wir auch schreiben:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$$

- (ii)  $\Psi$  ist i.a. eine komplexwertige Funktion. Die Zustands- bzw. Wellenfunktionen  $\Psi$  sind Elemente eines Vektorraums. Wir schreiben deshalb auch  $|\Psi\rangle$  (siehe Mathematikvorlesung und Kapitel 20). Das entsprechende Skalarprodukt auf dem Vektorraum ist gegeben durch

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int dx dy dz \Phi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z). \quad (4.2)$$

Im Unterschied zur Wellenfunktion  $\Psi$  ist die Funktion

$$W = |\Psi|^2 \equiv \Psi^* \Psi \geq 0 \quad (4.3)$$

reell und positiv definit.  $W$  ist eine *Wahrscheinlichkeitsdichte*, d.h. gibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung, das Teilchen im Raum zu finden.

Integration von  $W$  über den Raum gibt die Gesamtwahrscheinlichkeit, die 1 sein muß

$$\int d^3r W(\vec{r}) \equiv \int dx \int dy \int dz W(x, y, z) = 1 \quad (4.4)$$

- (iii) Die Quantenmechanik (QM) liefert eine Wahrscheinlichkeitsbeschreibung, auch für ein einzelnes Atom oder Molekül.  $W = |\Psi|^2$  repräsentiert eine Vielzahl von Messungen an identischen Systemen. Jede Messung liefert einen bestimmten Ort  $x, y, z$ .  $W$  beschreibt die Häufigkeitsverteilung. Der Ausgang einer einzelnen Messung ist dagegen unbestimmt (Indeterminismus). Die Häufigkeitsverteilung ist dagegen exakt durch die Gesetze der QM (s.u.) gegeben. Eine genauere Beschreibung ist prinzipiell nicht möglich.
- (iv) Die Funktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  hat Welleneigenschaften, daher der Name "Wellenfunktion". Ein Elektron ist auch in der QM ein punktförmiges Teilchen. Lediglich seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum ist ausgedehnt und hat Wellencharakter.

## 2. Postulat (Observablen):

Jeder messbaren Größe (Observablen)  $F$  ist ein Operator  $\hat{F}$  zugeordnet. Man erhält  $\hat{F}$ , indem man im klassischen Ausdruck  $F(x, p_x, t)$  die Ersetzung

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (4.5)$$

durchführt.  $p_x$  ist der zu  $x$  gehörige Impuls,  $p_x = m\dot{x}$ .

### Erläuterungen:

- (i) Begriff des Operators ( $\hat{\phantom{x}}$  für Operatoren):  
Ein Operator transformiert eine Funktion auf eine andere Funktion

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

(Abbildung im Raum der Funktionen)

Analog: Funktion:  $y = f(x)$ : Abbildung im Raum der reellen oder komplexen Zahlen

Beispiele:

- a)  $\hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x) \equiv \tilde{\Psi}(x)$ : neue Funktion, durch Multiplikation von  $\Psi(x)$  mit  $x$ : multiplikativer Operator.

b)

$$\hat{p}_x\Psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\Psi(x) \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} \equiv \frac{\hbar}{i} \Psi'(x)$$

(Differentialoperator)

- c) kinetische Energie  $\hat{T}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{(2m)}$

$$\hat{T}_x\Psi(x) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x)$$

d)  $\hbar$  ist eine *universelle Naturkonstante*:

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

$h$  : Plancksches Wirkungsquantum

$$h = 6.62517 \times 10^{-34} \text{ Jsec}$$

$$= 4.1354 \times 10^{-15} \text{ eVsec}$$

(Energie  $\times$  Zeit = Wirkung)

Bisher haben wir nur abstrakte mathematische Konzepte, nämlich Zustandsfunktion und Operatoren eingeführt. Der Zusammenhang mit der Realität (Messungen) wird durch das 3. und 4. Postulat hergestellt.

### 3. Postulat (Erwartungswert):

Der Mittelwert (Erwartungswert) einer physikalischen Observablen  $F$  für ein System in Zustand  $\Psi$  ist

$$\langle \hat{F} \rangle = \int dx \dots \Psi^*(x \dots) \hat{F} \Psi(x \dots) \quad (4.6)$$

#### Erläuterungen:

- (i) Jede einzelne Messung wird einen bestimmten Wert für die Meßgröße  $F$  liefern, aber die Quantenmechanik macht dafür keine Vorhersage. Wie man sieht, ist aber der Mittelwert der Messungen durch die Zustandsfunktion eindeutig festgelegt.
- (ii)  $\langle \hat{F} \rangle$  als physikalische Meßgröße muß reell sein; wir werden darauf zurückkommen.

### 4. Postulat (Meßwerte):

Jede einzelne Messung der Observablen  $F$  kann nur einen der Eigenwerte  $f_i$  des Operators  $\hat{F}$  liefern, definiert durch

$$\hat{F}\Phi_i = f_i\Phi_i. \quad (4.7)$$

Die  $\Phi_i$  sind die Eigenfunktionen von  $\hat{F}$ .

Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Observablen  $F$  an einem System im Zustand  $\Psi$  den Eigenwert  $f_i$  zu finden, ist gegeben durch

$$W_i = \left| \int dx dy dz \Phi_i^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) \right|^2 = |\langle \Phi_i | \Psi \rangle|^2. \quad (4.8)$$

#### Erläuterungen:

- (i) Auf die mathematische Definition von Eigenwerten und Eigenfunktionen von Operatoren gehen wir später noch ein.
- (ii) Wie wir an Beispielen sehen werden, sind die Eigenwerte  $f_i$  in der Regel diskret. Die Messung kann also nur bestimmte diskrete Werte liefern: die *Meßgröße  $F$  ist quantisiert*. Dies ist der Ursprung der Bezeichnung “Quantenmechanik”.
- (iii) Postulat 3 und 4 hängen zusammen und ergänzen sich. Postulat 4 legt fest, welche Resultate bei einer Einzelmessung möglich sind. Postulat 3 macht eine Aussage über den Mittelwert aller Messungen.

Mit dem Postulat 3 und 4 können wir den Ausgang von physikalischen Messungen vorhersagen, wenn die Zustandsfunktion gegeben ist. Es fehlt noch die Bestimmungsgleichung für  $\Psi(x, \dots, t)$ . Diese wird durch das 5. Postulat geliefert.

### 5. Postulat (Schrödingergleichung)

<p>Die Zeitentwicklung der Zustandsfunktion ist durch die Differentialgleichung</p> $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4.9)$ <p>bestimmt. Dabei ist</p> $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.10)$ <p>der Hamiltonoperator (Operator der Energie) des Systems.</p>
--

#### Erläuterungen:

- (i) Da  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots$  Ableitungen nach Ortskoordinaten enthält, ist die Schrödingergleichung eine *partielle* DGL: erster Ordnung in der Zeit, zweiter Ordnung in den Ortsvariablen.
- (ii) Für ein isoliertes quantenmechanisches System ist die Energie und damit  $\hat{H}$  *zeitunabhängig*. Wenn ein quantenmechanisches System von außen zeitabhängig gestört wird (z.B. durch zeitabhängiges elektromagnetisches Feld), wird  $\hat{H}$  *zeitabhängig*:  $\hat{H} = \hat{H}(t)$ .

Aus diesen 5 Postulaten läßt sich der gesamte Formalismus der Quantenmechanik entwickeln. Der logische Ursprung und die Richtigkeit der Postulate ist bei dieser Art der Darstellung zunächst natürlich unklar. Anstatt die Postulate zu motivieren, werden wir durch Anwendung des Formalismus auf einfachste atomare Systeme zeigen, daß die Quantenmechanik die Realität korrekt beschreibt.

#### Zusammenfassung der Postulate:

Die Quantenmechanik ist eine neue Art von physikalischer Theorie, grundsätzlich verschieden von der klassischen Mechanik.

*klassische Mechanik:* Das System wird beschrieben durch  $\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)$  aller Teilchen.

*Quantenmechanik:* Das System wird beschrieben durch eine Zustandsfunktion  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$ .  $\Psi$  liefert nur *Wahrscheinlichkeitsinformation* über den Ausgang von Messungen. Der Ausgang einer einzelnen Messung bleibt unbestimmt. Insbesondere legt  $\Psi(t)$  nicht die Orte und Impulse aller Teilchen zur Zeit  $t$  fest.

An die Stelle der *Newtonschen Bewegungsgleichung* tritt die *Schrödingergleichung*. Das praktische Problem ist die Lösung der Schrödingergleichung für gegebenen *Hamiltonoperator*  $\hat{H}$ . Wenn  $\Psi(t)$  gegeben ist, ist es einfach, die Observablen (Meßwerte) zu berechnen.

## 5 Der mathematische Formalismus der Quantenmechanik

### 5.1 Rechnen mit Operatoren

Der Begriff des Operators macht erfahrungsgemäß dem Anfänger die größten Schwierigkeiten. Wir werden uns daher zunächst mit Definition, Eigenschaften und Rechenregeln von Operatoren befassen.

Ein Operator wirkt auf eine Funktion und ordnet ihr eine neue Funktion zu, d.h. *Definitionsbereich* sind Funktionen, der *Wertebereich* sind Funktionen:

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

Beispiel:  $\hat{A} = \frac{d}{dx}$  (Differentialoperator)  
 $f(x) = \sin x$   
 $g(x) = \cos x$

d.h.  $f(x) = \sin x$  wird auf  $g(x) = \cos x$  abgebildet.

#### Rechenregeln für Operatoren:

Definition der *Summe von Operatoren*:

$$(\hat{A} + \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) \quad (5.1)$$

Die Summe von Funktionen auf der rechten Seite ist definiert; dadurch ist  $\hat{A} + \hat{B}$  definiert.

*Produkt von Operatoren*

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x)) \quad (5.2)$$

Hintereinanderausführung, von rechts nach links gelesen.

Beispiel:

$$\hat{x}\frac{d}{dx}f(x) = \hat{x}f'(x) = xf'(x)$$

$$\frac{d}{dx}\hat{x}f(x) = \frac{d}{dx}(xf(x)) = f(x) + xf'(x)$$

Die Anwendung von  $\hat{x}\frac{d}{dx}$  liefert ein anderes Ergebnis als  $\frac{d}{dx}\hat{x}$ . Für Operatoren gilt also im allgemeinen *nicht das Kommutativgesetz*:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad \text{im allgemeinen}$$

Eine wichtige Rolle in der Quantenmechanik (QM) spielt der Kommutator:

Definition:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (5.3)$$

Wenn  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , dann ist  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ : die Operatoren *kommutieren*.

Obiges Beispiel:

$$\hat{x} \frac{d}{dx} f(x) - \frac{d}{dx} \hat{x} f(x) = x f'(x) - f(x) - x f'(x) = -f(x)$$

$$\left[ \hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = -\hat{1}$$

Der Einheitsoperator  $\hat{1}$  ist definiert durch

$$\hat{1} f(x) = f(x) \quad \text{für alle } f(x).$$

$\hat{x}$  und  $\frac{d}{dx}$  kommutieren also nicht.

Für die Operatormultiplikation gilt das *Assoziativgesetz* (s. Übungen)

$$\boxed{\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}} \quad (5.4)$$

Die *Potenz* eines Operators ist definiert durch mehrmalige Anwendung, z.B.

$$\left( \frac{d}{dx} \right)^2 f(x) = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} f(x) \equiv \frac{d^2 f}{dx^2} = f''(x)$$

Die in der QM auftretenden Operatoren haben spezielle Eigenschaften. Ein wichtiger Begriff ist der des *linearen Operators*.

Definition:

Ein Operator  $\hat{A}$  ist ein *linearer* Operator, wenn er folgende Eigenschaften besitzt:

$$\hat{A}(f(x) + g(x)) = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \quad (5.5)$$

$$\hat{A}(cf(x)) = c\hat{A}f(x) \quad (c = \text{komplexe Zahl}) \quad (5.6)$$

Beispiel 1:  $\frac{d}{dx}(f(x) + g(x)) = f'(x) + g'(x)$   
 $\frac{d}{dx}(cf(x)) = cf'(x)$   
 $\frac{d}{dx}$  ist ein linearer Operator.

Beispiel 2:  $\cos(f(x) + g(x)) \neq \cos f(x) + \cos g(x)$   
 $\cos(cf(x)) \neq c \cos(f(x))$   
 $\cos()$  ist ein nichtlinearer Operator.

Alle Differentialoperatoren und multiplikativen Operatoren sind linear. In der QM haben wir nur mit linearen Operatoren zu tun.

Für lineare Operatoren gilt das *Distributivgesetz*

$$\boxed{(\hat{A} + \hat{B}) \hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}} \quad (5.7)$$

$$\boxed{\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}} \quad (5.8)$$

Ein weiterer wichtiger Begriff ist der des **hermiteschen Operators**. Nach dem 3. Postulat ist der Erwartungswert eines Operators  $\hat{F}$  gegeben durch

$$\langle \hat{F} \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{F} \psi(x)$$

$\langle \hat{F} \rangle$  muss reell sein, d.h.

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle^* &= \langle \hat{F} \rangle \\ \langle \hat{F} \rangle^* &= \int dx \psi(x) (\hat{F} \psi(x))^* \end{aligned}$$

Der Operator  $\hat{F}$  muß also, für beliebiges  $\psi(x)$ , folgende Bedingung erfüllen

$$\boxed{\int dx \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) = \int dx \psi(x) (\hat{F} \psi(x))^*} \quad (5.9)$$

Operatoren, die diese Bedingung erfüllen, heißen “*hermitesch*” (nach Hermite, franz. Mathematiker)

In der Quantenmechanik haben wir es mit linearen und hermiteschen Operatoren zu tun. Man kann leicht zeigen, daß für hermitesche Operatoren allgemeiner gilt

$$\boxed{\int dx \psi^*(x) \hat{F} \chi(x) = \int dx (\hat{F} \psi(x))^* \chi(x)} \quad (5.10)$$

Einige *Sätze über hermitesche Operatoren*:

Die Summe zweier hermitescher Operatoren ist hermitesch.  
Das Quadrat eines hermiteschen Operators ist hermitesch.

Dagegen ist das Produkt zweier hermitescher Operatoren i.a. nicht hermitesch. (Übung)

### Beispiele für hermitesche Operatoren:

a)  $\hat{x}$  ist hermitesch:

$$\int dx \psi^*(x) x \psi(x) = \int dx (x \psi(x))^* \psi(x) \quad \text{da } x \text{ reell ist}$$

Offensichtlich definiert jede reell-wertige Funktion  $F(x)$  einen hermiteschen Operator.



b)  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  ist hermitesch:

$$\text{linke Seite: } \int dx \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi = \frac{\hbar}{i} \int dx \psi^* \frac{d\psi}{dx}$$

$$\text{rechte Seite: } \int dx \psi \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi \right)^* = -\frac{\hbar}{i} \int dx \psi \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^*$$

Um die Gleichheit der rechten Seiten zu zeigen, führen wir eine partielle Integration durch nach der Formel:

$$\int_a^b uv' dx = uv|_a^b - \int_a^b u'v dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{d\psi}{dx} = \psi^* \psi|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d\psi^*}{dx} \psi$$

Unter der Bedingung, daß  $\psi(\pm\infty) = 0$  ist, haben wir

$$\frac{\hbar}{i} \int dx \psi^* \frac{d\psi}{dx} = -\frac{\hbar}{i} \int dx \psi \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^*$$

und damit die Hermitezität von  $\hat{p}$ .

*Beachte:*  $\hat{p}$  ist nur hermitesch, wenn  $\psi(\pm\infty) = 0$ , d.h. wenn keine Teilchen ins Unendliche verschwinden (abgeschlossene Systeme).

c) Der wichtigste Operator der Quantenmechanik ist der Hamiltonoperator, der die Zeitentwicklung der Wellenfunktion bestimmt:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \tag{5.11}$$

Für 1 Teilchen mit einem Freiheitsgrad  $x$ :

$$\boxed{\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(\hat{x})} \tag{5.12}$$

H ist hermitesch für jede reellwertige Potentialfunktion  $V(x)$ .

## 5.2 Das Eigenwertproblem von Operatoren

Wir diskutieren zunächst das Eigenwertproblem als eine mathematische Fragestellung. Der Zusammenhang mit der physikalischen Theorie ist durch das 4. Postulat gegeben (Eigenwerte=Meßwerte).

Sei  $\hat{F}$  ein (linearer) Operator und  $\psi(x)$  eine (zulässige) Wellenfunktion. Die Gleichung

$$\boxed{\hat{F}\psi(x) = f\psi(x)} \quad (5.13)$$

wobei  $f$  eine (i.a. komplexe) Zahl ist, heißt *Eigenwertproblem des Operators  $\hat{F}$* .

$$\left. \begin{array}{l} f \text{ ist Eigenwert} \\ \psi(x) \text{ ist Eigenfunktion} \end{array} \right\} \text{ falls (5.13) erfüllt ist.}$$

Beispiel: Es ist  $\frac{d}{dx}e^{kx} = ke^{kx}$   
 $e^{kx}$  ist Eigenfunktion des Operators  $\frac{d}{dx}$  mit Eigenwert  $k$ .

Sei  $\psi(x)$  Eigenfunktion des linearen Operators  $\hat{F}$  zum Eigenwert  $f$ . Dann ist  $c\psi(x)$  ( $c$  beliebige komplexe Zahl) ebenfalls Eigenfunktion zum selben Eigenwert. Denn:

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi &= f\psi, \text{ nach Voraussetzung} \\ \hat{F}(c\psi) &= c\hat{F}\psi \quad (\hat{F} \text{ linear}) \\ &= cf\psi = f(c\psi). \end{aligned}$$

Im allgemeinen gibt es mehrere, meist unendlich viele, Lösungen der Eigenwertgleichung. Wir numerieren die Lösungen mit dem Index  $n$ :

$$\boxed{\hat{F}\psi_n(x) = f_n\psi_n(x) \quad n = 1, 2, 3 \dots} \quad (5.14)$$

Für *hermitesche* Operatoren gibt es weitreichende mathematische Aussagen, die im folgenden wesentlich sind.

*Satz:*  $\boxed{\text{Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell.}}$

*Beweis:* Wir betrachten

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle_n &= \int dx \psi_n^* \hat{F} \psi_n = \int dx \psi_n^* f_n \psi_n = f_n \int dx |\psi_n(x)|^2 \\ f_n &= \frac{\langle \hat{F} \rangle_n}{\int dx |\psi_n(x)|^2} \end{aligned}$$

$\langle \hat{F} \rangle_n$  ist reell (führte zur Definition der Hermitizität). Also ist  $f_n$  reell.

*Definition:*

$$\boxed{\int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x)}$$

heißt **Skalarprodukt** der Funktionen  $\psi_n^*(x)$  und  $\psi_m(x)$ .

*Definition:*

Zwei Funktionen  $\psi_n(x), \psi_m(x)$  heißen **orthogonal**, wenn

$$\boxed{\int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = 0.} \quad (5.15)$$

(Analogie zu Vektoren)

*Definition:* Die Funktion  $\psi_n(x)$  heißt **normiert**, wenn

$$\boxed{\int dx |\psi_n(x)|^2 = 1} \quad (5.16)$$

*Definition:*

Ein Satz  $\{\psi_n(x)\}$  von Funktionen heißt **orthonormiert**, wenn

$$\boxed{\int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \delta_{n,m}} \quad (5.17)$$

Dabei ist  $\delta_{n,m}$  das *Kroneckersche Deltasymbol*:

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1, & \text{für } n = m \\ 0, & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (5.18)$$

Wir können nun folgenden wichtigen Satz formulieren:

*Satz:*

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

Beweis:

$$\hat{F}\psi_n(x) = f_n\psi_n(x) \quad (1)$$

$$\hat{F}\psi_m(x) = f_m\psi_m(x) \quad (2)$$

$$\psi_m^*(x)\hat{F}\psi_n(x) = f_n\psi_m^*(x)\psi_n(x) \quad (1')$$

$$\psi_n^*(x)\hat{F}\psi_m(x) = f_m\psi_n^*(x)\psi_m(x) \quad (2')$$

$$\psi_n(x) (\hat{F}\psi_m(x))^* = f_m^*\psi_n(x)\psi_m^*(x) \quad (2')^*$$

(1') - (2')\* und Integration:

$$\underbrace{\int dx \{ \psi_m^*(x)\hat{F}\psi_n(x) - (\hat{F}\psi_m(x))^* \psi_n(x) \}}_{=0, \text{ da } \hat{F} \text{ hermitesch}} = \int dx \{ f_n\psi_m^*(x)\psi_n(x) - f_m^*\psi_m^*(x)\psi_n(x) \}$$

Also

$$(f_n - f_m^*) \int dx \psi_m^*(x)\psi_n(x) = 0$$

Setze  $n = m$ : es folgt:  $f_n$  ist reell ( $f_n = f_n^*$ ), wie wir bereits gezeigt haben.

Sei  $n \neq m$ : Es gibt 2 Möglichkeiten:

- a)  $f_n \neq f_m$  (verschiedene Eigenwerte):  
 Es folgt  $\int dx \psi_m^* \psi_n = 0$ : Orthogonalität der Eigenfunktionen
- b)  $f_n = f_m = f$   
 Der Eigenwert  $f$  ist dann (2-fach) entartet. In diesem Fall folgt nicht  $\int dx \psi_m^* \psi_n = 0$ . Man kann jedoch zeigen (ohne Beweis), daß man die Eigenfunktionen zu entarteten Eigenwerten orthogonal wählen kann.

Ein weiterer wichtiger Satz wird hier ohne Beweis angeführt (Beweis ist mathematisch ziemlich kompliziert, s. Funktionalanalysis)

*Satz:*

Die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ist *vollständig* in dem folgenden Sinne:

Jede (zulässige) Funktion  $\chi$  läßt sich darstellen als Entwicklung nach den Eigenfunktionen  $\{\psi_n\}$ :

$$\chi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x). \quad (5.19)$$

Die komplexen Zahlen  $c_n$  heißen Entwicklungskoeffizienten. (Bemerkung: die Schwierigkeit liegt in der präzisen Definition der Konvergenz der Summe).

*Bestimmung der Koeffizienten:* Wir bilden

$$\int dx \psi_m^*(x) \chi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \underbrace{\int dx \psi_m^* \psi_n}_{\delta_{nm}} = c_m$$

$$\boxed{c_m = \int dx \psi_m^*(x) \chi(x)} \quad (5.20)$$

Wir erhalten den  $m$ -ten Entwicklungskoeffizienten, indem wir die gegebene Funktion  $\chi(x)$  mit  $\psi_m^*$  multiplizieren und integrieren.

Sei  $\chi(x)$  normiert,  $\int dx |\chi(x)|^2 = 1$ .  
 Es folgt

$$\int dx \chi^* \chi = \int dx \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$$

$$= \sum_{nm} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1} \quad (5.21)$$

Wir können  $\{c_n\}$  auffassen als  $\infty$ -dimensionalen Vektor der Länge 1.

Das Entwicklungstheorem (5.19) ordnet der Funktion  $\chi(x)$  eineindeutig den Vektor  $\{c_n\}$  zu: Isomorphismus von Funktionen und  $\infty$ -dimensionalen Vektoren.

Die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators kann aufgrund dieses Isomorphismus als  $\infty$ -dimensionaler Vektorraum betrachtet werden. In der mathematischen Physik wird dieser Funktionenraum als **Hilbertraum** bezeichnet.

Warum haben wir uns so ausführlich mit dem Eigenwertproblem von Operatoren befaßt? Der Zusammenhang zwischen dem mathematischen Eigenwertproblem und der Realität wird durch das 4. Postulat hergestellt. Zur Erinnerung wollen wir diesen fundamental wichtigen Aspekt nochmals diskutieren.

Sei  $\chi(x)$  eine Wellenfunktion, die ein quantenmechanisches System in einem beliebigen Zustand beschreibt. Notwendigerweise ist

$$\int dx |\chi(x)|^2 = 1.$$

Wir fragen nun nach dem Erwartungswert des Operators  $\hat{F}$  im Zustand  $\chi(x)$ .

Postulat 3:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int dx \chi^*(x) \hat{F} \chi(x)$$

Entwicklung von  $\chi(x)$  nach Eigenfunktionen von  $\hat{F}$ :

$$\hat{F} \psi_n = f_n \psi_n \quad ; \quad \chi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

Eingesetzt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \int dx \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^*(x) \hat{F} \psi_m(x) \\ &= \int dx \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \psi_n^*(x) \psi_m(x) \\ &= \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \delta_{nm} \quad (\text{Orthonorm.}) \\ &= \sum_n |c_n|^2 f_n \\ \boxed{\langle \hat{F} \rangle} &= \sum_n |c_n|^2 f_n \end{aligned} \tag{5.22}$$

*Interpretation:*

Jede einzelne Messung der Observablen  $F$  liefert einen der Eigenwerte  $f_n$  (in der Regel diskrete Werte). Die Häufigkeitsverteilung der Meßwerte ist durch  $|c_n|^2$  gegeben.

$c_n = \int dx \psi_n^*(x) \chi(x)$  ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß die Messung  $f_n$  liefern wird. Nur  $|c_n|^2$  ist meßbar.

Wenn wir das Eigenwertproblem von  $\hat{F}$  gelöst haben, kennen wir sowohl die möglichen Meßwerte ( $f_n$ ), als auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Meßergebnisse für jeden beliebigen Zustand ( $|c_n|^2 = \int dx \psi_n^*(x) \chi(x) |^2$ ). Daher die besondere Bedeutung des Eigenwertproblems in der QM.

Was ist, wenn  $\chi(x) = \psi_k(x)$ , d.h. das System befindet sich in einem Eigenzustand der Observablen  $F$ , die gemessen werden soll?

Es folgt

$$c_n = \int dx \psi_n^* \psi_k = \delta_{nk}$$

$$\boxed{\langle \hat{F} \rangle = f_k} \quad (5.23)$$

In diesem Fall wird *jede* Messung den Wert  $f_k$  liefern. Es gibt keine Streuung der Meßergebnisse.

Was ist, wenn wir *zwei* Observablen (z.B. Ort und Impuls) messen wollen?

Es gibt folgender Satz:

Wenn zwei Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  kommutieren (und nur dann)

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0$$

dann existiert ein Satz von Funktionen, die *gleichzeitig* Eigenfunktionen beider Operatoren sind.

*Beweis:*

Einfachheitshalber nehmen wir nichtentartete Eigenwerte an.

Sei

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$$

Anwendung von  $\hat{G}$ :

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = f_n\hat{G}\psi_n$$

Kommutativität (Voraussetzung):

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n$$

Also

$$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = f_n(\hat{G}\psi_n)$$

d.h.  $\chi_n = \hat{G}\psi_n$  ist ebenfalls Eigenfunktion von  $\hat{F}$  zum Eigenwert  $f_n$ .

Für nichtentartete Eigenwerte gibt es aber nur eine solche Funktion, d.h.

$$\chi_n = g\psi_n$$

mit einer Konstante  $g$ . Also

$$\hat{G}\psi_n = g\psi_n$$

d.h.  $\psi_n$  ist auch Eigenfunktion von  $\hat{G}$ .

*Physikalische Bedeutung:*

Wenn ein qm. System in einem Eigenzustand von  $\hat{F}$  ist und  $\hat{G}$  mit  $\hat{F}$  kommutiert, dann hat nicht nur die Größe  $F$  sondern auch  $G$  scharfe Meßwerte, d.h. keine Streuung der Meßwerte.

Die Aussage hängt eng mit der berühmten “*Unschärferelation*” der QM zusammen. Wir werden darauf zurückkommen.

## 6 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Betrachten wir ein *abgeschlossenes* quantenmechanisches System, d.h. ein isoliertes Atom oder Molekül.

Dann ist der Hamiltonoperator *zeitunabhängig* (Erhaltung der Energie).

In diesem Fall reduziert sich die sog. *zeitabhängige* Schrödingergleichung (Postulat 5) auf eine einfachere Gleichung, die sog. *zeitunabhängige* Schrödingergleichung.

Am einfachsten sehen wir dies durch den Ansatz

$$\boxed{\psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}} \quad (6.1)$$

D.h.: die Zeitabhängigkeit von  $\psi$  ist immer dieselbe, unabhängig von  $x$ .

Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{iE}{\hbar} \psi(x, t) \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= E\psi(x, t) \end{aligned}$$

Eingesetzt in die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \hat{H}\psi \\ E\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} &= \hat{H}\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \end{aligned}$$

Division durch den gemeinsamen Faktor  $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

$$\boxed{\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)} \quad (6.2)$$

Dies ist die **zeitunabhängige Schrödingergleichung**.

(6.2) ist eine *Eigenwertgleichung*: wir suchen die *Eigenwerte* und *Eigenfunktionen* des Hamiltonoperators. Damit ist klar, daß  $E$  die *Energie* des Systems ist. I.A. hat (6.2) viele Lösungen:

$$\boxed{\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x), \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (6.3)$$

Die reellen Eigenwerte  $E_n$  sind die möglichen Energiewerte des Systems. Sie sind in der Regel quantisiert.

Zu jedem  $E_n$  gehört eine *Zustandsfunktion*

$$\boxed{\psi_n(x, t) = \psi_n(x)e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}} \quad (6.4)$$



Jede Messung der Energie für ein System in diesem Zustand wird exakt den Wert  $E_n$  liefern.

Die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* im Ortsraum ist gegeben durch

$$\begin{aligned} W_n(x) &= |\psi_n(x, t)|^2 \\ &= \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n^*(x) e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} \\ &= |\psi_n(x)|^2 \end{aligned}$$

$W_n(x)$  ist *zeitunabhängig*.

Man nennt daher  $\psi_n(x, t)$  die *stationären Zustände* des Systems.

*Beachte:* die Wellenfunktion (6.1) ist zeitabhängig; direkt beobachtbar ist aber nur  $W(x)$ , welches zeitunabhängig ist.

*Zur Interpretation:* nicht der Ort des Teilchen selbst (z.B. Elektron im Atom) ist zeitunabhängig, lediglich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum ist stationär.

Die *Quantenchemie* im engeren Sinne befaßt sich mit der Lösung von (6.3) für die *Elektronenbewegung* in Atomen und Molekülen. Bei Molekülen: festgehaltene Atomkerne. Das Ziel ist die Bestimmung der  $E_n$  und  $\psi_n$ . Man erkennt jetzt die *zentrale Rolle des Eigenwertproblems* von hermiteschen Operatoren in der Quantenmechanik.

*Bemerkung:* Der Ansatz (6.1) beschreibt nur die stationären Zustände des Systems. Die allgemeine Lösung des Anfangswertproblems

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \hat{H} \psi \\ \psi(x, t=0) &= \phi(x) \end{aligned}$$

kann auch durch die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung  $\psi_n(x)$  ausgedrückt werden,

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x).$$

Dabei sind die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  gegeben durch

$$c_n = \langle \psi_n | \phi \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \phi(x).$$

## 7 Die Unschärferelation

Wie bereits mehrfach betont, liefert die QM in der Regel keine definitive Vorhersage für den Ausgang einer einzelnen Messung. Die Meßwerte werden streuen; lediglich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Meßwerte ist durch die Quantenmechanik festgelegt.

Der *Mittelwert* der Meßgröße  $F$  ist durch  $\langle \hat{F} \rangle$  gegeben (3. Postulat). Ein Maß für die *Schwankung* der Messwerte um den Mittelwert erhalten wir, indem wir bilden

$$\Delta F = \sqrt{\langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \rangle} \quad (7.1)$$

$\Delta F$  heißt **Varianz** der Meßgröße  $F$ . Es ist

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

$$\Delta F = \sqrt{\langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2} \quad (7.2)$$

Wir betrachten nun *zwei* Meßgrößen  $F$  und  $G$  (z.B. Ort, Impuls). Im allgemeinen werden die Meßwerte beider Größen Schwankungen aufweisen. Für diese Schwankungen gilt folgendes grundlegende Theorem, die sog. *allgemeine Unschärferelation*

$$\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} \sqrt{|\int dx \psi^*(x) [\hat{F}, \hat{G}] \psi(x)|^2} \quad (7.3)$$

Es gibt also einen direkten Zusammenhang zwischen dem *Kommutator* der Operatoren  $F$  und  $G$  und der *Unschärfe der Meßwerte*.

Der Beweis von (7.3) ist etwas technischer Natur und soll hier übergangen werden.

Wir erhalten aus (7.3) die berühmte **Heisenbergsche Unschärferelation** für Ort und Impuls, wenn wir  $\hat{x}, \hat{p}$  betrachten. Es ist

$$\begin{aligned} \hat{p}\hat{x}\psi(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x\psi(x) = \frac{\hbar}{i} (\psi + x\psi'(x)) \\ \hat{x}\hat{p}\psi(x) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} x\psi'(x) \\ (\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\psi(x) &= \frac{\hbar}{i} \psi(x) \\ [\hat{p}, \hat{x}] &= -i\hbar \end{aligned} \quad (7.4)$$

In (7.3) eingesetzt; mit  $\int dx |\psi(x)|^2 = 1$  haben wir

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (7.5)$$

Dies ist die *Heisenbergsche Unschärferelation*, die eine zentrale Rolle in der Entwicklung der QM gespielt hat, insbesondere deren Interpretation.

Wenn wir einen Zustand wählen, in dem  $\Delta x \rightarrow 0$ , dann muß  $\Delta p \rightarrow \infty$  gelten, und umgekehrt. Es ist unmöglich, für ein quantenmechanisches Teilchen Ort und Impuls *gleichzeitig* genau zu bestimmen.

Für *kommutierende Operatoren* gilt diese Einschränkung nicht. Beispiele für kommutierende Operatoren:

$x, y$

$p_x, p_y$

$x, p_y$       etc.

## 8 Das Ehrenfest–Theorem

Wir haben die Quantenmechanik als völlig neuen Formalismus eingeführt. Es stellt sich natürlich die Frage, wie die QM in die klassische Mechanik übergeht (z.B. für makroskopische Teilchen).

Eine begriffliche Schwierigkeit entsteht insbesondere dadurch, daß wir in der Quantenchemie normalerweise mit der *zeitunabhängigen* Schrödingergleichung zu tun haben. Wir interessieren uns für *Energieeigenwerte* und *stationäre Zustände*. Eine *Zeitabhängigkeit* tritt nirgendwo auf. In der klassischen Mechanik sind die Variablen dagegen zeitabhängig:  $x(t), p(t)$ . Wie ist der Zusammenhang? Eine Möglichkeit, den Zusammenhang zu sehen, bietet das **Ehrenfest–Theorem**:

Die Zeitabhängigkeit quantenmechanischer Mittelwerte ist durch die klassischen Bewegungsgleichungen bestimmt.

(Schwankungen sind  $\sim \hbar$ ; gehen gegen Null für makroskopische Systeme)

Als Beispiel betrachten wir die eindimensionale Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  im Potential  $V(x)$ , d.h. den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$$

Wir betrachten den Erwartungswert von  $\hat{x}$

$$\langle \hat{x} \rangle = \int dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t)$$

und bilden

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \int dx \left\{ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi(x, t) + \psi^*(x, t) x \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \psi)^* \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \int dx \left\{ (\hat{H} \psi)^* x \psi - \psi^* x \hat{H} \psi \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} \int dx \left\{ \psi^* \hat{H} x \psi - \psi^* x \hat{H} \psi \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} \int dx \psi^* [\hat{H}, \hat{x}] \psi \end{aligned} \tag{8.1}$$

Die Zeitabhängigkeit von  $\langle \hat{x} \rangle$  ist also durch den Kommutator von  $\hat{x}$  und  $\hat{H}$  gegeben. Allgemein gilt für jede dynamische Größe  $F(p, q)$  (obige Herleitung gilt für jeden Operator  $\hat{F}$ ):

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = \frac{i}{\hbar} \int dq \psi^* [\hat{H}, \hat{F}] \psi \tag{8.2}$$

Wir berechnen nun den Kommutator  $[\hat{H}, \hat{x}]$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$$

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

$$\begin{aligned} [\hat{x}, V(\hat{x})] &= \hat{x}V(\hat{x}) - V(\hat{x})\hat{x} = 0 \\ [\hat{p}^2, \hat{x}] &= \hat{p}^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}^2 = \hat{p}^2\hat{x} - \hat{p}\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}\hat{p} - \hat{x}\hat{p}^2 \\ &= \hat{p}(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) + (\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\hat{p} = \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} \\ [\hat{p}, \hat{x}] &= -i\hbar \\ [\hat{p}^2, \hat{x}] &= -2i\hbar\hat{p} \end{aligned} \tag{8.3}$$

Damit

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}] &= \frac{1}{2m} [\hat{p}^2, \hat{x}] \\ \boxed{[\hat{H}, \hat{x}] = -i\hbar\frac{\hat{p}}{m}} \end{aligned} \tag{8.4}$$

damit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{i}{\hbar} (-i\hbar) \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \quad \hbar \text{ fällt weg!} \\ \boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}} \end{aligned} \tag{8.5}$$

Die Geschwindigkeit ist also der Mittelwert des Impulses geteilt durch die Masse. Gilt nur für die Mittelwerte!

Wir betrachten nun die Änderung des Impulses:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \int dx \psi^*(x) [\hat{H}, \hat{p}] \psi(x) \\ [\hat{H}, \hat{p}] &= [V(\hat{x}), \hat{p}] = V(\hat{x})\hat{p} - \hat{p}V(\hat{x}) = -[\hat{p}, V(\hat{x})] \\ \hat{p}V(\hat{x})\psi(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} V(x)\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi + \frac{\hbar}{i} V(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ V(\hat{x})\hat{p}\psi(x) &= \frac{\hbar}{i} V(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ [\hat{p}, V(\hat{x})] &= -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \\ \boxed{[\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}} \end{aligned} \tag{8.6}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= - \int dx \psi^*(x) \frac{\partial V}{\partial x} \psi(x) \quad \hbar \text{ fällt weg!} \\ \boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle} \end{aligned} \tag{8.7}$$

Die Änderung des Mittelwertes des Impulses ist gleich der “Kraft”. Mit (8.5)

$$\langle \hat{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle$$

nochmals differenziert:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

(8.8)

Wir haben damit die *Newtonsche Bewegungsgleichung* für den zeitabhängigen Mittelwert  $\langle x \rangle_t$  hergeleitet: *Ehrenfest-Theorem*.

*Bemerkung:* Die Zeitabhängigkeit steckt in der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ ; der Operator  $\hat{x}$  ist zeitunabhängig. Dies ist das sog. “*Schrödingerbild*” der Quantenmechanik. Alternativ (und völlig äquivalent) gibt es das sog. “*Heisenbergbild*”, in dem die Operatoren zeitabhängig und die Zustandsfunktionen zeitunabhängig sind.

Wenn die Schwankungen um die Mittelwerte beliebig klein werden ( $\hbar \rightarrow 0$ , siehe Unschärferelation), können wir die Schwankungen ignorieren und erhalten die klassische Mechanik. Die Quantenmechanik geht also für  $\hbar \rightarrow 0$  in die klassische Mechanik über (der Grenzübergang ist allerdings nicht trivial).

# Kapitel III

## Einfachste Anwendungen der Quantenmechanik

### Inhaltsangabe

---

9	Das freie Teilchen . . . . .	39
10	Das Teilchen im Kasten . . . . .	43
11	Der Tunneleffekt . . . . .	47

---

## 9 Das freie Teilchen

Wir betrachten die eindimensionale Bewegung (in  $x$ -Richtung) eines Teilchens der Masse  $m$ . Die *klassische Energie* ist

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Der *Hamiltonoperator* ist

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \\ \hat{p} &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \\ \boxed{\hat{H}(\hat{x}, \hat{p})} &= \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(\hat{x})}\end{aligned}$$

*Schrödingergleichung:*

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

*Zeitunabhängige Schrödingergleichung* ( $\hat{H}$  ist zeitunabhängig):

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

Es ist

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

Wir betrachten in diesem Kapitel besonders einfache Beispiele für  $V(x)$ . Das einfachste Problem ist sicher die freie Bewegung

$$\begin{aligned}\boxed{V(x) = 0} \\ \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (E \geq 0)}\end{aligned} \tag{9.1}$$

(für  $E < 0$  gibt es keine Lösungen, s.u.)

Die 2. Ableitung muß proportional sein (mit neg. Koeffizienten) der Funktion selbst. Diese Eigenschaft haben  $\sin(kx)$ ,  $\cos(kx)$  und  $e^{\pm ikx}$ , denn

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} \sin(kx) &= k \cos(kx); & \frac{d^2}{dx^2} \sin(kx) &= -k^2 \sin(kx) \\ \frac{d}{dx} \cos(kx) &= -k \sin(kx); & \frac{d^2}{dx^2} \cos(kx) &= -k^2 \cos(kx) \\ \frac{d}{dx} e^{\pm ikx} &= \pm ik e^{\pm ikx}; & \frac{d^2}{dx^2} e^{\pm ikx} &= -k^2 e^{\pm ikx}\end{aligned}$$



Die Lösungen sind entweder  $\{\sin(kx), \cos(kx)\}$  oder  $\{e^{ikx}, e^{-ikx}\}$ . Sie gehen durch Linearkombination mit komplexen Koeffizienten ineinander über.

Ansatz: Mit

$$\psi(x) = Ae^{\pm ikx}$$

folgt

$$-\frac{\hbar^2}{2m}A(-k^2)e^{\pm ikx} = E A e^{\pm ikx}$$

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

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad (E \geq 0)$$

$E < 0$ : Die Lösungen  $e^{\kappa x}, e^{-\kappa x}$ ,  $\kappa$  reell, sind nicht zulässig auf  $[-\infty, \infty]$ .

**Interpretation:** Die Eigenwert(EW)-Gleichung

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

hat für jedes (positive)  $E$  zwei Lösungen

$$\psi(x) = A e^{\pm ikx} \text{ mit } k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad (9.2)$$

Jedes beliebige  $E > 0$  ist also Eigenwert. Es gibt *keine Quantisierung der Energie*.

Jeder Eigenwert ist *zweifach entartet*, denn es gibt 2 Lösungen  $\psi(x)$ .

Die Lösung der *zeitabhängigen* Schrödingergleichung ist

$$\psi(x, t) = A e^{\pm ikx} e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t}, \quad \hbar k = \sqrt{2mE} \quad (9.3)$$

Mit  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ :

$$\begin{aligned} \psi_+(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t)} \\ \psi_-(x, t) &= A e^{i(-kx - \omega t)} \end{aligned}$$

Dies sind *periodische* Funktionen in  $x$  und  $t$ .

$\psi_+$ : Welle in positive  $x$ -Richtung,

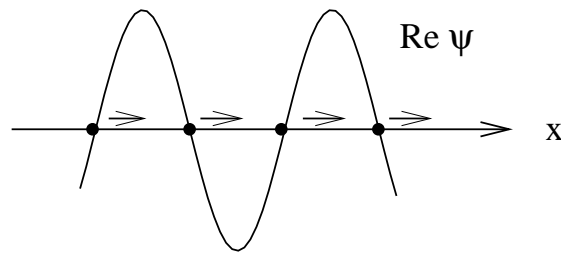
$\psi_-$ : Welle in negative  $x$ -Richtung.

**Erläuterung:** betrachte die "Knoten"  $\text{Re}\psi_+(x, t) = 0$ :

$$\cos(kx - \omega t) = 0$$

$$kx - \omega t = \pm \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$kx_n = \pm \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi + \omega t$$



Die Knoten bewegen sich in Richtung *positiver*  $x$  mit wachsendem  $t$ . Für  $\psi_-(x, t)$ :

$$\begin{aligned} -kx - \omega t &= \pm \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi \\ kx - \omega t &= \pm \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi \\ kx_n &= \pm \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi - \omega t \end{aligned}$$

Knoten bewegen sich in Richtung *negativer*  $x$ .

Wir haben also nach rechts und links laufende Wellen. Die allgemeine Lösung ist eine beliebige Linearkombination

$$\boxed{\psi(x, t) = \left( A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t}, \quad A, B \text{ komplexe Konstanten.}} \quad (9.4)$$

Die Quantenmechanik beschreibt also *Materiewellen*. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für ein freies Teilchen ist eine Welle. Man könnte nun die Schrödingergleichung für das sog. Doppel-Spalt-Experiment oder die Streuung am Kristallgitter lösen. Dies würde die Experimente erklären, ist jedoch mathematisch zu kompliziert, um es hier durchzuführen.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist eine EW-Gleichung für die Energie.  $\psi(x)$  beschreibt also ein Teilchen mit *scharfer Energie*, d.h. jede (bel. genaue) Messung der Energie wird dem Wert  $E$  liefern.

Wir betrachten nun noch die *Messung von Ort und Impuls*.

Wir bilden

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi_{\pm}(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_{\pm}(x) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} A e^{\pm ikx} = \frac{\hbar}{i} A (\pm ik) e^{\pm ikx} \\ \boxed{\hat{p}\psi_{\pm}(x) &= \pm (\hbar k) \psi_{\pm}(x)} \end{aligned} \quad (9.5)$$

$\psi_{\pm}(x)$  ist also Eigenfunktion (EF) des Impulsoperators mit dem EW  $\pm (\hbar k)$ .  $\psi_{\pm}(x)$  beschreibt also ein Teilchen mit *scharfem Impuls*. Jede Messung des Impulses wird genau den Wert  $\pm \hbar k$  liefern.

Sowohl  $E$  wie  $p$  haben also scharfe Werte, d.h.  $\Delta E = 0, \Delta p = 0$ . Wie wir gesehen haben, erfordert dies, daß die entsprechenden Operatoren kommutieren, d.h.

$$[\hat{H}, \hat{p}] = 0$$

In der Tat ist  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$  und damit  $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ . Dies ist ein Beispiel für simultane EF kommutierender Operatoren (s.o.)

Nach der Unschärferelation erfordert  $\Delta p = 0$  notwendigerweise  $\Delta x = \infty$ , d.h. der Ort des Teilchens ist absolut unbestimmt. In der Tat ist

$$\begin{aligned} |\psi_{\pm}(x)|^2 &= |A|^2 |e^{\pm ikx}|^2 \\ &= |A|^2 = \text{const.} \end{aligned}$$

D.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist überall gleich groß. Wir haben *keinerlei Information über den Ort* des Teilchens.

**Bemerkung:**

Wegen  $|\psi_{\pm}(x)|^2 = \text{const.}$  folgt  $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_{\pm}(x)|^2 = \infty$  d.h.  $\psi(x)$  ist für  $A \neq 0$  nicht normierbar. Diese Schwierigkeit liegt an unserer extremen Idealisierung des Problems. Wirkliche Teilchenstrahlen sind nicht unendlich ausgedehnt, und  $\Delta p$  ist nicht exakt gleich Null. Diese realistischere Situation wird beschrieben durch sogenannte *Wellenpakete*. Die Funktion

$$\psi(x) = A e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2a}} e^{i\left(\frac{p_0}{\hbar}\right)x}$$

ist ein Beispiel für Wellenpaket. Sie ist keine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  und  $\hat{p}$ , d.h.  $\Delta E$  und  $\Delta p$  sind nicht Null. Wellenpakete sind normierbar.

## 10 Das Teilchen im Kasten

Als ein weiteres idealisiertes eindimensionales Problem betrachten wir ein Teilchen, das in einem *Kasten der Länge a* eingeschlossen ist. Dies wird beschrieben durch folgende Potentialfunktion

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x < 0, x > a \end{cases} \quad (10.1)$$

$V = \infty$  verbietet das Eindringen in die Bereiche  $x > a$  und  $x < 0$ . Dies ist das einfachste Modell eines *gebundenen Teilchens*. Die Bewegung des Teilchens ist beschränkt auf  $0 < x < a$ .

Da  $\psi(x)$  stetig sein muß, muß gelten

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \quad (10.2)$$

Dies sind sog. **Randbedingungen** an die Wellenfunktion (WF)  $\psi(x)$ .

Für  $0 < x < a$  haben wir die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

mit der Randbedingung (10.2). Gegenüber dem vorangegangenen Beispiel hat sich also nicht die Schrödingergleichung, sondern die Randbedingung geändert.

Die Lösung kennen wir

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx} \\ &= A (\cos(kx) + i \sin(kx)) + B (\cos(kx) - i \sin(kx)) \\ &= (A + B) \cos(kx) + i (A - B) \sin(kx) \end{aligned}$$

mit  $\hbar k = \sqrt{2mE}$ . Da  $\psi(0) = 0$  für alle  $k$ , folgt

$$A + B = 0, \quad B = -A$$

und

$$\psi(x) = 2iA \sin(kx)$$

oder

$$\psi(x) = C \sin(kx) \quad (10.3)$$

mit neuer Konstante C. Die Randbedingung  $\psi(a) = 0$  für alle  $k$  erfordert

$$ka = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

Wir haben damit die Lösungen

$$\boxed{\psi_n(x) = C_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots} \quad (10.4)$$

Die verbleibende Konstante  $C_n$  wird durch die Normierungsbedingung

$$\int dx |\psi_n(x)|^2 = 1 \quad (10.5)$$

festgelegt, was  $C_n = \sqrt{2/a}$  gibt. Wir erhalten damit

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots} \quad (10.6)$$

Die Energien ergeben sich zu ( $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ )

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

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}} \quad (10.7)$$

Für  $n = 0$  haben wir  $\psi_n(x) = 0$  für alle  $x$ , d.h.  $W(x) \equiv 0$ . Dies beschreibt kein Teilchen. Die zulässigen Werte sind also  $n = 1, 2, 3, \dots$

**Interpretation:**

Die  $\psi_n(x)$  sind EF von  $\hat{H}$  mit den Eigenwerten  $E_n$ . Im Zustand  $\psi_n$  hat die Energie den scharfen Wert  $E_n$ .

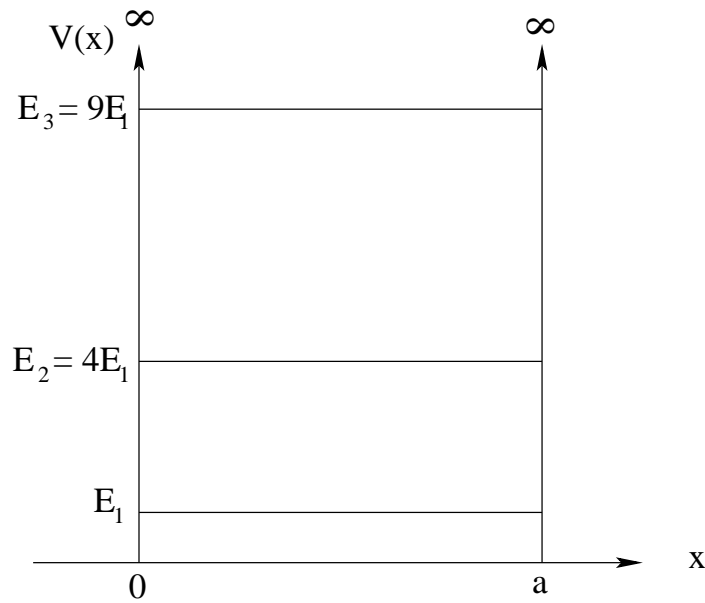
Im Gegensatz zum vorangegangenen Beispiel ist die *Energie quantisiert*, d.h. es können nur *diskrete* Werte von  $E$  gemessen werden.

Die Quantisierung entsteht durch die Einschränkung des Teilchens auf ein endliches Gebiet.

Die  $\psi_n(x)$  sind nicht mehr EF des Impulsoperators, da  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$  nicht mehr mit  $\hat{p}$  kommutiert.  $\Delta p$  ist also  $\neq 0$ .

**Bemerkung:** Die ganze Zahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  heißt **Quantenzahl**. Sie numeriert die Energieniveaus  $E_n$ .

Schematisch:



Elektronen in Halbleiter-Nanostrukturen (sog. *Quantendots*) sind ein Beispiel für ein “Teilchen im Kasten”.

Der niedrigste erlaubte Zustand ist  $n = 1$  mit der Energie

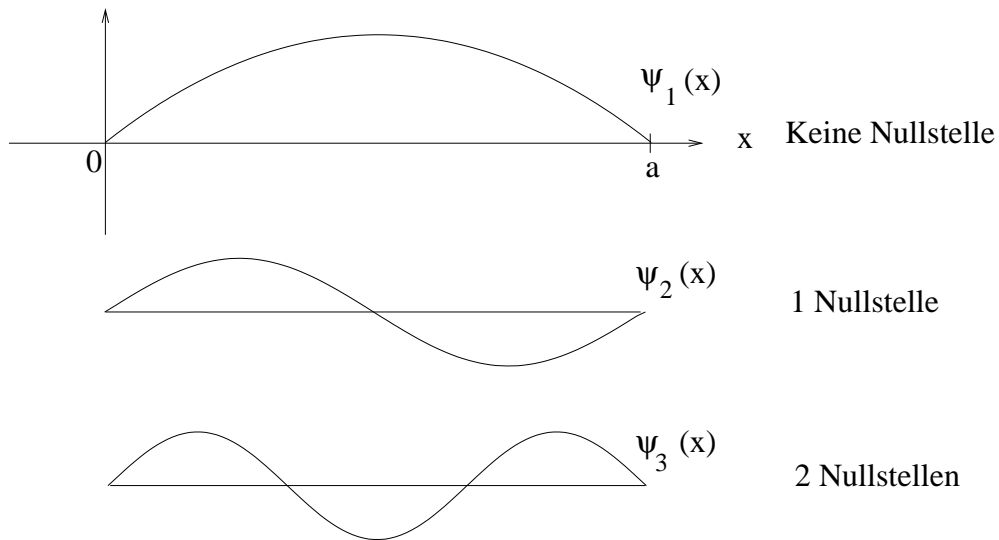
$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Die Energie ist also *immer positiv*, im Gegensatz zur klassischen Mechanik, bei der das Teilchen im Kasten ruhen kann ( $E = 0$ ). Die Lokalisierung in  $x$  erzwingt eine endliche Impulsunschärfe  $\Delta p$ , die zu der kinetischen Energie  $T = \frac{(\Delta p)^2}{2m}$  führt und damit zu  $E_1 > 0$ . Da man die  $E_n$  im Prinzip messen kann, sehen wir, daß die Unschärferelation zu beobachtbaren Konsequenzen führt. Für  $\hbar \rightarrow 0$  geht  $E_1 \rightarrow 0$ : Übergang zur klassischen Mechanik.

Die *Eigenfunktionen* des Hamiltonoperators sind:

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ \psi_2(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \\ \psi_3(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right)\end{aligned}$$

Qualitativ:



$\psi_n(x)$  hat also  $(n - 1)$  Nullstellen und  $n$  Extrema.

$|\psi_n(x)|^2$  hat also  $(n - 1)$  Nullstellen und  $n$  Maxima.

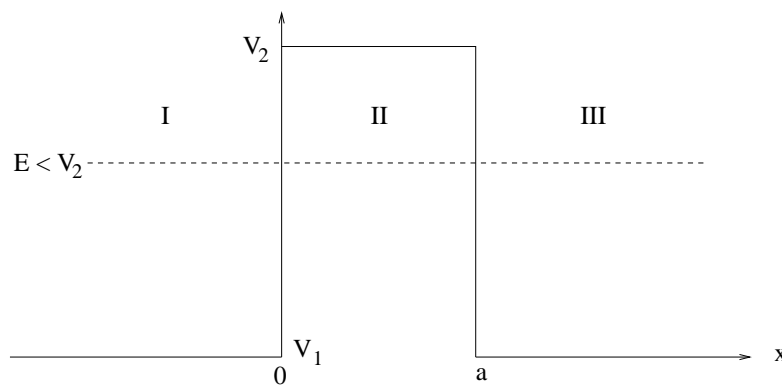
Obwohl das Problem extrem idealisiert ist, sind viele qualitative Eigenschaften dieses Modells charakteristisch für das Problem eines gebundenen quantenmechanischen Teilchens, z.B. Quantisierung, Knoteneigenschaften der WF, usw.

## 11 Der Tunneleffekt

Der Tunneleffekt ist ein spezifisch quantenmechanisches Phänomen, das für die Bewegung von Elektronen und für die Schwingungs- und Reaktionsdynamik von leichten Atomen von Bedeutung ist.

Betrachten wir ein Teilchen in einem stationären Zustand, d.h. mit scharfer Energie  $E$ . Klassisch kann das Teilchen in Bereiche, wo  $V > E$  ist, nicht eindringen (kinetische Energie müßte negativ sein). Man spricht von “*klassisch verbotenen Bereichen*”. Quantenmechanisch kann das Teilchen solche Bereiche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchdringen: dies ist der sog. *Tunneleffekt*.

Das einfachste Beispiel ist eine rechteckige *Potentialbarriere* in einer Dimension.



Ein freies Teilchen mit der Energie  $V_1 < E < V_2$  treffe von links auf die Barriere. Die *Tunnelwahrscheinlichkeit*  $P$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen rechts von der Barriere zu finden (klassisch ist  $P = 0$ ).

Wir wollen die Berechnung von  $P$  hier nicht durchführen, sondern das Phänomen qualitativ diskutieren. In den Bereichen I, III haben wir die Wellenfunktion eines freien Teilchens

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_{III}(x) &= A'e^{ikx} + B'e^{-ikx}\end{aligned}$$

mit  $k = \left(\frac{2m(E-V_1)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$

Im Bereich II gilt entsprechend

$$\psi_{II}(x) = A''e^{ik'x} + B''e^{-ik'x}$$

mit  $k' = \left(\frac{2m(E-V_2)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$

Wegen  $E < V_2$  ist  $k' = i\kappa$ , wobei

$$\kappa = \left(\frac{2m(V_2 - E)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

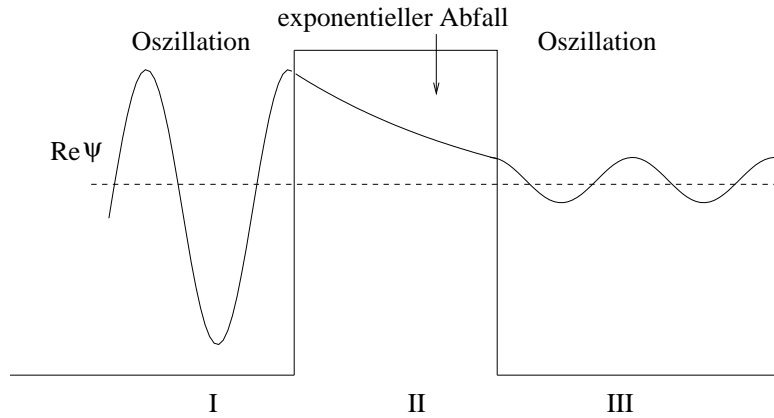


reell ist, d.h.

$$\psi_{II}(x) = A'' e^{-\kappa x} + B'' e^{\kappa x}$$

Für  $x = 0$  und  $x = a$  müssen die WF  $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$  stetig und differenzierbar aneinander anschließen (damit  $\frac{d^2\psi}{dx^2}$  existiert). Dies bestimmt die unbekanntenen Koeffizienten  $A, B$ , etc.

Qualitativ:



Das Verhältnis der Quadrate der Amplituden in III und I ist die Tunnelwahrscheinlichkeit  $P$ :

$$P = \frac{|\psi_{III}|^2}{|\psi_I|^2} \quad (11.1)$$

Die Rechnung liefert näherungsweise

$$P \approx e^{-x} \quad (11.2)$$

$$x = \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_2 - E)} \quad (11.3)$$

$P$  hängt exponentiell ab von der *Dicke der Barriere*, der *Wurzel aus der Masse*, und der *Wurzel aus der Energiedifferenz  $V_2 - E$* . Für hohe und breite Barrieren sowie schwere Teilchen ist der Tunneleffekt vernachlässigbar. In der Praxis ist er wichtig für Elektronen und Protonen.

# Kapitel IV

## Der harmonische Oszillator

### Inhaltsangabe

---

12	Hamiltonoperator . . . . .	50
13	Lösung der Schrödingergleichung . . . . .	51
14	Eigenschaften der Lösungen . . . . .	57

---

Den harmonischen Oszillator wollen wir als Paradebeispiel für ein *gebundenes quantenmechanisches System* besonders ausführlich diskutieren. Das Problem ist nicht nur besonders einfach, sondern auch von eminenter Bedeutung in Physik und Chemie, z.B. quantisiertes Strahlungsfeld oder Kernschwingungen von Molekülen bzw. Phononen im Festkörper. Viele charakteristische Eigenschaften von Quantensystemen lassen sich am Beispiel des harmonischen Oszillators besonders einfach studieren, z.B. Unschärferrelation, vollständige Zustandssysteme, oder Zusammenhang zwischen quantenmechanischer und klassischer Beschreibung.

## 12 Hamiltonoperator

In der klassischen Mechanik resultiert eine schwingende (periodische) Bewegung, wenn eine Rückstellkraft wirkt, die proportional zur Auslenkung ist (*Hooke'sches Gesetz*).

Sei  $x$  die *Auslenkung* eines Teilchens aus einer *stabilen Ruhelage*, d.h.  $x = 0$  entspricht der Ruhelage des Teilchens. Die *Rückstellkraft* sei

$$\boxed{K = -kx} \quad (12.1)$$

Das Minuszeichen beschreibt rücktreibende Kraft. Die Konstante  $k$  heißt Federkonstante oder *Kraftkonstante* und bestimmt die Stärke der Rückstellkraft. Die entsprechende *Potentialfunktion* ist

$$\boxed{V(x) = \frac{1}{2}kx^2} \quad (12.2)$$

da  $K = -\frac{dV}{dx}$ .

Die *Gesamtenergie* (Hamiltonfunktion) des Systems ist damit

$$\begin{aligned} H &= T + V(x) \\ &= \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x) \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (p = m\dot{x}) \end{aligned}$$

$m$  ist die Masse des Teilchens. Der Übergang zur Quantenmechanik ergibt sich mit der Übersetzungsregel

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}.$$

Dies liefert den *Hamiltonoperator*

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

Dies ist der *Hamiltonoperator des eindimensionalen Oszillators*.

## 13 Lösung der Schrödingergleichung

Die *zeitabhängige* Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator lautet

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right\} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (13.1)$$

Der Ansatz

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-i \left( \frac{E_n}{\hbar} \right) t}$$

führt zu

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right\} u_n(x) = E_n u_n(x) \quad (13.2)$$

Dies ist die *zeitunabhängige* Schrödingergleichung.  $n$  numeriert die Energieeigenwerte  $E_n$  und EF  $u_n(x)$ . (13.2) ist eine *Eigenwertgleichung*.

Jede Lösung  $\psi(x, t)$  von (13.1) läßt sich durch die  $u_n(x)$  ausdrücken:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x) e^{-i \left( \frac{E_n}{\hbar} \right) t}$$

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n$$

Es folgt (s.o.)

$$c_n = \int dx u_n^*(x) \psi(x, 0)$$

Für jedes vorgegebene  $\psi(x, 0)$  können wir die  $c_n$  ausrechnen (wenn wir  $u_n(x)$  und  $E_n$  kennen) und haben damit die Lösung von (13.1).

Die Lösung von (13.2) erfordert mehrere Umformungen. Wir führen zunächst eine *dimensionslose Koordinate* ein

$$\xi = \alpha x$$

mit einer Konstante  $\alpha$ . Es folgt

$$d\xi = \alpha dx$$

$$\frac{d}{d\xi} = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \quad ; \quad \frac{d}{dx} = \alpha \frac{d}{d\xi}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{d\xi^2}$$

Damit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 u_n''(\xi) + \frac{1}{2} k \frac{1}{\alpha^2} \xi^2 u_n(\xi) - E_n u_n(\xi) = 0$$

mit  $u_n'' = \frac{d^2 u_n(\xi)}{d\xi^2}$ . Multiplikation mit  $-\left(\frac{2m}{\alpha^2 \hbar^2}\right)$  liefert:

$$u_n'' - \frac{mk}{\hbar^2 \alpha^4} \xi^2 u_n + \frac{2mE_n}{\hbar^2 \alpha^2} = 0$$

Wir setzen:

$$\alpha^4 = \frac{mk}{\hbar^2}$$

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} \quad \text{ist ein Länge.}$$

Weiterhin definieren wir:

$$\lambda_n = \frac{2mE_n}{\hbar^2\alpha^2}$$

$$\lambda_n = \frac{2mE_n\hbar}{\hbar^2\sqrt{mk}} = \frac{2E_n}{\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}}$$

$$\lambda_n = \frac{2E_n}{\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}} \quad \text{ist eine dimensionslose Energie.}$$

Damit:

$$u_n'' - \xi^2 u_n + \lambda_n u_n = 0$$

$$u_n''(\xi) + (\lambda_n - \xi^2) u_n(\xi) = 0 \quad (13.3)$$

$\xi$  und  $\lambda_n$  sind *dimensionslose* Größen.

### Lösung der Differentialgleichung:

Wir betrachten nun Gl. (13.3) für  $\xi \rightarrow \infty$ . In diesem Limes können wir  $\lambda_n$  gegen  $\xi^2$  vernachlässigen.

Approximativ:

$$u_n'' - \xi^2 u_n = 0$$

*Ansatz:*

$$u_n(\xi) = e^{\pm c\xi^2} = e^{-c\xi^2} \quad (\text{das Pluszeichen müssen wir ausschließen})$$

$$u_n' = -2c\xi e^{-c\xi^2}$$

$$u_n'' = -2ce^{-c\xi^2} + 4c^2\xi^2 e^{-c\xi^2}$$

Also

$$4c^2\xi^2 e^{-c\xi^2} - \underbrace{2ce^{-c\xi^2}}_{\text{vernachlässigbar für } \xi \rightarrow \infty} - \xi^2 e^{-c\xi^2} = 0$$

Es folgt

$$4c^2 - 1 = 0$$

$$c = \frac{1}{2}$$

d.h.  $u_n(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$  erfüllt die Dfgl. (13.3) im Limes  $\xi \rightarrow \infty$ . Dies führt zu dem *Ansatz:*

$$u_n(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

$N_n$  ist Normierungsfaktor (Konvention). Es folgt

$$\begin{aligned} u'_n &= N_n (-\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n + N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H'_n \\ u''_n &= -N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n + N_n \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n - 2N_n \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} H'_n + N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H''_n \\ u''_n &= N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \left\{ (-1 + \xi^2) H_n - 2\xi H'_n + H''_n \right\} \end{aligned}$$

Damit (s. (13.3))

$$\begin{aligned} N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \left\{ (\xi^2 - 1) H_n - 2\xi H'_n + H''_n + (\lambda_n - \xi^2) H_n \right\} &= 0 \\ \boxed{H''_n - 2\xi H'_n + (\lambda_n - 1) H_n = 0} & \quad (13.4) \end{aligned}$$

Dies ist schließlich die Dfgl., die wir lösen wollen.  $n$  numeriert die erlaubten Lösungen dieser Gleichung.

Die Lösungsmethode ist der *Potenzreihenansatz*

$$\begin{aligned} \boxed{H_n(\xi) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \xi^l} \\ H'_n(\xi) &= \sum_{l=1}^{\infty} l a_l \xi^{l-1} \\ H''_n(\xi) &= \sum_{l=2}^{\infty} l(l-1) a_l \xi^{l-2} \end{aligned}$$

Einsetzen in (13.4) ergibt

$$\sum_{l=2}^{\infty} a_l l(l-1) \xi^{l-2} - 2 \sum_{l=1}^{\infty} a_l l \xi^l + \sum_{l=0}^{\infty} a_l (\lambda_n - 1) \xi^l = 0$$

bzw.

$$\sum_{l=0}^{\infty} \xi^l \{ a_{l+2}(l+2)(l+1) - 2a_l l + a_l (\lambda_n - 1) \} = 0$$

Der Koeffizient jeder Potenz muß verschwinden.

Sei die Potenz  $\xi^m$ :

$$\begin{aligned} (m+2)(m+1) a_{m+2} - 2m a_m + (\lambda_n - 1) a_m &= 0 \\ \boxed{(m+2)(m+1) a_{m+2} - [2m+1 - \lambda_n] a_m = 0} & \quad (13.5) \end{aligned}$$

Dies ist eine *Rekursionsrelation* für die  $a_m$ . Wenn wir  $a_0$  und  $a_1$  vorgeben, sind alle höheren  $a_m$  festgelegt.

### Konvergenz der Potenzreihenentwicklung:

Wir bilden für  $m \rightarrow \infty$ :

$$\frac{a_{m+2}}{a_m} \rightarrow \frac{2m}{(m+1)(m+2)} = \frac{2m}{m^2 + 3m + 2} \rightarrow \frac{2}{m}$$

$\lim_{m \rightarrow \infty} \left( \frac{a_{m+2}}{a_m} \right) \rightarrow 0$  garantiert Konvergenz der Reihe.  
Andererseits betrachten wir

$$e^{\xi^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} = \sum_{m=0,2,4,\dots} \frac{\xi^m}{\left(\frac{m}{2}\right)!}$$

Es ist für diese Reihe

$$\frac{a_{m+2}}{a_m} = \frac{\left(\frac{m}{2}\right)!}{\left[\left(\frac{m+2}{2}\right)\right]!} = \frac{\left(\frac{m}{2}\right)!}{\left(\frac{m}{2} + 1\right)!} = \frac{1}{\frac{m}{2} + 1} \rightarrow \frac{2}{m}$$

Für  $\xi \rightarrow 0$  verhält sich die Lösung der Dfgl. wie  $e^{\xi^2}$  und damit

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \rightarrow e^{\frac{\xi^2}{2}}$$

Ein exponentieller Anstieg von  $u_n(\xi)$  ist aber unzulässig. Einzige Lösungsmöglichkeit: Die Potenzreihe muß abbrechen, d.h.  $H_n(\xi)$  muß ein Polynom sein.

Wir setzen  $\lambda_n = 2n + 1$ , dann wird die Rekursionsgleichung (13.5)

$$\begin{aligned} (m+2)(m+1)a_{m+2} - (2m-2n)a_m &= 0 \\ (m+2)(m+1)a_{m+2} - 2(m-n)a_m &= 0 \end{aligned} \quad (13.6)$$

Wenn  $m = n$  (für festes  $n$ ), folgt  $a_{m+2} = 0$ . Dann ist auch  $a_{m+4} = 0, a_{m+6} = 0$ , usw.

Wenn wir  $\lambda_n = 2n + 1$  setzen, sind die Lösungen  $H_n(\xi)$  Polynome vom Grad  $n$ . Damit ist  $u_n(\xi)$  normierbar, d.h.  $\int d\xi |u_n(\xi)|^2 < \infty$ .

**Bestimmung der Polynome  $H_n(\xi)$**  (bis auf Normierung):

$$\begin{aligned} n = 0 : & \quad H_0(\xi) = a_0 \\ n = 1 : & \quad H_1(\xi) = a_1 \xi \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} n = 0 : \\ n = 1 : \end{aligned}} \right\} \text{Beginn der Rekursion}$$

$n = 2$  : Setze  $m = 0$  in (13.6)

$$\begin{aligned} 2a_2 - 2(-2)a_0 &= 0 \\ a_2 + 2a_0 &= 0 \\ a_2 &= -2a_0 \\ a_4 = a_6 &= 0 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

$$\boxed{H_2(\xi) = a_0 (1 - 2\xi^2)}$$

$n = 3$  : Setze  $m = 1$  in (13.6)

$$\begin{aligned} 3 \cdot 2 \cdot a_3 - 2(1-3)a_1 &= 0 \\ 6a_3 + 4a_1 &= 0 \\ a_3 &= -\frac{2}{3}a_1 \\ a_5 = a_7 &= 0 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

$$\boxed{H_3(\xi) = a_1 \left( \xi - \frac{2}{3}\xi^3 \right)} \quad \text{usw.}$$

Die  $H_n(\xi)$  sind alternierend gerade und ungerade in  $\xi$ .

### Zusammenfassung der Ergebnisse:

Energieeigenwerte:

$$\lambda_n = \frac{2E_n}{\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}} = 2n + 1 \quad , n = 0, 1, 2, \dots$$

Die Energie ist quantisiert.

$$2E_n = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(2n + 1)$$

$$\boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad , n = 0, 1, 2, \dots} \quad (13.7)$$

$$\boxed{\omega = \frac{k}{m}} \quad (13.8)$$

(klassischer Ausdruck für die Schwingungsfrequenz)

Die Quantisierung folgt aus der Forderung, daß  $u_n(\xi)$  normierbar sein muß, d.h.  $u_n \rightarrow 0$  für  $\xi \rightarrow \infty$ . Die Randbedingung ( $\xi \rightarrow \infty$ ) erzwingt diskrete Eigenwerte  $\lambda_n, E_n$  (vergl. das Kastenpotential).

Eigenfunktionen:

$$\boxed{u_n(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \quad (\xi = \alpha x)}$$

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} ; N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}} 2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (13.9)$$

$N_n$  ist so gewählt, daß  $\int |u_n(x)|^2 dx = 1$ .

Die Polynome  $H_n(\xi)$  heißen **Hermite-Polynome**. Sie sind definiert durch

$$\boxed{H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0} \quad (13.10)$$

(mit geeigneter Normierung) oder durch die explizite Formel

$$\boxed{H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}} \quad (13.11)$$

Die ersten 3 EF:

$$u_0(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$u_1(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{4}}} 2\alpha x e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$u_2(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{8^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{4}}} (4\alpha^2 x^2 - 2) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$\vdots$$



**Zusammenfassung: Lösung der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator:**

1. Hamiltonoperator:

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

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

2. Zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}u_n(x) = E_n u_n(x)$$

3. Variablenänderung:  $\xi = \alpha x$ ,  $\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}$

$$u_n''(\xi) + (\lambda_n - \xi^2) u_n(\xi) = 0$$

4. Asymptotisches Verhalten:  $\xi \rightarrow \infty$

$$u_n''(\xi) - \xi^2 u_n = 0 \rightarrow u_n \sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \text{ für } \xi \rightarrow \infty$$

5. Abspalten des asymptotischen Verhaltens:

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + (\lambda_n - 1) H_n(\xi) = 0$$

6. Lösung durch Potenzreihenansatz:

$$H_n(\xi) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \xi^l$$

Rekursionsrelation:

$$(m+2)(m+1)a_{m+2} - (2m+1-\lambda_n)a_m = 0$$

7. Konvergenz:  $H_n(\xi) \sim e^{\xi^2}$  für  $\xi \rightarrow \infty$ , außer wenn die Reihe abbricht  $\rightarrow$

$$\lambda_n = 2n + 1$$

$$H_n(\xi) \text{ ist Polynom vom Grade } n$$

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

## 14 Eigenschaften der Lösungen

### 14.1 Energieniveaus:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad , n = 0, 1, 2 \dots$$

Die Energieniveaus sind *äquidistant* (siehe Abb. IV.1).

$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$  heißt *Nullpunktsenergie*.

Der Oszillator hat im tiefsten Zustand eine nichtverschwindende Energie. Auch bei  $T = 0$  sind z.B. die Atome im Festkörper nicht in Ruhe. Die Nullpunktsenergie ist eine Konsequenz der Heisenbergschen Unschärferelation.

### 14.2 Wellenfunktionen:

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$$

$$|\psi_n(x, t)|^2 = |u_n(x)|^2 = \text{const (in } t)$$

Es handelt sich um *stationäre Zustände*. (siehe Abb. IV.2)

### 14.3 Zeitabhängige Beschreibung des harmonischen Oszillators

Bisher haben wir die stationären Zustände des Oszillators ausgerechnet. Dies ist das typische Vorgehen für ein quantenmechanisches Problem. Es ist vielleicht nicht klar, was die Lösungen mit einem schwingenden Teilchen zu tun haben.

Zur Illustration betrachten wir ein zeitabhängiges Problem, nämlich die Lösung von (13.1) mit

$$\psi(x, 0) = N_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(x-x_0)^2} \quad (14.1)$$

(Oszillatorgrundzustand, "geshiftet" um  $x_0$ ). Wir bestimmen  $\psi(x, t)$  und  $\langle x \rangle_t$ .

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$$

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t}$$

$$c_n = \int dx N_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(x-x_0)^2} N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

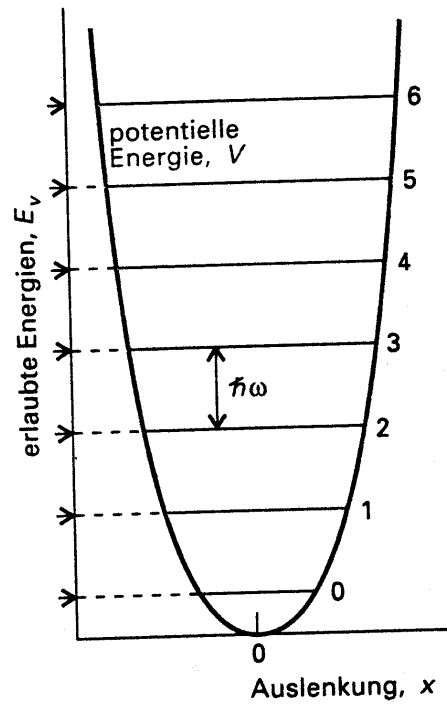
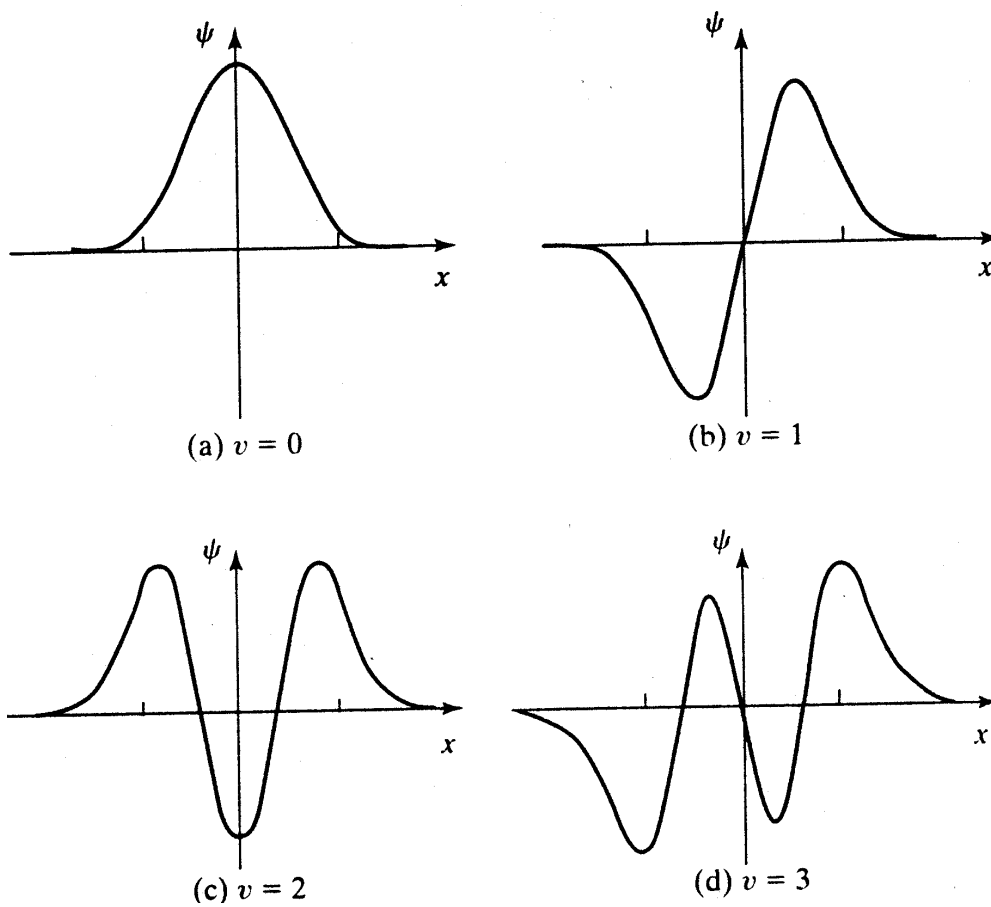


Abb. IV.1: Potentialfunktion und Eigenwerte des harmonischen Oszillators

Abb. IV.2: Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators für  $\nu = 0, 1, 2, 3$ .

Wir können die  $c_n$  durch Integration berechnen und haben damit  $\psi(x, t)$  als unendliche Reihe dargestellt. Um  $\langle x \rangle_t$  zu finden, brauchen wir die  $c_n$  gar nicht explizit. Wir bilden

$$\langle x \rangle_t = \sum_n \sum_m c_n c_m N_n N_m \int dx e^{-\alpha^2 x^2} x H_n(\alpha x) H_m(\alpha x) e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} e^{i\omega(m+\frac{1}{2})t}$$

$$\langle x \rangle_t = \sum_n \sum_m c_n c_m e^{i\omega(m-n)t} \underbrace{N_n N_m \int dx x H_n(\alpha x) H_m(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2}}_{I_{nm}}$$

$$I_{nm} = N_n N_m \int dx x H_n(\alpha x) H_m(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} = N_n N_m \frac{1}{\alpha^2} \int d\xi \xi H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2}$$

$$\boxed{\langle x \rangle_t = \sum_n \sum_m c_n c_m I_{nm} e^{i\omega(m-n)t}} \quad (14.2)$$

Wir benutzen die Rekursionsrelation (s. Übungen)

$$\boxed{H_{n+1} - 2\xi H_n + 2n H_{n-1} = 0}$$

$$\xi H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1}$$

$$I_{nm} = \frac{1}{\alpha^2} N_n N_m \int d\xi \left[ \frac{1}{2} H_{n+1} H_m + n H_{n-1} H_m \right] e^{-\xi^2}$$

$$= \frac{1}{2\alpha^2} \frac{N_n}{N_{n+1}} \delta_{n+1,m} + \frac{1}{\alpha^2} \frac{N_n}{N_{n-1}} \delta_{n-1,m}$$

da  $\int d\xi N_n N_m H_n H_m e^{-\xi^2} = \delta_{n,m}$  (Orthogonalität u. Normierung)

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} = \sqrt{\frac{2^{n+1} (n+1)!}{2^n n!}} = \sqrt{2} \sqrt{n+1}$$

$$\frac{N_n}{N_{n-1}} = \sqrt{\frac{2^{n-1} (n-1)!}{2^n n!}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$\boxed{I_{nm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha^2} \left[ \sqrt{n+1} \delta_{n+1,m} + \sqrt{n} \delta_{n-1,m} \right]} \quad (14.3)$$

$$(14.4)$$

Zurück zu (14.2):

$$\langle x \rangle_t = \sum_n \sum_m c_n c_m I_{nm} e^{i\omega(m-n)t}$$

$$\langle x \rangle_t = \sum_{n=0}^{\infty} c_n c_{n+1} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha^2} \sqrt{n+1} e^{i\omega t} + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} c_n c_{n-1} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha^2} \sqrt{n} e^{-i\omega t}}$$

$$n \rightarrow m+1 : \sum_{m=0}^{\infty} c_{m+1} c_m \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha^2} \sqrt{m+1} e^{-i\omega t}$$

$$\langle x \rangle_t = 2 \cos(\omega t) \sum_{n=0}^{\infty} c_n c_{n+1} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha^2} \sqrt{n+1} \quad \text{da } e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} = 2 \cos(\omega t)$$

$$\boxed{\langle x \rangle_t = \frac{\sqrt{2}}{\alpha^2} \cos(\omega t) \sum_{n=0}^{\infty} c_n c_{n+1} \sqrt{n+1}}$$

$\langle x \rangle$  oszilliert mit der Frequenz  $\omega$ . Entscheidend dafür ist die Gl.(14.3), d.h.  $I_{nm} \sim \delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}$ .

Es ist  $\langle x \rangle_0 = \frac{\sqrt{2}}{\alpha^2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n c_{n+1} \sqrt{n+1}$ ,  $\langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 \cos(\omega t)$ . Andererseits folgt direkt mit  $\psi(x, 0) = N_0 e^{\frac{1}{2}\alpha^2(x-x_0)^2}$ :

$$\langle x \rangle_0 = x_0$$

und damit

$$\boxed{\langle x \rangle_t = x_0 \cos(\omega t)} \quad (14.5)$$

Der *Mittelwert der Koordinate* des Teilchens oszilliert mit der Frequenz  $\omega$  wie ein klassischer Oszillator. Wir haben damit nochmals das *Korrespondenzprinzip* verifiziert.

## 14.4 Diskussion der Parität

Die EF des Oszillators haben eine Eigenschaft, die eine zentrale Rolle in Physik und Chemie spielt:

Die EF  $u_n(x)$  sind alternierend *gerade* und *ungerade* Funktionen von  $x$ , d.h. für  $x \rightarrow -x$  gilt  $u_n \rightarrow u_n$  für gerade  $n$  und  $u_n \rightarrow -u_n$  für ungerade  $n$  (siehe Abb. III.1).

Diese Symmetrieeigenschaft heißt **Parität**. Sie ist eine Konsequenz davon, daß  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$  invariant ist bezüglich der Operation  $x \rightarrow -x$ :

$$\boxed{\hat{H} \xrightarrow{x \rightarrow -x} \hat{H}}$$

Allgemeiner definieren wir einen **Paritätsoperator**  $\hat{P}$ :

Definition:

$$\boxed{\hat{P}u(x) = u(-x)} \quad (14.6)$$

$\hat{P}$  ist ein *linear hermitescher Operator*, denn

a)  $\hat{P}$  ist linear

$$\begin{aligned} \hat{P}(u+v) &= \hat{P}u + \hat{P}v \\ \hat{P}cu &= c\hat{P}u \end{aligned}$$

b)  $\hat{P}$  ist hermitesch

$$\begin{aligned} \int dx u^*(x) \hat{P}v(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx u^*(x) v(-x) = \\ &= \int_{\infty}^{-\infty} (-dx) u^*(-x) v(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx u^*(-x) v(x) \\ &= \int dx v(x) [\hat{P}u(x)]^* \end{aligned}$$

*Eigenwerte des Paritätsoperators:*

$$\boxed{\hat{P}u(x) = pu(x)} \quad (14.7)$$

Es folgt

$$\hat{P}^2u(x) = p^2u(x)$$

Andererseits ist

$$\hat{P}^2u(x) = u(x), \quad \text{also } p^2 = 1 \quad (14.8)$$

$$\boxed{p = \pm 1} \quad (14.9)$$

$p = +1$  heißt *gerade Parität* (gerade  $n$  beim Oszillator)

$p = -1$  heißt *ungerade Parität* (ungerade  $n$  beim Oszillator)

Falls  $\hat{H}(-x) = \hat{H}(x)$ , dann *kommutiert*  $\hat{P}$  mit  $\hat{H}$ . Denn:

$$\hat{P}(\hat{H}u(x)) = \hat{H}(-x)u(-x) = \hat{H}(x)u(-x) = \hat{H}(x)(\hat{P}u(x)) \quad (\text{nach Def.})$$

Also

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}$$

$$\boxed{[\hat{P}, \hat{H}] = 0.}$$

Wir wissen bereits:

$$\boxed{\text{Falls } [\hat{P}, \hat{H}] = 0, \text{ gibt es Funktionen } \psi_n, \text{ die gleichzeitig EF zu } \hat{H} \text{ und } \hat{P} \text{ sind.}}$$

Im Falle des Oszillators haben wir dies explizit gesehen: Die EF  $u_n(x)$  von  $\hat{H}$  sind gleichzeitig EF von  $\hat{P}$  mit Eigenwert  $\pm 1$ .

Die Paritätsoperation ist ein elementares Beispiel einer *Symmetrioperation*. Symmetrien sind von zentraler Bedeutung in Physik und Chemie.

# Kapitel V

## Drehimpuls in der Quantenmechanik

### Inhaltsangabe

---

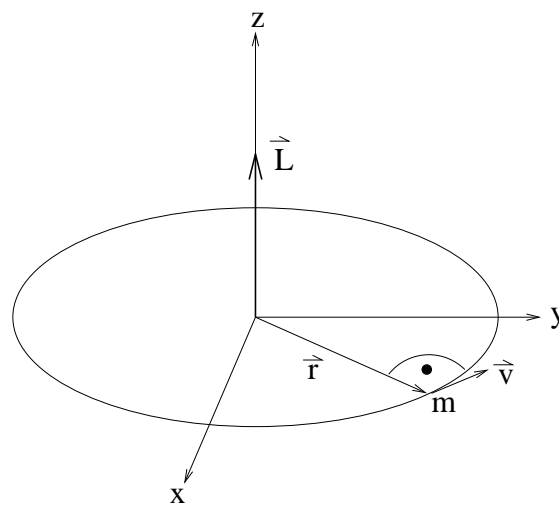
15	Drehimpuls und Drehimpulsoperatoren . . . . .	63
16	Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$ . . . . .	68

---

Wir haben bisher nur eindimensionale Bewegung betrachtet. In 2 und 3 Dimensionen kommt insbesondere die *Rotationsbewegung* als neues Phänomen dazu. Als Vorbereitung der Beschreibung des Wasserstoffatoms, in dem ein leichtes Elektron um ein schweres Proton kreist, betrachten wir allgemein die Beschreibung von *Kreisbewegung in der Quantenmechanik*. Eine weitere Anwendung ist die Beschreibung der *Rotationsbewegung von Molekülen*.

## 15 Drehimpuls und Drehimpulsoperatoren

Als einfachstes Beispiel betrachten wir die *Kreisbewegung eines Teilchens* in der  $x - y$ -Ebene



Klassisch entspricht dieser Bewegung der *Drehimpuls*

$$\vec{L} = m \vec{r} \times \vec{v} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (15.1)$$

mit

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{L} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ L_z \end{pmatrix}$$

$\vec{L}$  ist ein Vektor, der senkrecht auf der Rotationsebene steht.

Definition des Vektorprodukts:

$$\begin{aligned} (\vec{a} \times \vec{b})_x &= a_y b_z - a_z b_y \\ (\vec{a} \times \vec{b})_y &= a_z b_x - a_x b_z \\ (\vec{a} \times \vec{b})_z &= a_x b_y - a_y b_x \end{aligned}$$

Also:

$$L_x = L_y = 0; \quad L_z = xp_y - yp_x$$



Um den *quantenmechanischen Operator*  $\hat{L}_z$  zur erhalten, ersetzen wir die klassischen Impulse durch Operatoren:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} ; \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$$

Damit

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (15.2a)$$

Allgemein (d.h. Rotation um eine beliebige Achse) ist der Drehimpulsoperator ein Vektor

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix}$$

mit (zyklische Vertauschung)

$$\boxed{\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)} \quad (15.2b)$$

$$\boxed{\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)} \quad (15.2c)$$

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

Wir berechnen nun den *Kommutator*  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$ . Diese Kommutatoren spielen eine ähnlich wichtige Rolle wie  $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ , etc.

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( yz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} + zx \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_y \hat{L}_x &= -\hbar^2 \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( zy \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} - z^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial}{\partial y} + xz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = \hbar^2 \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= (i\hbar) \left( \frac{\hbar}{i} \right) \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{L}_z \\ \boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z} & \quad (15.3a) \end{aligned}$$

Analog (zyklisch):

$$\boxed{[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x} \quad (15.3b)$$

$$\boxed{[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y} \quad (15.3c)$$

Diese Kommutator-Relationen können wir auch als *Definition* der quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren auffassen. Dieses Konzept ist allgemeiner als unsere Ausgangsvorstellung von einem kreisenden Teilchen. Beispiel für einen allgemeineren Drehimpulsoperator: Spin der Elementarteilchen.

Folgerung aus (3): Da die  $\hat{L}_i$  nicht kommutieren, kann *nur eine Komponente* ohne Unschärfe gemessen werden. Wir können also immer nur eine Komponente (konventionell  $\hat{L}_z$ ) exakt spezifizieren.

Schließlich betrachten wir noch das *Quadrat* des Drehimpulsoperators.

Def.:

$$\boxed{\hat{L}^2 = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2} \quad (15.4)$$

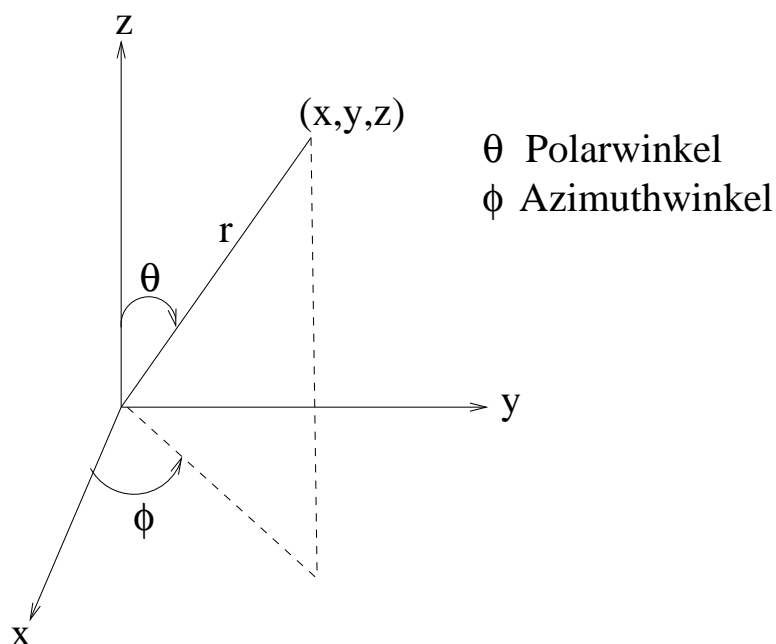
Es folgt nach elementarer Rechnung (Übung)

$$\boxed{[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0} \quad (15.5)$$

$\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  sind also ein *kommutierendes Paar von Operatoren* und können gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden.

Alle Rotationsvorgänge lassen sich viel einfacher in sphärischen oder *Polar-Koordinaten* beschreiben. In drei Dimensionen ist die Definition der Polarkoordinaten  $r, \theta, \phi$ :

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ y &= r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ z &= r \cos(\theta) \\ \\ r &= (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$



Für zweidimensionale Rotation (in  $x - y$ - Ebene) sind *Zylinderkoordinaten* geeignet

$$\begin{aligned}
 x &= \rho \cos(\phi) \\
 y &= \rho \sin(\phi) \\
 z &= z \\
 \rho &= (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Als Beispiel wollen wir verifizieren, daß  $\hat{L}_z$  in Zylinderkoordinaten und Polarkoordinaten gegeben ist durch

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (15.6)$$

Für eine beliebige Funktion  $f(x, y) = f(\rho, \phi)$  ist

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} \quad (\text{Kettenregel})$$

$$\frac{\partial x}{\partial \phi} = -\rho \sin(\phi) = -y$$

$$\frac{\partial y}{\partial \phi} = \rho \cos(\phi) = x$$

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = -y \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial y}$$

Also

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

Damit ist (15.6) verifiziert.

Auf analoge Weise läßt sich  $\hat{L}^2$  durch Ableitungen nach  $\rho, \theta, \phi$  ausdrücken. Eine längere Rechnung ergibt (Levine §5.3)

$$\boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}} \quad (15.7)$$

Man sieht noch einmal, daß  $\hat{L}_z$  und  $\hat{L}^2$  kommutieren, da die Koeffizienten von  $\hat{L}^2$  nicht von  $\phi$  abhängen.

## 16 Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$

Wir lernen hier ein weiteres elementares Beispiel von Quantisierung kennen.

### 16.1 Eigenwertgleichung von $\hat{L}_z$

$$\boxed{\hat{L}_z \psi(\phi) = \lambda \psi(\phi)} \quad (16.1)$$

also

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi) = \lambda \psi(\phi)$$

Die Lösung ist offensichtlich:

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \phi} \quad (16.2)$$

Damit die Lösungsfunktion eindeutig ist, muß gelten

$$\boxed{\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)}$$

Dies ist wieder eine *Randbedingung* für die Lösungsfunktion  $\psi$ . Die Randbedingung führt zur *Quantisierung*:

$$\begin{aligned} \psi(\phi + 2\pi) &= e^{\frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda} \psi(\phi) \\ e^{\frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda} &= 1 \\ \frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda &= m(2\pi i), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

Also gilt

$$\boxed{\lambda = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots} \quad (16.3)$$

und wir erhalten die Eigenfunktionen

$$\boxed{\psi_m(\phi) = A_m e^{im\phi}} \quad (16.4)$$

Die verbleibende Konstante  $A_m$  ist durch die Normierungsbedingung

$$\int_0^{2\pi} |\psi_m(\phi)|^2 d\phi = 1 \quad (16.5)$$

festgelegt, was  $A_m = 1/\sqrt{2\pi}$  ergibt. Die Eigenfunktionen lauten daher

$$\boxed{\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}} \quad (16.6)$$

Der Drehimpuls  $\hat{L}_z$  ist also quantisiert: jede Messung von  $\hat{L}_z$  kann nur ein Vielfaches von  $\hbar$  liefern.

**Energie der (zweidimensionalen) Rotation:**

Die klassische Formel für die *Rotationsenergie* in  $x - y$ -Ebene ist

$$H = \frac{L_z^2}{2mr^2} = \frac{1}{2} \frac{L_z^2}{I}$$

wobei  $I = mr^2$  das Trägheitsmoment ist. Der quantenmechanische Hamiltonoperator ist also

$$\hat{H} = \frac{1}{2\theta} \hat{L}_z^2$$

Eigenwertgleichung für die Energiezustände

$$\frac{1}{2\theta} \hat{L}_z^2 \psi = E \psi \quad (16.7)$$

Aus  $\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi$  folgt sofort  $\hat{L}_z^2 \psi = m^2 \hbar^2 \psi$ . Die Eigenfunktionen  $\psi(\phi)$  von  $\hat{L}_z$  sind also auch Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  mit den Eigenwerten

$$E_m = \frac{1}{2\theta} m^2 \hbar^2 \quad (16.8)$$

Dies ist analog zur freien Bewegung: Impuls-Eigenzustände sind auch Energieeigenzustände.

Alle Zustände mit  $m \neq 0$  sind *zweifach entartet*:  $\psi_m$  und  $\psi_{-m}$  haben gleiche Energie. Entspricht verschiedenem Drehsinn.

Abschließend betrachten wir die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im  $m$ -ten Drehimpulszustand. Es ist

$$|\psi_m(\phi)|^2 = \frac{1}{2\pi} e^{im\phi} e^{-im\phi} = \frac{1}{2\pi}$$

unabhängig von  $\phi$ . Wir haben also keinerlei Information über die Position des Teilchens. Kenntnis des Drehimpulses schließt Kenntnis des Ortes aus.

**16.2 Eigenwertgleichung von  $\hat{L}^2$** 

Wir wollen die Lösung dieser partiellen Dfgl. in 2 Dimensionen hier nicht explizit durchrechnen. Dies ist ein Problem der mathematischen Physik. Die Lösungen sind die **Kugelflächenfunktionen** (Wellenfunktionen eines Teilchens auf einer Kugeloberfläche) Wir diskutieren hier deren Eigenschaften. Mehr Details: s. Levine §5.3

$$\left\{ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (16.9)$$

Die  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sind also die Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$ :

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (16.10)$$

Sie sind explizit gegeben durch

$$\boxed{Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}} \quad (16.11)$$

Es ist

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

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

offensichtlich:

$$Y_{l-m}(\theta, \phi) = Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (P_l^m \text{ ist reell})$$

Die  $P_l^m(\cos \theta)$  sind die Legendre-Funktionen. Für  $m = 0$  reduzieren sich die  $Y_{lm}$  auf die Legendre-Polynome

$$\boxed{Y_{l0}(\theta) = \left( \frac{2l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} P_l(\cos \theta)} \quad (16.12)$$

Aus der expliziten Form der  $Y_{lm}$  folgt sofort

$$\boxed{\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (16.13)$$

Die  $Y_{lm}$  sind also Eigenfunktionen sowohl von  $\hat{L}^2$  wie  $\hat{L}_z$ . Dies ist möglich, da  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  kommutieren.

Die Quantenzahl  $l$  legt den *Betrag des Drehimpulses* fest:

$$EW(\hat{L}^2) = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Die Quantenzahl  $m$  legt die *Projektion des Drehimpulses* auf die  $z$ -Achse fest:

$$EW(\hat{L}_z) = m\hbar, \quad m = -l, \dots, l$$

Die Werte von  $L_x$  und  $L_y$  sind vollkommen unbestimmt, da sie der Unschärferelation unterworfen sind. Eine anschauliche Darstellung (Vektormodell) ist in Abb. V.1 gezeigt.

### Energie der dreidimensionalen Rotation:

Der klassische Ausdruck für die *Energie der Rotation* ist

$$H = \frac{1}{2mr^2} L^2 = \frac{1}{2I} L^2$$

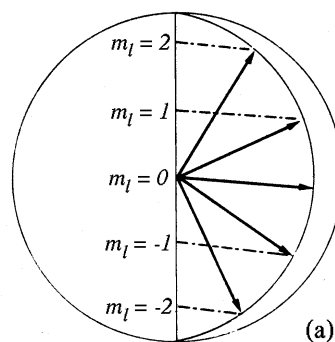
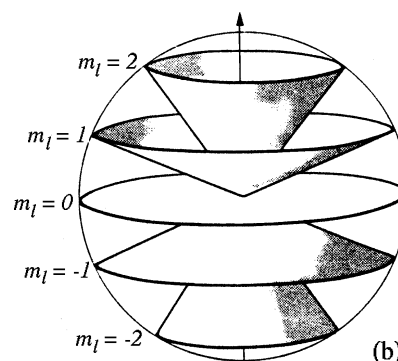


Abb. V.1: Klassisches Bild der Projektionen des Drehimpuls-Vektors auf die  $z$ -Achse



Hamiltonoperator der dreidimensionalen Rotation

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$$

Die  $Y_{lm}$  sind also auch die Lösungen der (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung für die Rotation in 3 Dimensionen

$$\hat{H}Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (16.14)$$

Der Energieeigenwert

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (16.15)$$

hängt nicht von  $m$  ab. Wegen  $m = -l, \dots, l$  gibt es also  $2l+1$  Eigenfunktionen zu  $E_l$ : der Energieeigenwert  $E_l$  ist  $(2l+1)$ -fach entartet. Die Energie der Rotation hängt nicht von der Orientierung von  $\hat{L}$  relativ zur  $z$ -Achse ab.

Abschließend bemerken wir, daß die  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  eine Beispiel für ein *orthogonales und vollständiges System* von Eigenfunktionen sind. Insbesondere ist die *Orthogonalitätsrelation*:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (16.16)$$

Eigenschaften und anschauliche Interpretation der  $Y_{lm}$  werden wir im Zusammenhang mit Atomorbitalen noch ausführlich diskutieren.

Folie V.2 zeigt die expliziten Ausdrücke für die niedrigsten  $Y_{lm}$  ( $l = 0, 1, 2, 3$ ).



Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 

$$l = 0 \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l = 1 \quad \begin{cases} Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \\ Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{cases}$$

$$l = 2 \quad \begin{cases} Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \\ Y_{2\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{cases}$$

$$l = 3 \quad \begin{cases} Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left( \frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) \\ Y_{3\pm 1} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} \\ Y_{3\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_{3\pm 3} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \end{cases}$$

# Kapitel VI

## Wasserstoffatom

### Inhaltsangabe

---

17	Hamiltonoperator . . . . .	74
18	Lösung der Schrödingergleichung . . . . .	76
19	Eigenschaften der Lösungen, Atomorbitale . . . . .	78

---

Das H-Atom, bestehend aus Proton und Elektron, ist das einfachste Atom und auch das einzige, das wir quantenmechanisch exakt behandeln können. Für das H-Atom können wir die stationären Zustände eines Elektrons, die sog. Atomorbitale, exakt berechnen. Die Resultate sind außerordentlich wichtig als Basis von Modellvorstellungen, die sich qualitativ auf komplexere Atome sowie Moleküle übertragen lassen.

Die Bewegung des Elektrons im H-Atom ist im wesentlichen eine Rotation um den Atomkern. Mit der Behandlung der Rotation im dreidimensionalen Raum ( $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ ) im letzten Kapitel haben wir bereits wesentliche Voraussetzungen für die quantenmechanische Behandlung des H-Atoms geschaffen.

## 17 Hamiltonoperator

Wir betrachten ein Elektron, das mit einem Proton über die Coulombkraft  $V(r) \sim \frac{1}{r}$  wechselwirkt. Da  $m_p \approx 2000 m_e$ , ist es eine gute Näherung, die kinetische Energie des Protons zu vernachlässigen, d.h. das Proton ruht im Ursprung. Damit haben wir ein *Einkörper-Problem*. (Genauer: Separation in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, s. Levine, §6.3)

Damit

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (17.1)$$

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

(klassische Hamiltonfunktion für das Elektron)

Wenn wir die Kernladung  $Z$  betrachten (um z.B.  $He^+$  beschreiben zu können) haben wir

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}|}$$

$$= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (17.2)$$

Damit wird der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (17.3)$$

Charakteristisch für das Problem:  $V$  hängt nur von  $r \equiv |\vec{r}|$  ab. Sogenanntes "Zentralfeld". Wir gehen daher über zu *Polar- oder Kugelkoordinaten*  $(r, \theta, \phi)$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (17.4)$$

Offensichtlich ist das Potential besonders einfach in diesen Koordinaten:

$$\boxed{V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}} \quad (\text{Coulomb-Potential}) \quad (17.5)$$

(es hängt also nicht von  $\theta$  und  $\phi$  ab).

Das Problem ist nun, den Operator der kinetischen Energie in  $(r, \theta, \phi)$  auszudrücken. Wir haben diese Umrechnung früher am Beispiel von

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

durchgeführt. Eine analoge, aber etwas langwierige Rechnung ergibt für die kinetische Energie  $\hat{T}$ :

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \end{aligned}} \quad (17.6)$$

$$\vec{\nabla} : \text{Gradient-Operator} \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$\Delta : \text{Laplace-Operator} \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Also:  $V$  wird einfacher,  $\hat{T}$  wird komplizierter in Polarkoordinaten.

Wir kennen bereits den Operator

$$\boxed{\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}} \quad (17.7)$$

(Quadrat des Drehimpulsvektors).

Damit

$$\boxed{\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}} \quad (17.8)$$

Wir haben damit allgemein dem *Hamiltonoperator für Zentralpotentiale*  $V = V(r)$ :

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)} \quad (17.9)$$

1. Term: Kinetische Energie der Radialbewegung
2. Term : kinetische Energie der Winkelbewegung Also

$$\hat{H} = T_r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (17.10)$$

mit

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (17.11)$$

## 18 Lösung der Schrödingergleichung

$$\boxed{\hat{H}u(r, \theta, \phi) = Eu(r, \theta, \phi)} \quad (18.1)$$

Die  $u$  sind die stationären Zustände (Atomorbitale).

$\hat{H}$  enthält den Operator  $\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$ , dessen Eigenfunktionen wir bereits kennen. Wir machen daher den Ansatz

$$\boxed{u(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (18.2)$$

$$\left\{ T_r + V(r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \right\} R(r)Y_{lm} = ER(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Es ist

$$\boxed{\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}R(r)Y_{lm} = \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (18.3)$$

Damit

$$\left\{ T_r + V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1) \right\} R(r)Y_{lm} = ER(r)Y_{lm}$$

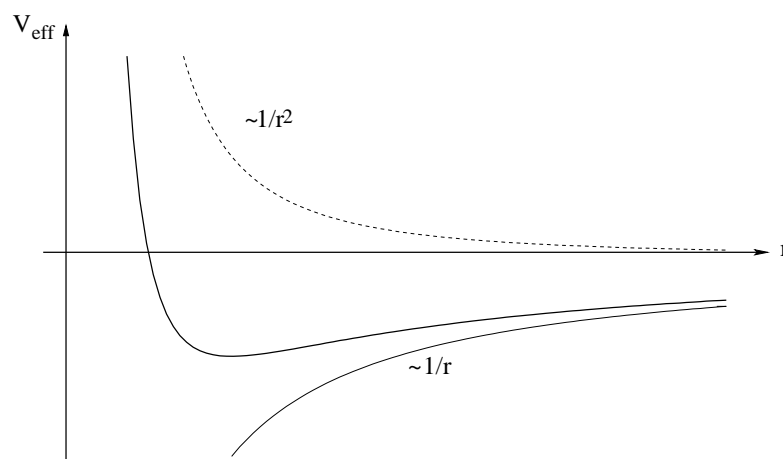
Nach Division durch  $Y_{lm}$  haben wir die sog. *Radialgleichung*:

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1) + V(r) \right\} R(r) = ER(r)} \quad (18.4)$$

Gewöhnliche DGL 2. Ordnung in der Variablen  $r$ . Wir können

$$\boxed{V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = V_{eff}(r)} \quad (18.5)$$

als ein *effektives Potential* für die radiale Bewegung betrachten: Summe aus dem attraktiven Coulombpotential und dem repulsiven Zentrifugalpotential:



$V_{eff}$  spielt eine wichtige Rolle für ein qualitatives Verständnis der Atomorbitale.

Wir wollen die technische Lösung der Eigenwertgleichung (18.4) hier nicht diskutieren. Die Randbedingungen des Radialproblems sind:

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} rR(r) = 0} \quad \leftarrow \text{(vergl. Volumenelement in Kugelkoordinaten)}$$

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0}$$

(18.4) hat einen diskreten Satz von Lösungen. Dies führt zu einer neuen Quantenzahl  $n$ , der Radial- oder *Hauptquantenzahl*. Die Lösung sind *Laguerre-Polynome* und es gilt  $n \geq l + 1$ .

Mehr Details: s. Levine §6.5

Die vollständigen Lösungsfunktionen sind:

$$\boxed{u_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (18.6)$$

$$\boxed{R_{nl}(r) = -e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad n \geq l + 1}$$

$$N_{nl} = \sqrt{\frac{(n-l-1)! (\alpha_n)^3}{2n((n+l)!)^3}} \quad (18.7)$$

$$\rho = \alpha_n r, \quad \alpha_n = \frac{2Z}{na_0}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.2917 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (\text{Bohr'scher Radius})$$

Die Eigenwerte sind

$$\boxed{E_n = -R_\infty Z^2 \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (18.8)$$

$$R_\infty = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = \text{Rydbergkonstante} = 13.6 \text{ eV}$$

Der Index  $\infty$  steht für die angenommene unendliche Masse des Protons. Die tatsächliche Rydbergkonstante des H-Atoms ist

$$R_H = \frac{\mu e^4}{32\epsilon_0^2\pi^2\hbar^2}$$

wobei

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_p m_e}{(m_p + m_e)} \\ &= \frac{m_e}{\left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)} \quad \text{effektive Masse} \end{aligned}$$

## 19 Eigenschaften der Lösungen, Atomorbitale

### 19.1 Eigenwerte und Quantenzahlen

$$E_n = -\frac{Z^2 R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (19.1)$$

Die Energieeigenwerte hängen nur von  $n$  ab, nicht von  $l$  oder  $m$ .

$n$  heißt *Hauptquantenzahl*

$l$  heißt *Drehimpulsquantenzahl*

$m$  heißt *magnetische Quantenzahl* (wegen der Aufspaltung der  $m$ -Entartung durch Magnetfeld)

Drei Quantenzahlen, da wir ein dreidimensionales Problem haben. Es ist

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

$$l = 0, 1, 2 \dots n - 1$$

$$m = -l, -(l-1) \dots 0 \dots (l-1), l$$

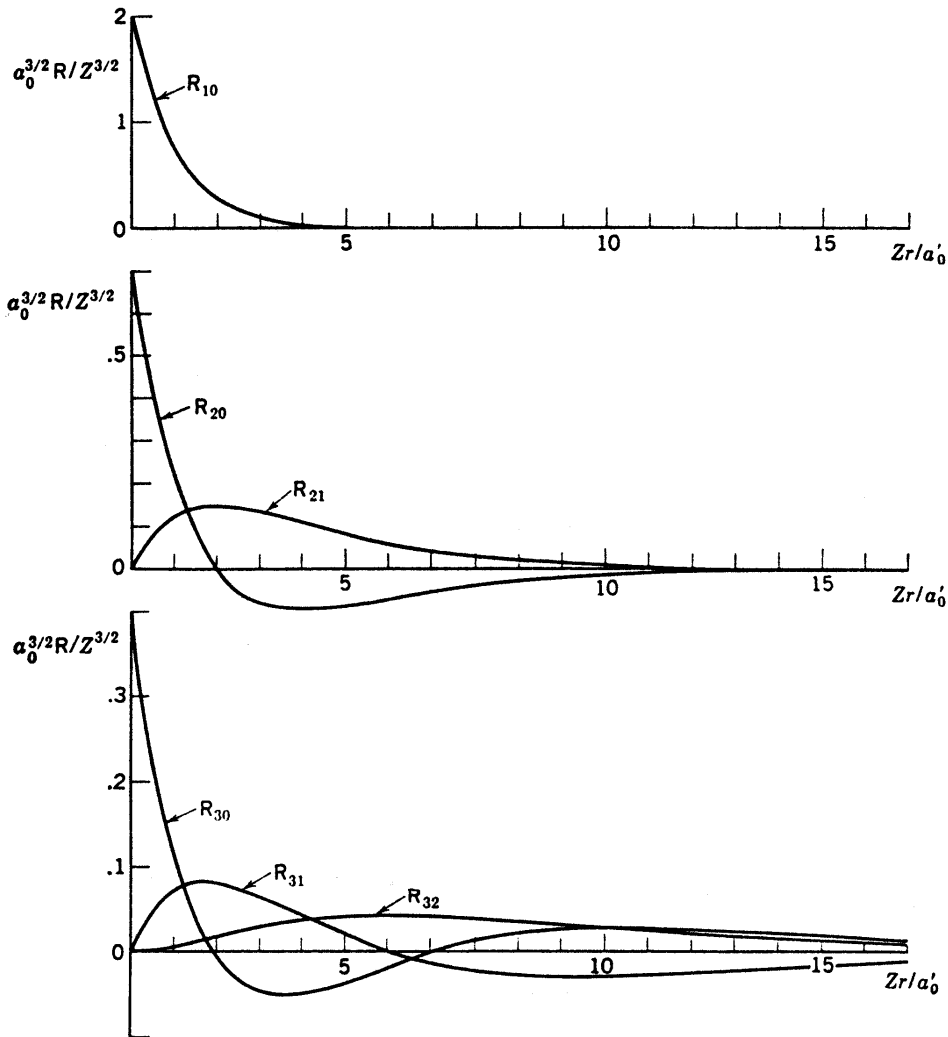
Für die niedrigsten Energieniveaus haben wir folgende Quantenzahlen und Nomenklatur:

Orbital	Quantenzahlen			Entartung
1s	n=1	l=0	m=0	nicht entartet
2s	n=2	l=0	m=0	4-fach entartet
2p		l=1	m=0, ±1	
3s	n=3	l=0	m=0	9-fach entartet
3p		l=1	m=0, ±1	
3d		l=2	m=0, ±1, ±2	
4s	n=4	l=0	m=0	16-fach entartet
4p		l=1	m=0, ±1	
4d		l=2	m = ±1, ±2	
4f		l=3	m = ±1, ±2, ±3	

Der Energieeigenwert  $E_n$  ist also  $n^2$ -fach entartet, d.h. es gibt  $n^2$  Orbitale mit dieser Energie.

Daß die Energie nicht von  $m$  abhängt, ist eine Folge der Symmetrie (Kugelsymmetrie).

Daß die Energie nicht von  $l$  abhängt, ist eine spezielle Eigenschaft des Coulombpotentials  $V(r) \sim \frac{1}{r}$ . Für andere  $V(r)$  ist  $E = E_{nl}$ , d.h. die Energieeigenwerte hängen von  $n$  und  $l$  ab.

Abb. VI.1: Die Radialfunktionen  $R_{nl}(r)$  für  $n = 1, 2, 3$ .

## 19.2 Eigenfunktionen (Orbitale)

Die ersten Orbitale (normiert) lauten

$$\begin{aligned}
 1s : \quad u_{100} &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\
 2s : \quad u_{200} &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\
 2p : \quad u_{210} &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta \\
 u_{21\pm 1} &= (64\pi)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\phi}
 \end{aligned} \tag{19.2}$$

Diskussion der Dichteverteilung:



(i) Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im dreidimensionalen Raum ist gegeben durch

$$W(r, \theta, \phi) = |u_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$$

$W$  ist unabhängig von  $\phi$ , da  $u_{nlm} \sim e^{im\phi}$ . Wir fragen insbesondere nach der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$w_{nl}(r)dr = \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta r^2}_{\text{Integral über Kugelfläche}} dr |u_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$$

(Integral von  $W(r, \theta, \phi)$  über die Kugelschale)

Erläuterung:

Das Volumenelement  $dV = dx dy dz$  in Polarkoordinaten ist

$$dV = r^2 dr d \cos \theta d\phi$$

Das Integral über den Raum ist

$$\int dV = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Es ist

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta = - \int_{\pi}^0 \sin \theta d\theta = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = - \cos \theta \Big|_0^{\pi} = -(-1 - 1) = 2$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi = \phi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi \quad \text{voller Raumwinkel}$$

$$\int dV = 4\pi \int r^2 dr$$

Es ist

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1$$

Damit

$$\boxed{w_{nl}(r)dr = N_{nl}^2 r^2 R_{nl}^2(r)dr} \quad (19.3)$$

$$\int_0^{\infty} w_{nl}(r)dr = 1$$

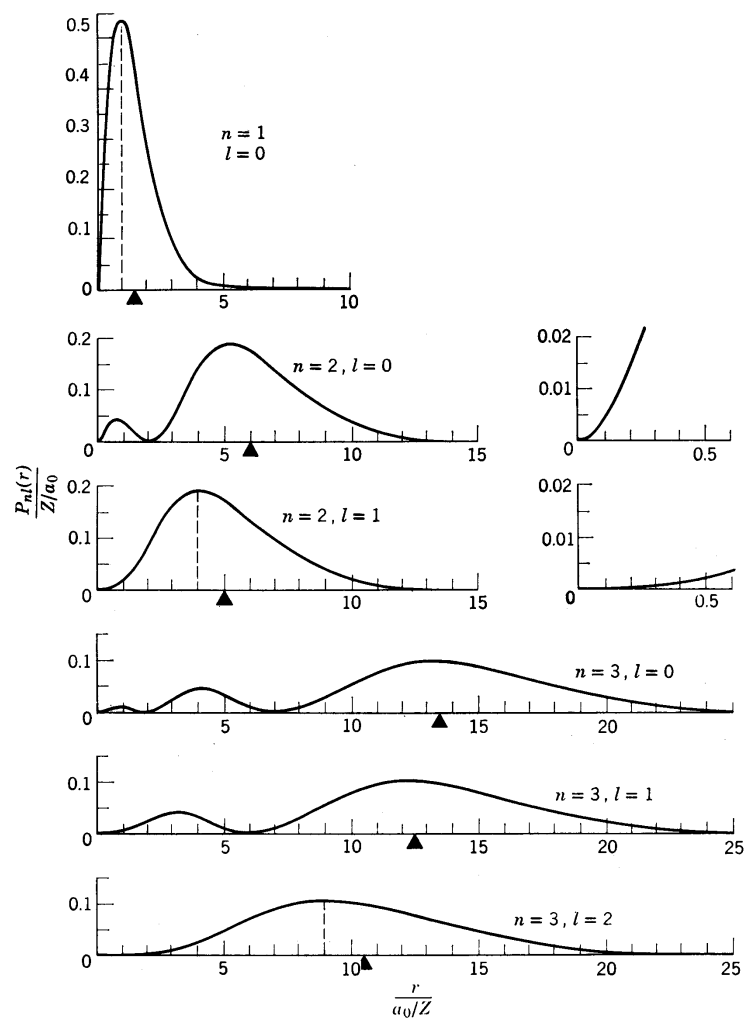


Abb. VI.2: Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w_{nl}(r)$  des Elektrons für  $n = 1, 2, 3$ .

Bis auf den Normierungsfaktor ist also  $r^2 R_{nl}^2(r)$  die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Für größere  $n$  und niedrige  $l$  ist die Dichteverteilung schalenartig strukturiert. Für  $l = n - 1$  Maximum bei  $n^2 a_0$ .

Der Mittelwert des Abstandes im Zustand  $n, l$  ist

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= \int_0^\infty dr r w_{nl}(r) \\ &= |N_{nl}|^2 \int_0^\infty dr r^3 R_{nl}^2(r) \end{aligned} \quad (19.4)$$

Das Integral ergibt

$$\boxed{\langle r \rangle_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l-1)}{n^2} \right) \right]} \quad (19.5)$$

Also  $\langle r \rangle_{nl} \sim \frac{n^2}{Z}$  für große  $n$ .

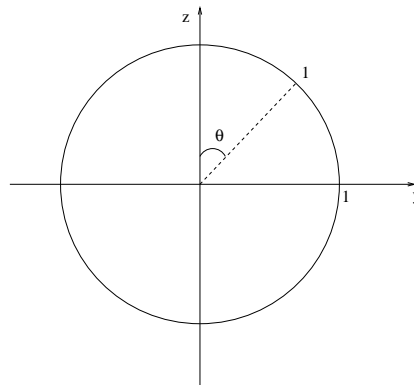
Die Hauptquantenzahl bestimmt also nicht nur die Energie, sondern auch den Abstand des Elektrons vom Kern (Schalenstruktur der Atome).

(ii) Die Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte:

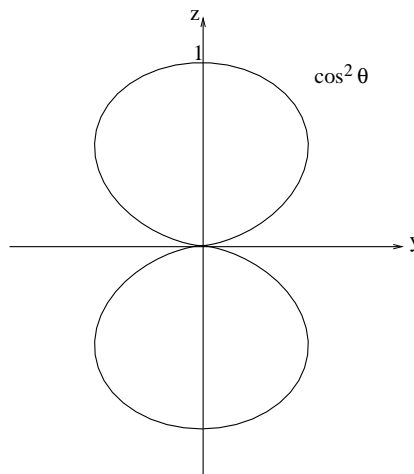
$W$  hängt nicht von  $\phi$  ab.

Für festes  $r$  gibt  $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = |P_l^m(\theta)|^2$  die Wahrscheinlichkeit als Funktion von  $\theta$ .

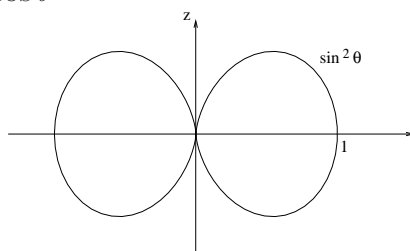
Polardiagramm: Zeichne  $|P_l^m|^2$  als Funktion von  $\theta$ .



(s)  $l = m = 0$  :  $P_0^0 = P_0 = 1$



(p)  $l = 1, m = 0 : P_1^0 \sim \cos^2 \theta$



$l = 1, m = 1 : P_1^1 = \sin^2 \theta$

Beachte: Dies ist nicht die Wahrscheinlichkeitsdichte in dreidimensionalen Raum.

Die Dichteverteilung im Raum ist schwer zu zeichnen, da man dafür 4 Dimensionen bräuchte.

Die qualitative Form der Orbitale hängt nicht sehr wesentlich von der Form des Potentials  $V(r)$  ab. Gilt damit allgemein für Atome. Die Kenntnis der Atomorbitale bildet das Grundprinzip für das qualitative Verständnis der chemischen Bindung.

In der Chemie verwendet man eine leicht modifizierte Form der Orbitale, die anschaulicher ist. Dazu gehen wir zurück zu den Funktionen  $u_{nlm}$  und beachten, daß wir Funktionen zu verschiedenen  $m$  beliebig linear kombinieren können, d.h.

$$\sum_{m=-l}^l c_m u_{nlm}$$

ist wieder eine Lösung der Schrödingergleichung zum gleichen Eigenwert (jedoch im Allgemeinen keine Eigenfunktion zu  $\hat{L}_z$  mehr). Insbesondere bilden

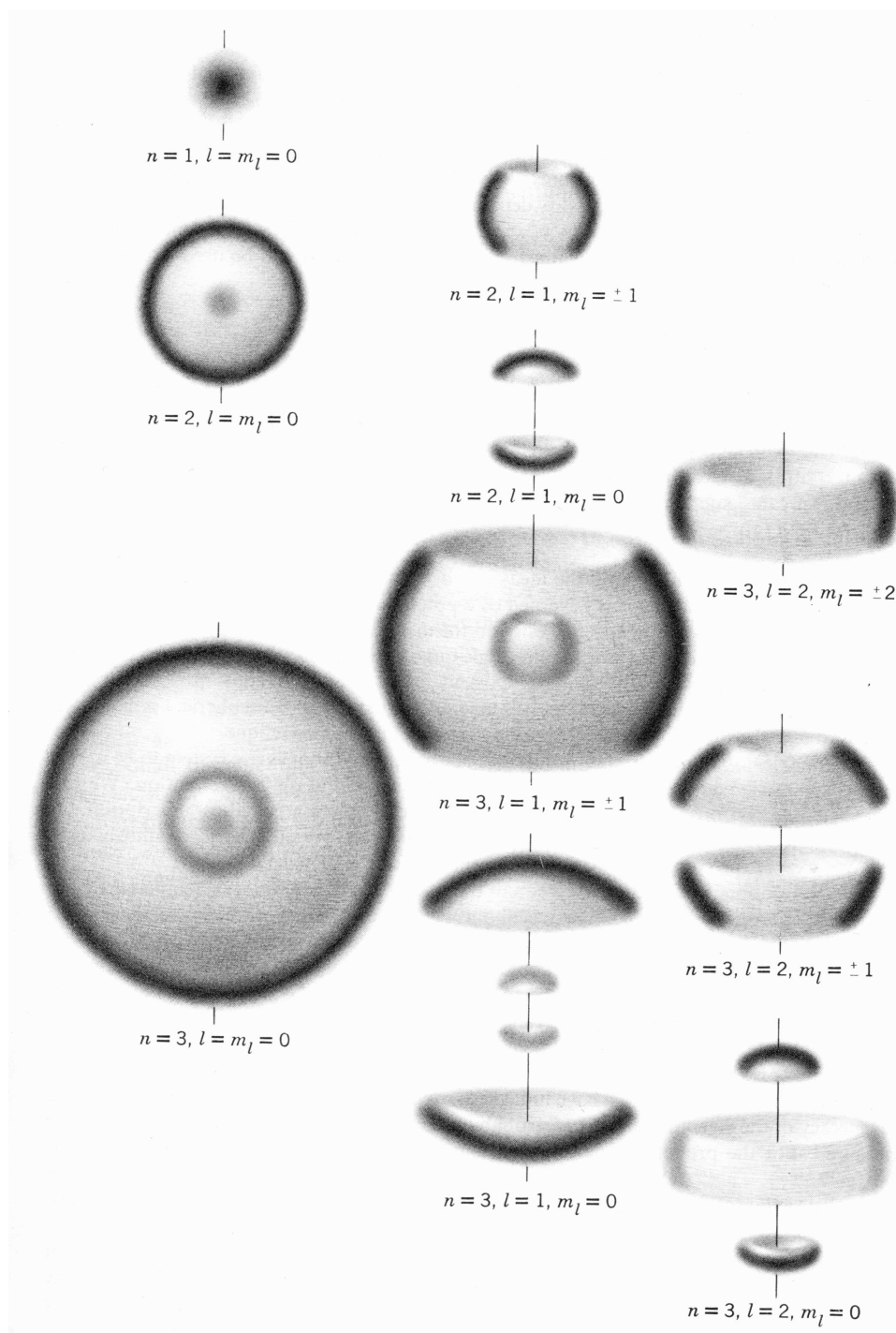


Abb. VI.3: Versuch einer dreidimensionalen Darstellung der Dichteverteilungen der Atomorbitale für  $n = 1, 2, 3$ .

wir

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{211} + u_{21-1}) \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{i\sqrt{2}} (u_{211} - u_{21-1}) \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi \end{aligned}$$

Damit haben wir neue Orbitale, die wir  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  nennen:

$$\begin{aligned} 2p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{211} + u_{21-1}) = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \\ 2p_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (u_{211} - u_{21-1}) = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi \quad (19.6) \\ 2p_z &= u_{210} = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta \end{aligned}$$

Diese p-Orbitale sind längs der  $x, y, z$ -Achse orientiert. Sie sind außerdem rein reell. Ähnlich können wir die 3d-Orbitale ( $n = 3, l = 2$ ) umschreiben: Sei  $\rho = \frac{Zr}{a_0}$ :

$$\begin{aligned} u_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ u_{32\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ u_{32\pm 2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
3d_{z^2} &= u_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
3d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{321} + u_{32-1}) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\
3d_{yz} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(u_{321} - u_{32-1}) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\
3d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{322} + u_{32-2}) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{a_0}} \sin^2 \theta \cos(2\phi) \\
3d_{xy} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(u_{322} - u_{32-2}) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{a_0}} \sin^2 \theta \sin(2\phi)
\end{aligned}$$

Die Nomenklatur ist offensichtlich, wenn wir  $x = \rho \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = \rho \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = \rho \cos \theta$  einsetzen. Die transformierten Orbitale sind wiederum reell und geometrisch leichter zu interpretieren.

Am Beispiel des H-Atoms haben wir den Begriff des Atomorbitals kennengelernt, d.h. stationäre Zustände eines Elektrons im Coulombfeld des Atomkerns. Wie wir noch sehen werden, spielt dieses Orbital-Konzept eine zentrale Rolle für die Beschreibung der Elektronenstruktur von Mehrelektronen-Atomen. Das entsprechende Konzept bei Molekülen sind Molekülorbitale, die ihrerseits aus Atomorbitalen aufgebaut werden.

In Gegensatz zum exakt behandelbaren H-Atom sind Systeme mit mehreren Elektronen nur noch näherungsweise zu behandeln. Wir müssen daher zunächst grundlegende Näherungsverfahren für die Quantenmechanik von Mehrkörpersystemen kennenlernen.

# Kapitel VII

## Grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik

### Inhaltsangabe

---

20	Dirac'sche Bra-Ket-Notation . . . . .	88
21	Variationsrechnung . . . . .	91
22	Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	96

---



In der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen und Molekülen haben wir im Regelfall die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$$

Abgesehen vom Wasserstoff-Atom und dem harmonischen Oszillator (letzterer ist ein vereinfachtes Modell für Schwingungsdynamik) gibt es kaum praktisch interessante Fälle, für die die Eigenwertgleichung exakt gelöst werden kann.

Näherungsmethoden spielen daher in der angewandten Quantenmechanik eine zentrale Rolle. Die beiden wichtigsten Methoden wollen wir in diesem einführenden Kapitel kennenlernen: die *Variationsmethode* und die *Störungstheorie*. Praktisch die gesamte Quantenchemie basiert auf diesen beiden Näherungsmethoden.

## 20 Dirac'sche Bra-Ket-Notation

Wir führen an dieser Stelle eine Vereinfachung der Schreibweise ein, welche formale Rechnungen im Rahmen der Quantenmechanik wesentlich erleichtert.

Operatoren begegnen uns üblicherweise im Integralen mit Funktionen, z.B. im 3. Postulat

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dx \dots \psi^*(x \dots) \hat{A} \psi(x \dots)$$

Eine wichtige Rolle spielt auch das Skalarprodukt von Funktionen

$$\int dx \dots \psi^*(x \dots) \chi(x \dots)$$

Insbesondere für Systeme mit vielen Teilchen ist das Ausschreiben dieser Integrale sehr mühsam.

Wir definieren (Dirac'sche Bra-Ket-Schreibweise):

$$\langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle \equiv \int dx \dots \psi_m^*(x \dots) \hat{A} \psi_n(x \dots) \quad (20.1)$$

Noch kompakter:

$$A_{mn} = \langle m | \hat{A} | n \rangle \equiv \int dx \dots \psi_m^*(x \dots) \hat{A} \psi_n(x \dots) \quad (20.2)$$

$m, n$  sind dabei Indizes, mit denen wir Funktionen aus einem abzählbaren Satz von Funktionen kennzeichnen.

Integrale vom Typ  $A_{mn}$  treten sehr häufig bei quantenmechanischen Rechnungen auf und heißen "Matrixelemente". Die Gesamtheit der Elemente  $\{A_{mn}\}$  können wir als Matrix auffassen

$$\mathbf{A} = \{A_{mn}\}$$

Wie wir sehen werden, ist das Rechnen mit Matrizen typisch für Anwendungen der QM.

Für den Spezialfall  $\hat{A} = \hat{1}$  haben wir

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle \equiv \langle m | n \rangle \equiv \int dx \dots \psi_m^*(x \dots) \psi_n(x \dots) \quad (20.3)$$

also das Skalarprodukt der Funktionen  $\psi_m$  und  $\psi_n$ .

Es ist

$$\begin{aligned} \langle m | n \rangle^* &= \left( \int dx \psi_m^*(x) \psi_n(x) \right)^* = \int dx \psi_m(x) \psi_n^*(x) = \\ &= \int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \langle n | m \rangle \\ \langle m | n \rangle^* &= \langle n | m \rangle \end{aligned} \quad (20.4)$$

Speziell ist für  $m = n$ :

$$\langle n | n \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi_n(x) = \int dx |\psi_n(x)|^2 \quad (20.5)$$

$\langle n | n \rangle$  ist reell.

$\langle n | n \rangle$  heißt die Norm der Funktion  $\psi_n(x)$ .

Bedingung der *Hermitezität* in der verkürzten Schreibweise:

$$\begin{aligned} \text{li.S. : } & \int dx \psi_m^*(x) \hat{A} \psi_n(x) = \langle m | \hat{A} | n \rangle = A_{mn} \\ \text{re.S. : } & \int dx (\hat{A} \psi_m)^* \psi_n = \left[ \int dx \psi_n^* (\hat{A} \psi_m) \right]^* = \langle n | \hat{A} | m \rangle^* = A_{nm}^* \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{A} | n \rangle &= \langle n | \hat{A} | m \rangle^* \\ \boxed{A_{mn} = A_{nm}^*} & \end{aligned} \quad (20.6)$$

Die Matrixelemente eines hermiteschen Operators bilden eine hermitesche Matrix.

Als Beispiel für das Rechnen in der Dirac'schen Bra-Ket-Notation betrachten wir das *Eigenwertproblem* eines Operators  $\hat{A}$

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

Als Lösungsansatz entwickeln wir die gesuchte Funktion  $\psi$  nach einem Satz von bekannten orthonormierten Funktionen  $|\chi_n\rangle$  (Beispiel: Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators)

$$\begin{aligned} \langle \chi_n | \chi_m \rangle &= \delta_{nm} \\ | \psi \rangle &= \sum_n c_n | \chi_n \rangle \end{aligned}$$

Diese Entwicklung ist konvergent, wenn der Satz  $\{\chi_n\}$  vollständig ist.

Eingesetzt:

$$\begin{aligned}\hat{A} \sum_n c_n |\chi_n\rangle &= \lambda \sum_n c_n |\chi_n\rangle \\ \sum_n c_n \hat{A} |\chi_n\rangle &= \lambda \sum_n c_n |\chi_n\rangle\end{aligned}$$

Multiplikation mit  $\chi_m^*$  und Integration über alle Variablen:

$$\begin{aligned}\sum_n c_n \underbrace{\langle \chi_m | \hat{A} | \chi_n \rangle}_{A_{mn}} &= \lambda \sum_n c_n \underbrace{\langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{\delta_{m,n}} \\ \boxed{\sum_n A_{mn} c_n = \lambda c_m}\end{aligned}\tag{20.7}$$

Matrix-Vektor-Schreibweise:

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \{A_{mn}\} \quad ; \quad \mathbf{c} = \{c_m\} \\ \mathbf{A}\mathbf{c} &= \lambda\mathbf{c}\end{aligned}\tag{20.8}$$

Eigenwertproblem der Matrix  $A$ .

Das Eigenwertproblem des Operators  $\hat{A}$  ist damit auf das bekannte Eigenwertproblem der quadratischen Matrix  $\mathbf{A}$  zurückgeführt.

Für spätere Rechnungen ist es sehr nützlich, daß man die Vollständigkeit des Systems  $\{\chi_n\}$  durch folgende Gleichung ausdrücken kann.

$$\sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n| = \hat{1}$$

Einheitsoperator:  $\hat{1} |\psi\rangle = |\psi\rangle$  für alle  $\psi$

Wir verifizieren dies wie folgt:

$$\begin{aligned}\hat{A} |\psi\rangle &= \lambda |\psi\rangle \\ \hat{A} \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \psi \rangle &= \lambda |\psi\rangle \\ \sum_n \hat{A} |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \psi \rangle &= \lambda |\psi\rangle\end{aligned}$$

Multiplikation mit  $\chi_m^*$  und Integration:

$$\begin{aligned}\sum_n \underbrace{\langle \chi_m | \hat{A} | \chi_n \rangle}_{A_{mn}} \underbrace{\langle \chi_n | \psi \rangle}_{c_n} &= \lambda \underbrace{\langle \chi_m | \psi \rangle}_{c_m} \\ \sum_n A_{mn} c_n &= \lambda c_m\end{aligned}$$

## 21 Variationsrechnung

### 21.1 Das Variationsprinzip

Wir beginnen mit einigen allgemeinen Vorbemerkungen.

Gegeben sei ein Hamiltonoperator  $H$ , den wir im Augenblick nicht genauer spezifizieren wollen. Im allgemeinen hat  $H$  einen unendlichen Satz von Eigenzuständen, die durch die Quantenzahl  $n$  numeriert werden

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi_n\rangle &= E_n|\Psi_n\rangle & (21.1) \\ n &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ E_0 &\leq E_1 \leq E_2 \leq \dots\end{aligned}$$

Wir wollen hier nur den Fall von diskreten Energieeigenwerten betrachten. Mehrere  $E_n$  gleich: Entartung von Eigenwerten (d.h. mehrere EF zu einem EW).

Allgemein gilt:

- (i)  $\hat{H}$  ist hermitesch
- (ii) die  $E_n$  sind reell
- (iii) die  $\Psi_n$  sind orthonormiert,  $\langle\Psi_n|\Psi_m\rangle = \delta_{nm}$
- (iv) die  $|\Psi_n\rangle$  sind vollständig, d.h. jede Funktion  $|\Phi\rangle$  mit demselben Definitionsbereich und denselben Randbedingungen kann als Linearkombination der  $|\Psi_n\rangle$  dargestellt werden

$$\begin{aligned}|\Phi\rangle &= \sum_n c_n |\Psi_n\rangle & c_n &= \langle\Psi_n|\Phi\rangle \\ |\Phi\rangle &= \sum_n \langle\Psi_n|\Phi\rangle |\Psi_n\rangle & & (21.2)\end{aligned}$$

Formal:  $\sum_n |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n| = 1$ .

Die Fragestellung in der Quantenchemie ist in den meisten Fällen die möglichst genaue Berechnung von  $E_0$  (Energie des elektronischen Grundzustands).

Wir wollen nun das sog. *Ritz'sche Variationsprinzip* formulieren:

Satz:  
 Sei  $|\tilde{\Phi}\rangle$  eine normierte Testfunktion (mit den richtigen Randbedingungen)  
 d.h.

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1.$$

Dann gilt

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \geq E_0, \quad (21.3)$$

wobei  $E_0$  die *exakte* Grundzustandsenergie ist. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn  $|\tilde{\Phi}\rangle = |\Psi_0\rangle$ .

Der Beweis dieses grundlegenden Theorems ist einfach: Wir bilden

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_{n,m} \langle \tilde{\Phi} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \tilde{\Phi} \rangle \\ \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_n | E_m | \Psi_m \rangle \\ &= E_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \\ &= E_m \delta_{nm} \\ \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_n \langle \tilde{\Phi} | \Psi_n \rangle E_n \langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle \\ \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_n E_n |\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \end{aligned}$$

Außerdem ist

$$1 = \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_n \langle \tilde{\Phi} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_n |\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle|^2$$

Damit

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle - E_0 &= \sum_n E_n |\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle|^2 - \sum_n E_0 |\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \\ &= \sum_n (E_n - E_0) |\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \end{aligned}$$

Da  $E_n \geq E_0$  für alle  $n$ , ist also

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle - E_0 \geq 0$$

Das Gleichheitszeichen kann nur gelten, wenn alle  $\langle \Psi_n | \tilde{\Phi} \rangle$  mit  $n > 0$  verschwinden; dann ist:

$$|\tilde{\Phi}\rangle \equiv |\Psi_0\rangle$$

Ein wichtiger Aspekt des Variationsprinzips ist, daß es auch ein Kriterium für die Qualität der Näherungslösung liefert: je niedriger der Energieerwartungswert, umso besser die Wellenfunktion.

Die praktische Anwendung des Variationsprinzips erfordert

- (i) einen Ansatz für die (normierte) Testwellenfunktion mit variablen Parametern.
- (ii) Berechnung von  $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ .
- (iii) Bestimmung des Minimums von  $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$  als Funktion des Parameter.

Der Ansatz für  $|\tilde{\Phi}\rangle$  basiert in der Regel auf physikalischer Einsicht in die Struktur des betrachteten Problems. Die Berechnung von  $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$  mag technisch aufwendig sein, ist im Prinzip aber immer möglich. Die Abhängigkeit des Funktionals  $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$  von den Parametern kann kompliziert sein und es kann viele Minima geben; die Bestimmung der besten Lösung kann dann sehr schwierig sein.

## 21.2 Das lineare Variationsproblem

Die Variationsrechnung wird besonders einfach, wenn die Testfunktion nur linear von den zu variierenden Parametern abhängt, d.h.

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle \quad (21.4)$$

Dabei sind die  $|\Phi_i\rangle$  ein Satz von fest vorgegebenen Basisfunktionen, die keine variablen Parameter enthalten. Wie wir sehen werden, führt die Bestimmung der optimalen Koeffizienten  $c_i$  zu einem Eigenwertproblem, ist also routinemäßig numerisch lösbar.

Wir wollen uns auf den Fall von reellen und orthonormierten Basisfunktionen beschränken. Komplexe Funktionen werden in der Quantenchemie kann benötigt. Den Fall nichtorthogonaler Basisfunktionen werden wir später noch kennenlernen.

Wir bilden  $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle$  und  $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$  mit dem Ansatz (21.4):

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \underbrace{\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i c_i^2$$

Also

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (21.5)$$

damit  $|\tilde{\Phi}\rangle$  normiert ist.

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum c_i c_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

Die Elemente

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

definieren die Darstellung des Operators  $\hat{H}$  in der Basis  $\{|\Phi_i\rangle\}$ . Die Matrix  $\mathbf{H}$  ist reell symmetrisch, d.h.

$$H_{ij} = H_{ji} \quad \text{“Hamilton-Matrix”}$$

$$\boxed{\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ij} H_{ij} c_i c_j} \quad (21.6)$$

Das Minimum (genauer: Extremum) ergibt sich nun aus

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = 0, \quad k = 1, \dots, N$$

Eine Schwierigkeit besteht noch darin, daß die Koeffizienten  $c_1 \cdots c_N$  nicht unabhängig sind, da die Normierungsbedingung (21.5) erfüllt sein muß. Die Berücksichtigung dieser Nebenbedingung erfolgt mit der *Methode der Lagrange-Multiplikatoren*.

Wir definieren das erweiterte Funktional

$$\boxed{L(c_1 \cdots c_N, \tilde{E}) = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle - \tilde{E} \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle} \quad (21.7)$$

$$= \sum_{ij} H_{ij} c_i c_j - \tilde{E} \sum_i c_i^2$$

Der zusätzliche Parameter  $\tilde{E}$  erlaubt es uns,

$$\boxed{\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0} \quad (21.8)$$

zu setzen für alle  $k = 1 \cdots N$ .

Es ist

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{ij} H_{ij} c_i c_j = \sum_j H_{jk} c_j + \sum_i H_{ik} c_i$$

$$= 2 \sum_j H_{jk} c_j, \quad \text{da } \mathbf{H} \text{ symmetrisch}$$

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 2 \sum_j H_{jk} c_j - 2\tilde{E} c_k = 0 \quad (21.9)$$

$$\boxed{\sum_j H_{kj} c_j = \tilde{E} c_k} \quad (21.10)$$

In Matrix-Vektor-Schreibweise:

$$\mathbf{H} = \{H_{kj}\} \quad ; \quad \mathbf{c} = \{c_k\}$$

$$\boxed{\mathbf{Hc} = \tilde{E}\mathbf{c}} \quad (21.11)$$

Eigenwertproblem der reell-symmetrischen Matrix  $\mathbf{H}$ .

Da  $\mathbf{H}$  eine  $N \times N$ -Matrix ist, liefert (21.10)  $N$  Eigenwerte  $\tilde{E}_0 \cdots \tilde{E}_{N-1}$  und zu jedem Eigenwert  $\tilde{E}_i$  einen Eigenvektor  $\mathbf{c}^{(i)}$ . Die Eigenwerte seien entsprechend  $\tilde{E}_0 \leq \tilde{E}_1 \leq \tilde{E}_{N-1}$  angeordnet. Der kleinste Eigenwert  $\tilde{E}_0$  hat die Bedeutung der

optimalen Grundzustandsenergie. Der Vektor  $\mathbf{c}^{(0)}$  liefert in eindeutiger Weise die optimalen Koeffizienten für den Ansatz (21.4). Mit

$$|\tilde{\Phi}_0\rangle = \sum_{i=1}^N \mathbf{c}_i^{(0)} |\Phi_i\rangle$$

ist also

$$\tilde{E}_0 = \langle \tilde{\Phi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_0 \rangle \geq E_0$$

Was ist die Bedeutung der restlichen Eigenwerte  $\tilde{E}_i, i = 1, \dots, N - 1$ ? Ohne Beweis sei erwähnt, daß  $\tilde{E}_1$  eine variationsmäßige Abschätzung für den ersten angeregten Zustand darstellt, d.h.

$$\begin{aligned} \tilde{E}_1 &= \langle \tilde{\Phi}_1 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_1 \rangle \geq E_1 \\ |\tilde{\Phi}_1\rangle &= \sum_{i=1}^N \mathbf{c}_i^{(1)} |\Phi_i\rangle \end{aligned}$$

Entsprechendes gilt für  $i = 2, 3, \dots, N - 1$ . Wir erhalten also mit dem linearen Variationsansatz gleichzeitig auch Näherungslösungen für die Energie und Wellenfunktionen der angeregten Zustände. Die Qualität der Näherung nimmt allerdings mit zunehmenden  $i$  ab.

Die Variationsmethode ist das wichtigste Näherungsverfahren der Quantenchemie. Anwendungen werden wir umgehend kennenlernen.



## 22 Rayleigh–Schrödinger–Störungstheorie

Grundidee der Störungstheorie für die zeitunabhängige Schrödingergleichung:  
Das Eigenwertproblem

$$\boxed{\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots} \quad (22.1)$$

ist i.a. nicht exakt lösbar. Es existiere jedoch ein ähnliches Problem

$$\boxed{\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots} \quad (22.2)$$

von dem wir Eigenwerte und Eigenfunktionen kennen. Wir schreiben dann

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}' \\ \hat{H}' &= \hat{H} - \hat{H}_0 \end{aligned} \quad (22.3)$$

Wenn die “Störung”  $\hat{H}'$  hinreichend schwach ist, werden sich die EF von  $\hat{H}$  nur wenig von denen von  $\hat{H}_0$  unterscheiden. Die Idee der Störungstheorie ist, die Zustände  $|\Psi_i\rangle$  aus den  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  zu konstruieren. Beispiel: ein Atom / Molekül in einem schwachen äußeren Feld.

Für die Herleitung der Formeln ist es zweckmäßig, (22.3) zu ersetzen durch

$$\boxed{\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'} \quad (22.4)$$

Der Parameter  $\lambda$  mit

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

erlaubt formal das Ein- und Ausschalten der Störung. Am Ende der Rechnung setzen wir  $\lambda \equiv 1$ .

Zur Vereinfachung der nachfolgenden Rechnung schreiben wir (22.2) in der vereinfachten Form

$$\hat{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Ausserdem wollen wir annehmen, dass die Eigenwerte  $E_i^{(0)}$  nicht entartet sind (für die störungstheoretische Behandlung entarteter Eigenwerte, siehe Levine, Kap. 9.5). Mit dem Ansatz (22.4) hängen die gesuchten  $E_i$  und  $|\Psi_i\rangle$  von  $\lambda$  ab. Wir entwickeln beide formal in eine Potenzreihe in  $\lambda$

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda |\Psi_i\rangle_\lambda &= E_i(\lambda) |\Psi_i\rangle_\lambda \\ E_i(\lambda) &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\Psi_i\rangle_\lambda &= |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (22.5)$$

$E_i^{(n)}$  ist der Beitrag n-ter Ordnung zur Energie  $E_i$ . Entsprechend ist  $|\Psi_i^{(n)}\rangle$  die Korrektur n-ter Ordnung zur Wellenfunktion  $|\Psi_i\rangle$ .

Einsetzen der Entwicklungen (22.5) in die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \{ |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \} \\ & = \{ E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \} \{ |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \dots \} \end{aligned} \quad (22.6)$$

Dies kann für alle  $\lambda$  nur erfüllt sein, wenn die Koeffizienten aller Potenzen von  $\lambda$  gleich sind:

$$n = 0: \hat{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad (22.7)$$

$$n = 1: \hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{H}' |i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \quad (22.8)$$

$$n = 2: \hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{H}' |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle \quad (22.9)$$

usw.

Es ist in der Störungstheorie zweckmäßig, von unserer normalen Konvention der Normierung abzuweichen. Anstatt

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$$

fordern wir, daß die gesuchte approximative Lösung  $|\Psi_i\rangle$  die Bedingung der sog. *„intermediären Normierung“*

$$\boxed{\langle i | \Psi_i \rangle = 1} \quad (22.10)$$

erfüllt. In der Tat kann nur die intermediär normierte WF in eine systematische Potenzreihe in der Störung entwickelt werden. [ (22.10) setzt voraus, daß  $|\Psi_i\rangle$  und  $|i\rangle$  nicht orthogonal sind. ]

Mit der intermediären Normierung folgt

$$\langle i | \Psi_i \rangle = 1 + \lambda \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle i | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1$$

Dies kann für alle  $\lambda$  nur gelten, wenn

$$\boxed{\langle i | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0} \quad (22.11)$$

(22.11) impliziert, daß die durch die Störung bewirkten Änderungen der WF orthogonal sind auf der ungestörten WF.

Projektion von (22.7 - 22.9) auf  $|i\rangle$  liefert mit (22.11)

$$E_i^{(0)} = \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle \quad (22.12)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \hat{H}' | i \rangle \quad (22.13)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (22.14)$$

⋮

Die Energie  $n$ -ter Ordnung ergibt sich also aus einem Matrixelement des Störoperators mit der WF  $(n-1)$ -ter Ordnung. Allgemein haben wir die Gln. (22.7 - 22.9) für die  $|\Psi_i^{(n)}\rangle$  zu lösen und anschließend die Gln. (22.12-22.14) für  $E_i^{(n+1)}$  zu benutzen.

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist bereits explizit durch (22.13) gegeben. Wir beschränken uns hier auf die Berechnung von  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  und  $E_i^{(2)}$  (dies sind die praktisch wichtigsten Formeln). Es ist im Prinzip einfach, wenn auch mühsam, die Korrekturen höherer Ordnung zu bestimmen.

Aus Gl. (22.8):

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle = (\hat{H}' - E_i^{(1)}) |i\rangle$$

Projektion auf  $|j\rangle$ , wobei  $j \neq i$  gemäß (22.11)

$$\langle j | (E_i^{(0)} - \hat{H}_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle j | (\hat{H}' - E_i^{(1)}) |i\rangle$$

Mit

$$\langle j | \hat{H}_0 = E_j^{(0)} \langle j |$$

und

$$\langle j | i \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

ist

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle j | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \langle j | \hat{H}' | i \rangle \quad (j \neq i) \\ \langle j | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \frac{\langle j | \hat{H}' | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (j \neq i) \end{aligned}$$

Wir haben damit  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  bestimmt, denn es ist

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

also

$$\boxed{|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j' \frac{\langle j | \hat{H}' | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |j\rangle} \quad (22.15)$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß  $j = i$  nicht auftritt.

Einsetzen von (22.15) in (22.14) liefert die Energiekorrektur 2. Ordnung

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle i | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_j' \langle i | \hat{H}' | j \rangle \frac{\langle j | \hat{H}' | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \\ \boxed{E_i^{(2)} &= \sum_j' \frac{|\langle i | \hat{H}' | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}} \end{aligned} \quad (22.16)$$

Zusammenfassung:

Die Wellenfunktion ist bis zu 1. Ordnung in der Störung gegeben durch

$$|\Psi_i\rangle = |i\rangle + \sum'_j \frac{\langle j|\hat{H}'|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |j\rangle + \dots \quad (22.17)$$

Die Energie ist bis zu 2. Ordnung in der Störung gegeben durch

$$E_i = E_i^{(0)} + \langle i|\hat{H}'|i\rangle + \sum'_j \frac{|\langle i|\hat{H}'|j\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} + \dots \quad (22.18)$$

Man sieht, daß man nur Matrixelemente des Störoperators mit ungestörten Wellenfunktionen benötigt, um die gestörten Energie und WF zu berechnen. Wir werden auf die Formeln (22.17, 22.18) später zurückgreifen.

# Kapitel VIII

## Elektronenspin und Pauliprinzip

### Inhaltsangabe

---

23	Der Elektronspin . . . . .	101
24	Permutations-Symmetrie und Pauli-Prinzip . . . . .	104
25	Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik . . .	107

---

## 23 Der Elektronspin

Wie Uhlenbeck und Goudsmit (1925) entdeckten, besitzt das Elektron (wie auch Proton und Neutron) einen *intrinsischen Drehimpuls*.

Im Gegensatz zum Drehimpuls der Bahnbewegung des Elektrons im H-Atom, der durch ganzzahlige Quantenzahlen  $(l, m_l)$  beschrieben wird, wird der Spin des Elektrons durch halbzahlige Quantenzahlen  $(s, m_s)$  beschrieben. Im Gegensatz zum Bahndrehimpuls hat der Spin kein klassisches Analogon.

In der (relativistischen) Dirac-Theorie des Elektrons ergibt sich der Spinfreiheitsgrad automatisch. In der nichtrelativistischen Quantenmechanik muß der Spin des Elektrons als ein zusätzliches Postulat eingeführt werden.

Es sei daran erinnert, daß der Bahndrehimpuls des Elektrons im H-Atom durch einen Operator  $\vec{l}$  mit den drei Komponenten  $l_x, l_y, l_z$  beschrieben wird

$$\vec{l} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix} \quad (23.1)$$

Diese Operatoren haben die grundlegenden Vertauschungsrelationen

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x = i\hbar \hat{l}_z \quad (\text{zyklisch}) \quad (23.2)$$

Eine wichtige Rolle spielt das Quadrat des Drehimpulsoperators, definiert als

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (23.3)$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (23.2) kann man zeigen, daß  $\hat{l}^2$  mit allen drei Komponenten kommutiert

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0 \quad (23.4)$$

Daraus folgt, daß  $\hat{l}^2$  und eine der Komponenten (konventionell  $\hat{l}_z$ ) gleichzeitig im Sinne der Quantenmechanik genau gemessen werden können, d.h. die Eigenwerte von  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$  sind gute Quantenzahlen.

Eigenwerte von  $\hat{l}^2$ :  $l(l+1)\hbar^2$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$

Eigenwerte von  $\hat{l}_z$ :  $m_l \hbar$ ,  $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

Der Spin des Elektrons wird durch einen quantenmechanischen Operator  $\vec{s}$  beschrieben, der alle formalen Eigenschaften eines Drehimpulses hat.  $\vec{s}$  hat drei Komponenten

$$\vec{s} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix} \quad (23.5)$$

und es gilt

$$\boxed{[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad (\text{zyklisch})} \quad (23.6)$$

Aus (23.6) folgt, daß

$$\boxed{\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2} \quad (23.7)$$

und  $\hat{s}_z$  gleichzeitig meßbar sind.

Eigenwerte von  $\hat{s}^2$ :  $s(s+1)\hbar^2$

Eigenwerte von  $\hat{s}_z$ :  $m_s\hbar$ ,  $m_s = -s, -s+1, \dots, 0, \dots, s-1, s$

Im Gegensatz zum Bahndrehimpuls ist der Spin eine intrinsische Eigenschaft des Elektrons und  $s$  hat einen festen Wert:

$$s = \frac{1}{2}$$

$$\boxed{\text{Das Elektron hat Spin } \frac{1}{2}}$$

Der EW von  $\hat{s}^2$  ist

$$\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$$

Der Betrag des Spin-Drehimpulses ist also

$$|\vec{s}| = \sqrt{s^2} = \frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar \quad (23.8)$$

Die Orientierungsquantenzahl  $m_s$  kann die Werte

$$\boxed{m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_s = -\frac{1}{2}}$$

annehmen.

Der Spin wird quantenmechanisch beschrieben durch Spineigenfunktionen mit den Quantenzahlen  $s$  und  $m_s$ . Da  $s = \frac{1}{2}$  und  $m_s = \pm\frac{1}{2}$  ist, gibt es nur zwei Spineigenfunktionen für ein Elektron. Die Spineigenzustände werden mit  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  bezeichnet:

$$\begin{aligned} \boxed{\hat{s}^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle \quad , \quad \hat{s}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle} \\ \boxed{\hat{s}^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle \quad , \quad \hat{s}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle} \end{aligned} \quad (23.9)$$

$|\alpha\rangle$  hat die Orientierungsquantenzahl  $m_s = +\frac{1}{2}$

$|\beta\rangle$  hat die Orientierungsquantenzahl  $m_s = -\frac{1}{2}$

(Projektion von  $\vec{s}$  auf die  $z$ -Achse).

Man spricht auch kurz von "Spin rauf" ( $\alpha$ ) und "Spin runter" ( $\beta$ ).

Eine (fiktive) anschauliche Interpretation des Spins und seiner Einstellungsmöglichkeiten ist in Abb. VIII.1 gezeigt.

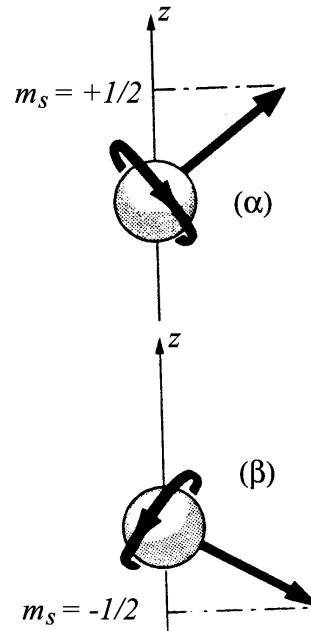


Abb. VIII.1: Visualisierung des Elektronenspins mit den Einstellungsmöglichkeiten “up” ( $\alpha$ ) und “down” ( $\beta$ )

Die Spineigenfunktionen bilden, als Eigenfunktionen der hermiteschen Operatoren  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}_z$  ein orthonormiertes System, d.h.

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0\end{aligned}$$

Der Hilbertraum für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist zweidimensional (allgemein:  $2s + 1$ -dimensional)

Da der Spin kein klassisches Analogon besitzt (wie z.B. der Bahndrehimpuls) ist es nicht möglich, sich die Zustandsfunktionen anschaulich vorzustellen.

Im Wasserstoffatom hat die Existenz des Spinfreiheitsgrades nur eine geringe Bedeutung. In nichtrelativistischer Näherung wechselwirkt der Spin des Elektrons nicht mit anderen Freiheitsgraden. Der Spin führt in dieser Näherung nur zu einer Verdoppelung der Entartung aller Energieniveaus.

Die führende relativistische Korrektur ist eine Wechselwirkung des Spins mit dem Bahndrehimpuls (Spin–Bahn–WW). Diese WW ist verantwortlich für die sog. Feinstruktur der Atomspektren. Wir wollen die Spin–Bahn–WW und andere relativistische Effekte in dieser Vorlesung nicht betrachten.

Aufgrund des Spins besitzt das Elektron auch ein magnetisches Moment. Dies führt zu Linienaufspaltungen in einem externen Magnetfeld (Zeeman–Effekt).

Im Gegensatz zu den Einelektronensystemen hat die Existenz des Spin weitreichende Konsequenzen für Mehrelektronensysteme.



## 24 Permutations-Symmetrie und Pauli-Prinzip

In der Quantenchemie interessieren wir uns grundsätzlich für die Wellenfunktionen von Mehrelektronensystemen, d.h. mehreren identischen Teilchen.

In der Quantenmechanik hat die Identität der Teilchen wichtige Konsequenzen. Aufgrund der Unschärferelation können wir die Wege einzelner Teilchen grundsätzlich nicht verfolgen, d.h. es gibt keine Möglichkeit, Teilchen mit identischen intrinsischen Eigenschaften zu unterscheiden (im Gegensatz zur klassischen Mechanik). Diese Tatsache führt zu grundsätzlichen Symmetriebedingungen für Mehrteilchen-Wellenfunktionen in der QM.

Sei  $\Psi$  eine  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion, d.h.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)$$

Wir definieren den *Permutationsoperator*, der die Koordinaten der Teilchen 1 und 2 vertauscht:

$$\hat{P}_{12}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \quad (24.1)$$

Offensichtlich ist

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)$$

d.h.  $\hat{P}_{12}^2$  ist der Identitätsoperator  $\hat{1}$ .

Was sind die Eigenwerte von  $\hat{P}_{12}$ ?

Sei  $\Psi$  eine EF von  $\hat{P}_{12}$ :

$$\hat{P}_{12}\Psi = p\Psi \quad (24.2)$$

Dann ist

$$\hat{P}_{12}^2\Psi = p^2\Psi \quad (24.3)$$

Wegen  $\hat{P}_{12}^2 = 1$  ist also

$$p^2 = 1$$

und damit

$$p = \pm 1$$

Der Permutationsoperator hat die Eigenwerte  $\pm 1$ . Also

$$\hat{P}_{12}\Psi = \pm\Psi \quad (24.4)$$

Da  $\hat{P}_{12}$  mit  $H$  kommutiert,

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = 0 \quad (24.5)$$

kann jede EF von  $\hat{H}$  auch als EF von  $\hat{P}_{12}$  gewählt werden. Wir haben damit das grundlegende Konzept der *Permutationssymmetrie*:

Eine quantenmechanische WF muß bei Vertauschung identischer Teilchen entweder in sich übergehen oder ihr Vorzeichen wechseln.

Man spricht von symmetrischen bzw. antisymmetrischen WF bezüglich Permutation.

Ob die WF symmetrisch oder antisymmetrisch sein soll, können wir aus der obigen Herleitung nicht entscheiden. Hier benötigen wir ein weiteres grundlegendes Postulat der Quantenmechanik, das sog. *Pauli-Prinzip*. Das Pauli-Prinzip formuliert einen tieferen Zusammenhang zwischen dem Spin und der Permutationssymmetrie:

Pauli-Prinzip:

1. Identische Teilchen mit ganzzahligem Spin müssen durch Wellenfunktionen beschrieben werden, die symmetrisch sind bezüglich der Vertauschung der Raum- und Spinvariablen irgend zweier Teilchen  $i, j$ :

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \Psi$$

2. Identische Teilchen mit halbzahligem Spin müssen durch Wellenfunktionen beschrieben werden, die antisymmetrisch sind bezüglich der Vertauschung der Raum- und Spinvariablen irgend zweier Teilchen  $i, j$ :

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi$$

Teilchen der ersten Art (ganzzahliger Spin) heißen *Bosonen*.

Teilchen der zweiten Art (halbzahliger Spin) heißen *Fermionen*.

Speziell für Elektronen lautet das Pauli-Prinzip:

Die Gesamt-WF (inklusive Spin) eines Mehrelektronensystems muß antisymmetrisch sein bezüglich der Vertauschung irgend zweier Elektronen.

Die Permutations-Symmetrie hat wichtige Konsequenzen für die Struktur der Wellenfunktion. Betrachten wir als Beispiel die WF für den Fall, daß sich zwei Elektronen in demselben Spin Zustand ( $|\alpha\rangle$ ) am selben Ort befinden, d.h.

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_2, \quad \text{Spinfunktion ist } |\alpha\rangle$$

Dann ist wegen der Antisymmetrie

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots) \quad \text{da die Spinfunktionen gleich sind}$$

also

$$2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots) = 0$$

$$\boxed{\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots) = 0} \quad (24.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin am selben Ort zu finden ist also identisch Null. Die Permutationssymmetrie der WF zwingt Elektronen mit

gleichen Spin, Abstand zu halten (dies gilt nicht für Elektronen mit verschiedenem Spin). Man spricht auch von *Pauli-Abstoßung* bzw. von einem *Fermi-Loch* in der Elektronendichte. Dieser Effekt resultiert nicht aus einer physikalischen WW der Elektronen, sondern aus der Symmetrieeigenschaft der Gesamt-WF.

## 25 Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik

Ein grundlegendes Problem der Quantenmechanik ist die Beschreibung des Drehimpulses eines Mehrteilchensystems.

Bereits im H-Atom (ein Elektron) haben wir einen Bahndrehimpuls und einen Spin, also zwei Drehimpulse. Wie ergibt sich der Gesamtdrehimpuls?

Im He-Atom haben wir bereits 2 Bahndrehimpulse und 2 Spins, also 4 Drehimpulse.

In einem isolierten Atom ist der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  immer eine Erhaltungsgröße, d.h.

$$\boxed{[\hat{J}, \hat{H}] = 0} \quad (25.1)$$

$\vec{J}$  setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls aller Elektronen, dem Spin aller Elektronen und evtl. dem Kernspin. Grundsätzlich ist nur  $\vec{J}$  erhalten, nicht die einzelnen Komponenten.

In Molekülen haben Elektronen keinen definierten Bahndrehimpuls (das Potential ist nicht sphärisch symmetrisch). Die Elektronen haben aber einen Spin, und es stellt sich die Frage nach dem *Gesamtspin*  $\vec{S}$  des Systems. In nichtrelativistischer Näherung ist

$$\boxed{[\hat{S}, \hat{H}] = 0} \quad (25.2)$$

d.h. die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  können nach der Quantenzahl des Gesamtspins klassifiziert werden.

Für eine allgemeine Diskussion des grundlegenden Problems betrachten wir ein System mit zwei Drehimpulsen

$$\hat{j}_1, \hat{j}_2$$

(2 Bahndrehimpulse, Bahndrehimpuls und Spin, oder 2 Spins).

Da Drehimpulsoperatoren verschiedener Teilchen sowie Spin- mit Bahndrehimpulsen kommutieren, ist

$$[\hat{j}_1, \hat{j}_2] = 0.$$

Damit sind die Quantenzahlen  $j_1, m_1$  und  $j_2, m_2$  auch gute Quantenzahlen des Gesamtsystems.

Der Gesamtzustand kann also durch die Quantenzahlen

$$\boxed{j_1, m_1; j_2, m_2}$$

klassifiziert werden. Allerdings ist  $[\hat{H}, \hat{j}_1]$  und  $[\hat{H}, \hat{j}_2]$  i.a.  $\neq 0$ .

Wir kennen damit von jedem einzelnen Drehimpuls den Betrag und die Projektion auf die  $z$ -Achse.

*Frage:* Können wir auch den Wert des Gesamtdrehimpulses und die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die  $z$ -Achse angeben?

Eine offensichtliche Definition für den Operator des Gesamtdrehimpulses ist

$$\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad (25.3)$$

Zunächst müssen wir verifizieren, daß  $\hat{j}$  wieder ein Drehimpulsoperator ist. Wir bilden

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}] \\ &= [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] \\ &= i\hbar (\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}) = i\hbar \hat{j}_z \end{aligned}$$

Die Komponenten von  $\hat{j}$  genügen also den Kommutatorrelationen für Drehimpulse. (25.3) stellt also einen Drehimpulsoperator dar.

Alleine aus den Kommutatorrelationen folgt:

$\hat{j}^2$  hat die Eigenwerte  $\hbar^2 j(j+1)$

$\hat{j}_z$  hat die Eigenwerte  $\hbar m$ ,  $m = -j, \dots, j$

$j$  kann ganzzahlig oder halbzahlig sein (halbzahlige Eigenwerte kommen von Spins). Entsprechend ist  $m_j$  ganzzahlig oder halbzahlig.

*Frage:* Können wir die Quantenzahlen  $j, m$  gleichzeitig mit  $j_1, m_1$  und  $j_2, m_2$  spezifizieren?

Dies ist möglich, wenn die entsprechenden Operatoren kommutieren. Eine elementare, aber längliche Rechnung zeigt

$$\boxed{[\hat{j}^2, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}^2, \hat{j}_2^2] = 0} \quad (25.4)$$

d.h. es ist möglich, die Eigenwerte  $j_1, j_2, j$  simultan zu spezifizieren.

Wie steht es mit  $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$ ?

Es ist  $[\hat{j}_z, \hat{j}^2] = 0$  wir für alle Drehimpulsoperatoren, und

$$\begin{aligned} [\hat{j}_z, \hat{j}_1^2] &= [\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}_{1z}, \hat{j}_1^2] = 0 \\ [\hat{j}_z, \hat{j}_2^2] &= [\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}, \hat{j}_2^2] = [\hat{j}_{2z}, \hat{j}_2^2] = 0 \end{aligned}$$

Also bilden

$$\boxed{\hat{j}^2, \hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_z} \quad (25.5)$$

einem kommutierenden Satz von Operatoren. Der entsprechende Satz von Quantenzahlen ist

$$\boxed{(j, j_1, j_2, m)} \quad (25.6)$$

Können wir auch  $m_1, m_2$  noch spezifizieren?

Eine elementare Rechnung liefert wieder

$$\begin{aligned} [\hat{j}_{1z}, \hat{j}^2] &= 2i\hbar \{ \hat{j}_{1y}\hat{j}_{2x} - \hat{j}_{1x}\hat{j}_{2y} \} \neq 0 \\ &\text{(entsprechend für } [\hat{j}_{2z}, \hat{j}^2]) \end{aligned}$$

Die Operatoren  $\hat{j}_{1z}, \hat{j}_{2z}$  kommutieren also nicht mit  $\hat{j}^2$ . Eigenfunktionen der Operatoren (25.5) können also nicht simultan Eigenfunktionen von  $\hat{j}_{1z}$  und  $\hat{j}_{2z}$  sein.

Wir haben also alternativ folgende Quantenzahlen:

$$\begin{aligned} (A) \quad &(j_1 m_1; j_2 m_2) \quad (j \text{ unbestimmt}) \\ (B) \quad &(j_1, j_2, j m) \quad (m_1, m_2 \text{ unbestimmt}) \end{aligned}$$

Nur im Zustand (B) kennen wir den Wert  $j$  des Gesamtdrehimpulses. Dafür ist die Projektion  $m_1, m_2$  der einzelnen Drehimpulse unbekannt.

Man nennt die Umrechnung von Zuständen mit den Quantenzahlen (A) auf Zustände mit den Quantenzahlen (B) *Drehimpulskopplung*. Die Bedeutung liegt in der ausgezeichneten Rolle des Gesamtdrehimpulses als Erhaltungsgröße. Wir haben noch keine Wechselwirkung der Drehimpulse betrachtet!

*Frage:* Was sind die möglichen Werte von  $j$  und  $m$  für gegebene Werte  $j_1 m_1; j_2 m_2$ ?

Die Antwort ist einfach für  $m$ , da der Operator  $\hat{j}_z$  mit  $\hat{j}_{1z}$  und  $\hat{j}_{2z}$  kommutiert. Die Eigenfunktionen von  $\hat{j}_{1z}$  und  $\hat{j}_{2z}$  sind also auch Eigenfunktionen von  $\hat{j}_z$ , und es folgt

$$\boxed{m = m_1 + m_2} \quad (25.7)$$

$m$  ist also festgelegt durch  $m_1$  und  $m_2$ .

Etwas schwieriger ist die Bedingung für die zulässigen Werte von  $j$  herzuleiten. Wir geben hier nur das wichtige Resultat, die sog. *Dreiecksbedingung*

$$\boxed{j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|} \quad (25.8)$$

Daraus folgt insbesondere

$j$  ganzzahlig, wenn  $j_1, j_2$  ganzzahlig

$j$  halbzahlig, wenn  $j_1$  ganzzahlig,  $j_2$  halbzahlig

$j$  ganzzahlig, wenn  $j_1, j_2$  halbzahlig

z.B. ist für Bahndrehimpuls und Spin eines p-Elektrons:  $j_1 = 1, j_2 = \frac{1}{2}$

$$j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Allgemein gilt für Bahndrehimpuls  $l$  und Spin  $\frac{1}{2}$  eines Elektrons:

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$$

$$m = m_l \pm \frac{1}{2}$$

Als einfachstes und besonders wichtiges Beispiel betrachten wir die *Kopplung der Spins zweier Elektronen*, z.B. im He-Atom. Für ein Elektron haben wir bereits eingeführt

$$\left| s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\alpha\rangle$$

$$\left| s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\beta\rangle$$

Für 2 Elektronen haben wir also 4 mögliche Spin-Zustände

$\left  \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	=	$ \alpha_1\rangle  \alpha_2\rangle$	$\uparrow\uparrow$	(25.9)
$\left  \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	=	$ \alpha_1\rangle  \beta_2\rangle$	$\uparrow\downarrow$	
$\left  \frac{1}{2} -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	=	$ \beta_1\rangle  \alpha_2\rangle$	$\downarrow\uparrow$	
$\left  \frac{1}{2} -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	=	$ \beta_1\rangle  \beta_2\rangle$	$\downarrow\downarrow$	

Der Gesamtspin

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$$

hat in diesen Zuständen keinen definierten Wert, d.h. diese Zustände sind nicht Eigenzustände von  $\hat{S}^2$ .

Nach (25.8) sind die möglichen Werte der Gesamtspinquantenzahl  $S$ :

$$S = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \end{cases}$$

$$S = 0, 1$$

Die möglichen Eigenwerte  $M_s$  von  $S_z$  sind damit

$$M_s = 0, \pm 1$$

Die gekoppelten Zustände, d.h. Eigenzustände zu

$$s_1^2, s_2^2, S^2, S_z$$

sind also

$$|s_1, s_2; SM_s\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle \end{cases} \quad (25.10)$$

Diese 4 Zustände müssen sich als Linearkombinationen der 4 Zustände (25.9) darstellen lassen.

Der erste Zustand (25.10) hat  $S = 0$  und entspricht antiparallelen Spins: die beiden Spin-Vektoren "addieren" sich zu null. Die anderen 3 Zustände haben  $S = 1$  und entsprechen verschiedenen Orientierungen des Spin-Vektors mit  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{1(1+1)} = \hbar\sqrt{2}$ . Wenn spinabhängige Wechselwirkungen unwichtig sind (was meist der Fall ist), dann sind die 3 Zustände mit  $M_s = 0, \pm 1$  entartet. Man nennt dies ein *Spin-Triplett*. Entsprechend bildet der Zustand mit  $S = 0$  ein *Spin-Singlett*.

Die Entwicklung der Zustände (25.10) nach den Zuständen (25.9) wollen wir hier nicht explizit durchführen. Dies ist ein allgemeines Problem der Quantenmechanik von Drehimpulsen. Die Entwicklungskoeffizienten heißen Vektor-Kopplungskoeffizienten oder *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Sie sind für allgemeines  $(j_1 m_1, j_2 m_2; jm)$  bekannt. In dem vorliegenden Spezialfall ergibt sich

$$\begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle |\beta_2\rangle - |\alpha_2\rangle |\beta_1\rangle) \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle |\beta_2\rangle + |\alpha_2\rangle |\beta_1\rangle) \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle = |\alpha_1\rangle |\alpha_2\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle = |\beta_1\rangle |\beta_2\rangle \end{cases} \quad (25.11)$$

Diese Gesamtspin-Funktionen für 2 Elektronen werden uns bei der Behandlung des He-Atoms und des  $H_2$ -Moleküls wieder begegnen.

Darüber hinaus ist das "Elektronen-Paar" von entscheidender Bedeutung in Molekülen (Elektronenpaar-Bindung).



# Kapitel IX

## Das He–Atom

### Inhaltsangabe

---

26	Der Grundzustand des He-Atom . . . . .	114
27	Angeregte Zustände des He–Atoms . . . . .	119

---

In diesem Kapitel wollen wir das He-Atom als das einfachst mögliche Mehrelektronensystem genauer betrachten. Die grundlegende Bedeutung von Elektronspin und Pauli-Prinzip wird an diesem einfachen Beispiel bereits deutlich.

Vorbemerkung: Atomare Einheiten:

Es ist in der Quantenchemie durchweg üblich, sog. *atomare Einheiten* zu verwenden, was die Formeln stark vereinfacht.

Das Wasserstoff-Problem definiert eine grundlegende atomare Energie (Rydberg-Konstante) und eine fundamentale Länge (Bohr'scher Radius). Wir definieren als

*Längeneinheit:* 1 Bohr =  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\text{\AA} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

$a_0$  entspricht größenordnungsmäßig dem Elektron-Kern-Abstand im 1s-Grundzustand des H-Atoms. Als Energieeinheit definieren wir

*Energieeinheit:* 1 Hartree =  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 2R_\infty = 27.21 \text{ eV}$ .

$R_\infty$ : Rydberg-Konstante für unendliche Kernmasse.

1 Hartree ist der Betrag der potentiellen Energie des Elektrons im 1s-Grundzustand des H-Atoms. Die Bindungsenergie ( $1R_\infty$ ) ist nur halb so groß wegen der kinetischen Energie des Elektrons (Virialsatz).

Man verwendet generell die Abkürzung

a.u. (atomic units)

für atomare Einheiten (Energie, Länge, etc.). Wenn atomare Einheiten benutzt werden, treten die Naturkonstanten

$$\hbar, e, m_e, 4\pi\epsilon_0$$

nicht mehr explizit auf. Drehimpuls-Eigenwerte sind durch Vielfache von  $\hbar$  gegeben, d.h. Drehimpulse sind in atomaren Einheiten dimensionslose Zahlen.

Der Hamiltonoperator des Einelektronen-Atoms hat in atomaren Einheiten die einfache Gestalt

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r}$$

mit

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

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$$

## 26 Der Grundzustand des He-Atom

Der Hamiltonoperator für 2 Elektronen im Feld eines fixierten Kerns der Ladung  $Z$  lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left( \vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2 \right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (26.1)$$

$r_1 = |\vec{r}_1|$  : Abstand des Elektrons 1 von Kern

$r_2 = |\vec{r}_2|$  : Abstand des Elektrons 2 vom Kern

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  : Abstand zwischen den Elektronen.

Man beachte, daß die Spinvariablen im Hamiltonoperator nicht auftauchen:  $\hat{H}$  ist *spinunabhängig*.

Die Aufgabe ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für 2 Elektronen

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (26.2)$$

$\hat{H}$  hat unendliche viele Eigenwerte (Zustände des He-Atoms). Wir interessieren uns zunächst für den niedrigsten Eigenwert  $E_0$  und die zugehörige Funktion  $\Psi_0$ . Den Elektronenspin wollen wir im Augenblick ignorieren (wir kommen darauf zurück).

Die Schwierigkeit bei der Lösung der Gleichung (26.2) liegt in der Elektronenabstoßung  $\frac{1}{r_{12}}$ . In einer ersten groben Näherung denken wir uns diesen Term vernachlässigt. Wir betrachten

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) \quad (26.3)$$

mit

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \quad (26.4)$$

Generell gilt für mehrdimensionale Schrödingergleichungen:

Wenn der Hamiltonoperator eine Summe  $\hat{H}(1) + \hat{H}(2)$  ist, dann ist die Lösungsfunktion ein Produkt  $\psi(1)\psi(2)$ .

Wir sehen dies durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} [\hat{H}(1) + \hat{H}(2)] \psi(1)\psi(2) &= [\hat{H}(1)\psi(1)] \psi(2) + \psi(1) [\hat{H}(2)\psi(2)] \\ &= E_1\psi(1)\psi(2) + E_2\psi(1)\psi(2) \\ &= (E_1 + E_2) \psi(1)\psi(2) \end{aligned}$$

Die Lösung ist also das Produkt  $\psi(1)\psi(2)$ , wobei gilt

$$\hat{H}(1)\psi(1) = E_1\psi(1)$$

$$\hat{H}(2)\psi(2) = E_2\psi(2)$$

Der Energieeigenwert ist die Summe der einzelnen Eigenwerte.

Dieser Beweis gilt offensichtlich für beliebig viele Variablen.

Wir haben also

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (26.5)$$

$$\Psi^{(0)} = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \quad (26.6)$$

$$\hat{h}\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (26.7)$$

$$E^{(0)} = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (26.8)$$

wobei wir  $\psi(\vec{r})$  und  $\epsilon$  als Lösungen des 1-Elektronenproblems kennen. Die Energieniveaus von  $\hat{H}_0$  sind also (in atomarem Einheiten)

$$E^{(0)}(n_1, n_2) = -\frac{1}{2} Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (26.9)$$

Der niedrigste Wert von  $E^{(0)}$ , d.h. der Grundzustand des He-Atoms, ergibt sich für  $n_1 = n_2 = 1$ :

$$E_0^{(0)} = -Z^2 = -4 \text{ Hartree für } Z = 2$$

Die Grundzustandsenergie läßt sich nicht direkt messen. Eine einfach meßbare Größe ist die Ionisierungsenergie (z.B. durch Photoeffekt)

$$I = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}$$

Die Energie  $E_{\text{He}^+}$  ist offensichtlich

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{1}{2} Z^2 = -2 \text{ Hartree für } Z = 2$$

Damit ist die Ionisierungsenergie in unserer groben Näherung

$$I^{(0)} = E_{\text{He}^+} - E_0^{(0)} = 2 \text{ Hartree} = 54.4 \text{ eV}$$

Der experimentelle Wert ist  $I_{exp} = 0.904 \text{ Hartree} = 24.6 \text{ eV}$ . Der Fehler ist also über 100%. Die WW

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}}$$

ist also *keine* kleine Störung des Systems. Die wirkliche Ionisierungsenergie  $I_{exp}$  ist viel kleiner als  $I_0$  wegen der Coulomb-Abstossung der Elektronen.

Unsere Aufgabe ist es nun, den Effekt von  $\hat{V}$  zumindest näherungsweise zu berücksichtigen. Wir wollen dazu beide in Kap. VII diskutierten Näherungsverfahren heranziehen, die Störungstheorie und die Variationsmethode.

Wir beginnen mit der *Störungstheorie*. In erster Ordnung der Rayleigh–Schrödinger–Störungstheorie ist ein verbesserter Wert für die Grundzustandsenergie:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \frac{1}{r_{12}} \quad (26.10)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (26.11)$$

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= E_0^{(0)} + \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= E_0^{(0)} + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (26.12)$$

$d\vec{r}$  steht für  $dx dy dz$ , d.h. Integration über alle drei Raumrichtungen. (6–dimensionales Integral). Mit  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$  ist

$$E_{\text{He}}^{(1)} = E_0 + J \quad (26.13)$$

$$J = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi(\vec{r}_2)|^2 \quad (26.14)$$

$J$  ist das sog. “Coulomb–Integral”. Es beschreibt die elektrostatische WW zweier Elektron–Ladungswolken.

Für  $\psi = \psi_{1s}$  des H–Atoms ergibt sich

$$\boxed{J = \frac{5}{8} Z \text{ Hartree}}$$

Damit ( $Z = 2$ ):

$$E_{\text{He}}^{(1)} = -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4} \text{ Hartree}$$

Ionisierungsenergie in dieser Näherung:

$$I^{(1)} = -2 + \frac{11}{4} = \frac{3}{4} \text{ Hartree}$$

$$\boxed{I^{(1)} = 20.4} \text{ eV (im Vergleich zu } I_{\text{exp}} = 24.6 \text{ eV)}$$

Der Fehler in  $I^{(1)}$  ist nur mehr 17%. Die Störungstheorie 1. Ordnung ist nicht genau, da  $V = \frac{1}{r_{12}}$  keine schwache Störung darstellt. Im Prinzip können genauere Werte für  $I$  in höherer Ordnung der Störungstheorie gewonnen werden. Dies ist aber kein praktisch relevanter Weg.

Als alternativen Näherungsansatz führen wir eine *Variationsrechnung* durch. Als Ansatz für die Testfunktion wählen wir *eine Produktfunktion* wie im Falle von nichtwechselwirkenden Elektronen

$$\boxed{\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)} \quad (26.15)$$

Wenn wir

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = A e^{-Zr}}$$

setzen ( $A =$  Normierungsfaktor), beschreibt (26.15) zwei nichtwechselwirkende Elektronen im  $1s$ -Orbital. Wir lassen nun als Variationsparameter einen variablen Exponenten zu (entspricht effektiver Kernladung  $Z'$ ):

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = A' e^{-Z'r}} \quad (26.16)$$

$\psi(\vec{r})$  sei normiert und  $Z'$  soll so bestimmt werden, daß  $E_0(Z')$  minimal wird.

Motivation für diesen Ansatz: Die Elektronen schirmen sich gegenseitig ab, d.h. jedes Elektron "sieht" ein  $Z' < 2$ .

Mit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad , \quad \hat{V} = \frac{1}{r_{12}} \quad , \quad \Psi_T = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

( $d\tau$  steht für Integration über alle Variablen, hier  $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ )

$$\begin{aligned} \int d\tau \Psi_T^* \hat{H}_0 \Psi_T &= \int d\tau \Psi_T^* [\hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2)] \Psi_T \\ &= 2 \int d\vec{r}_1 \psi^*(\vec{r}_1) \hat{h}_0(1) \psi(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Auswertung des Integrals liefert

$$\int d\tau \Psi_T^* \hat{H}_0 \Psi_T = (Z')^2 - 2ZZ' \quad (26.17)$$

(liefert gerade  $-Z^2$  für  $Z' = Z$ , s. oben).

Da  $\hat{V}$  die Kernladung  $Z$  nicht enthält, ist

$$\boxed{\int d\tau \Psi_T^* \hat{V} \Psi_T = \frac{5}{8} Z'} \quad (26.18)$$

(s. oben , Coulomb-Integral).

Also

$$\boxed{E_0(Z') = (Z')^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8} Z'} \quad (26.19)$$

Extremum:

$$\begin{aligned} \frac{dE_0}{dZ'} &= 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \\ \boxed{Z' &= Z - \frac{5}{16}} \end{aligned} \quad (26.20)$$

Für He ist also  $Z' = \frac{27}{16}$ .

In (26.19) eingesetzt ergibt sich für  $Z = 2$

$$E_{\text{He}} = - \left( \frac{27}{16} \right)^2 \text{Hartree} = -77.5 \text{ eV}$$

Die resultierende Ionisierungsenergie ist

$$\boxed{I = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}} = 23.1 \text{ eV}}$$

Der Fehler ist jetzt nur mehr 6%.

Wir haben damit nicht nur eine verbesserte Berechnung der Energie durchgeführt, sondern auch ein qualitatives Verständnis erreicht: Die Elektronen bewegen sich in dem Potential einer effektiven Kernladung  $Z' = 2 - \frac{5}{16}$ . Dieses Konzept ist von allgemeiner Bedeutung für das Verständnis von Atomen und Molekülen. *Eine Test-WF mit der Struktur nichtwechselwirkender Elektronen macht Sinn!*

Die Variationsrechnung liefert auch ein quantitativ besseres Resultat als die Störungstheorie.

Den Elektronenspin haben wir bisher nicht berücksichtigt. Wir werden die Bedeutung der Spinvariablen bei der Diskussion der angeregten Zustände des He-Atoms kennenlernen.

## 27 Angeregte Zustände des He-Atoms

In erster Näherung erhalten wir angeregte Zustände des He-Atoms, wenn wir mindestens eines der Elektronen in ein H-Atom-Orbital mit  $n \neq 1$  setzen, z.B.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{200}(\vec{r}_2)$$

Dies ist eine sog. 1s, 2s - Konfiguration.  $\Psi$  wäre Eigenfunktion von  $\hat{H}$ , wenn  $\hat{V} = 0$  wäre.

Für das Verständnis der angeregten Zustände des He-Atoms sowie der Struktur aller komplexeren Atome ist die Berücksichtigung des Elektronen-Spins entscheidend. Ein Elektron mit Spin in einem H-Atom-Orbital beschreiben wir durch

$$\psi_{nlm,\sigma} \equiv \psi_{nlm}(\vec{r}) |\sigma\rangle, \quad \sigma = \alpha, \beta$$

$\alpha$  bedeutet "spin up", d.h.  $m_s = +\frac{1}{2}$

$\beta$  bedeutet "spin down", d.h.  $m_s = -\frac{1}{2}$

$\psi_{nlm,\sigma}$  ist ein sog. *Spin-Orbital*;  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  nennen wir auch *Raum-Orbital*.

Ein allgemeine Konfiguration für das He-Atom ist also

$$\boxed{\Psi(1, 2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1) |\sigma(1)\rangle \psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) |\sigma'(2)\rangle} \quad (27.1)$$

Betrachtung der *Permutations-Symmetrie*:

Bei 2 Elektronen gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Spins:

$$\boxed{\Psi(1, 2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1) \psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) \begin{cases} |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle & \uparrow\uparrow \\ |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle & \uparrow\downarrow \\ |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle & \downarrow\uparrow \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle & \downarrow\downarrow \end{cases}} \quad (27.2)$$

Bei Vertauschung  $1 \leftrightarrow 2$  ist  $\alpha(1)\alpha(2)$  und  $\beta(1)\beta(2)$  symmetrisch, die gemischten Produkte aber nicht. Wir bilden daher

$$\boxed{\begin{aligned} |\chi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + |\alpha(2)\rangle |\beta(1)\rangle] \\ |\chi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle |\beta(1)\rangle] \end{aligned}} \quad (27.3)$$

Offensichtlich ist  $|\chi_+\rangle$  symmetrisch und  $|\chi_-\rangle$  antisymmetrisch bezüglich  $1 \leftrightarrow 2$ . Also

$$\boxed{\Psi(1, 2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1) \psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) \begin{cases} |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \\ |\chi_-\rangle \end{cases}} \quad (27.4)$$



Schließlich betrachten wir noch den Raum-Anteil der WF  $\Psi(1, 2)$ . Sei  $a = (nlm), a' = (n'l'm')$ . Die Produkte

$$\begin{aligned} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_{a'}(\vec{r}_2) \\ \psi_a(\vec{r}_2) \psi_{a'}(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

haben identische Energie und sind für uns nicht unterscheidbar. Sie haben für  $a \neq a'$  keine definierte Symmetrie bezüglich  $1 \leftrightarrow 2$ . Wir definieren daher für  $a \neq a'$ :

$$\boxed{\Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1) \psi_{a'}(\vec{r}_2) \pm \psi_a(\vec{r}_2) \psi_{a'}(\vec{r}_1)]} \quad (27.5)$$

Offensichtlich ist  $\Psi_+$  symmetrisch,  $\Psi_-$  antisymmetrisch.

Die gesamte Vielfalt von Wellenfunktionen zweier Elektronen mit  $a \neq a'$  ist also

$$\Psi(1, 2) = \left\{ \begin{array}{l} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \\ |\chi_-\rangle \end{array} \right\}$$

Nach dem Pauli-Prinzip sind nur folgende Funktionen zulässig

$$\boxed{\Psi(1, 2) = \left\{ \begin{array}{l} \Psi_+ \quad |\chi_-\rangle \\ \Psi_- \quad \left\{ \begin{array}{l} |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \end{array} \right\} \end{array} \right\}} \quad (27.6)$$

*Symmetrische* Orbitalfunktion  $\Psi_+$  impliziert also *antisymmetrische* Spinfunktion  $|\chi_-\rangle$  und umgekehrt.

Gl. (27.6) hat weitreichende Konsequenzen. Betrachten wir 2 Elektronen mit gleichem Spin, d.h.  $|\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle$  oder  $|\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle$ . Dann ist nur die Raum-WF

$$\Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1) \psi_{a'}(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \psi_{a'}(\vec{r}_1)]$$

zulässig. Für  $a = a'$ , d.h.  $n = n', l = l', m = m'$ , ist aber

$$\Psi \equiv 0,$$

d.h. dieser Zustand existiert nicht.

Umgekehrt folgt für  $a = a'$ , d.h. 2 Elektronen im gleichen Raum-Orbital, daß die Spinfunktion  $|\chi_-\rangle$  sein muß, d.h. daß die Elektronen 1 und 2 verschiedenen Spin haben müssen.

Dies ist das *Pauli'sche Ausschließungsprinzip*:

*Jedes Spin-Orbital kann nur von einem Elektron besetzt werden.*

Oder:

Wenn 2 Elektronen dasselbe Raumorbital besetzen, muß ihr Spin "antiparallel" sein.

Die Spinfunktionen von Gl. (27.3), die gemäß ihrer Permutationssymmetrie konstruiert wurden, sind identisch mit den Gesamtspin-Eigenfunktionen für 2 Elektronen, die wir in Kap. 25 diskutiert haben. Im Falle von 2 Elektronen sind also Eigenfunktionen des Gesamtspins ( $\hat{S}^2, \hat{S}_Z$ ) und Eigenfunktionen des Permutationsoperators ( $\hat{P}_{12}$ ) identisch (gilt nicht allgemein).

Wir merken uns:

Der Spin-Singulett-Zustand ( $S = 0, M_s = 0$ ) hat die Spinfunktion

$$|\chi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle |\beta(1)\rangle \}$$

und ist antisymmetrisch bzgl. Permutation.

Der Spin-Triplett-Zustand ( $S = 1, M_s = 0, \pm 1$ ) hat die drei Komponenten

$$\begin{aligned} & |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \\ & |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ & |\chi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + |\alpha(2)\rangle |\beta(1)\rangle \} \end{aligned}$$

und ist symmetrisch bzgl. Permutation.

Um diese Überlegungen auf mehr als 2 Elektronen zu erweitern, ist folgende Schreibweise äußerst nützlich. Im Falle von 2 Elektronen schreiben wir die Gesamt-WF als

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\sigma}(1) & \psi_{a'\sigma'}(1) \\ \psi_{a\sigma}(2) & \psi_{a'\sigma'}(2) \end{vmatrix} \quad (27.7)$$

wobei  $\psi_{a\sigma}(1) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1) |\sigma(1)\rangle$  ein Spin-Orbital ist. (27.7) heißt *Slater-Determinante*.

Die Vertauschung  $1 \leftrightarrow 2$  entspricht Vertauschung der Zeilen der Determinante. Determinante ist antisymmetrisch  $\rightarrow$

$\Psi(1, 2)$  ist antisymmetrisch bezüglich  $1 \leftrightarrow 2$ . Die Slater-Determinante beschreibt also nach Konstruktion eine *antisymmetrisierte Wellenfunktion*.

Wenn wir  $a = a', \sigma = \sigma'$  setzen, d.h. 2 Elektronen im gleichen Spinorbital, ist

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\sigma}(1) & \psi_{a\sigma}(1) \\ \psi_{a\sigma}(2) & \psi_{a\sigma}(2) \end{vmatrix} \equiv 0$$

da die Determinante verschwindet, wenn 2 Spalten gleich sind. Das Ausschließungsprinzip ist also garantiert.

Slaterdeterminanten beschreiben grundsätzlich antisymmetrische Wellenfunktionen. Slaterdeterminanten sind aber i.a. keine Eigenfunktionen von  $\hat{S}^2$ .

Für den Grundzustand des He-Atoms ergibt sich aus der Betrachtung von Spin und Permutationssymmetrie lediglich, daß der Spin-Zustand ein Singulett sein muß, da die Ortsfunktion symmetrisch bzgl. Permutation ist. Ansonsten sind die Rechnungen von Kap. 26 durch den Spin nicht betroffen. Dies ist anders für die angeregten Zustände des He-Atoms, für die Singulett- und Triplett-Spinfunktionen möglich sind. Wie wir sehen werden, haben Singulett- und Triplett-Zustände verschiedene Energie, obwohl die Spinvariable im Hamiltonoperator gar nicht vorkommt.

Wir berechnen die Energie von *angeregten* Zuständen des He-Atoms in 1. Ordnung *Störungstheorie*. Sei 1. Elektron im Orbital  $a = (n, l, m)$ , das 2. Elektron im Orbital  $a' = (n', l', m')$ . In nullter Ordnung (d.h.  $\hat{V} = 0$ ) ist die Energie einfach die Summe der Orbitalenergien (s. oben)

$$E^{(0)} = -\frac{1}{2}Z^2 \left( \frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \quad (27.8)$$

Die Energie 1. Ordnung ist

$$E^{(1)} = E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi(1, 2)^* \frac{1}{r_{12}} \Psi(1, 2) \quad (27.9)$$

Der Operator  $\hat{V} = \frac{1}{r_{12}}$  hängt nicht vom Spin ab. Wir brauchen also nur den Ortsanteil der WF zu betrachten. Die 3 Triplett-Komponenten haben notwendigerweise die gleiche Energie. Nach Gl. (27.6) ist für den Singulett-Zustand:

$$\text{Spinfunktion antisymmetrisch} \rightarrow E_S^{(1)} = E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_+^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (27.10)$$

und für den Triplett-Zustand:

$$\text{Spinfunktion symmetrisch} \rightarrow E_T^{(1)} = E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_-^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (27.11)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \int \int \Psi_{\pm}^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_{\pm} &= \frac{1}{2} \int \int [\psi_a^*(1)\psi_{a'}^*(2) \pm \psi_a^*(2)\psi_{a'}^*(1)] \frac{1}{r_{12}} [\psi_a(1)\psi_{a'}(2) \pm \psi_a(2)\psi_{a'}(1)] \\ &= \frac{1}{2} [2J \pm 2K] = J \pm K \end{aligned} \quad (27.12)$$

$$J = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_{a'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_{a'}(\vec{r}_2) \quad (27.13)$$

$$K = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_{a'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_{a'}(\vec{r}_1) \quad (27.14)$$

$K$  ist das sog. "*Austauschintegral*". Es ergibt sich aus dem *Coulombintegral*  $J$ , indem man 1 und 2 auf der rechten Seite des Integranden vertauscht.  $J$  und  $K$  spielen eine zentrale Rolle in der Theorie der Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen.  $K$  hat keine klassische Interpretation.

Wir haben also

$$\boxed{\begin{aligned} E_S^{(1)} &= E^{(0)} + J + K \\ E_T^{(1)} &= E^{(0)} + J - K \end{aligned}} \quad (27.15)$$

(Anmerkung: Diese Rechnung gilt nur für  $a \neq a'$ , da die WF (27.6) für  $a = a'$  nicht auf 1 normiert ist. Für  $a = a'$  (z.B. Grundzustand von He) verschwindet der Triplett-Zustand und  $E_S^{(1)} = E^{(0)} + J$ , s. oben).

Singlett- und Triplett-Zustände unterscheiden sich also um die Energie  $2K$  (die von  $a$  und  $a'$  abhängt).  $K$  ist i.a. nicht klein, typisch mehrere eV. I.a. ist  $K > 0$ , d.h.  $E_S > E_T$ : *Triplett-Zustand liegt unter dem Singlett-Zustand*. Gilt allgemein, auch für angeregte elektronische Zustände von Molekülen.

Beachte: Der Energieunterschied von Singlett-Zustand ( $S = 0$ ) und Triplett-Zustand ( $S=1$ ) hat nichts mit Spin-Spin-WW zu tun. *Allein eine Konsequenz des Pauli-Prinzips und der Elektronenabstoßung:*

Triplett: Spin-WF symmetrisch, Orts-WF  $\Psi_-$  ist antisymmetrisch, verschwindet für  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ : Elektronen können sich nicht beliebig nahe kommen.

Singulett: Spin-WF antisymmetrisch, Orts-WF  $\Psi_+$  ist symmetrisch, Elektronen können sich beliebig nahe kommen.

Daher stärkere Wirkung der Elektronenabstoßung im Singulett-Zustand.

# Kapitel X

## Einfachste zweiatomige Systeme

### Inhaltsangabe

---

28	Das $\text{H}_2^+$ -Molekülion . . . . .	125
29	Das $\text{H}_2$ Molekül . . . . .	139

---

Wir wollen in diesem Abschnitt  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_2$  als die einfachsten molekularen Systeme genauer betrachten.

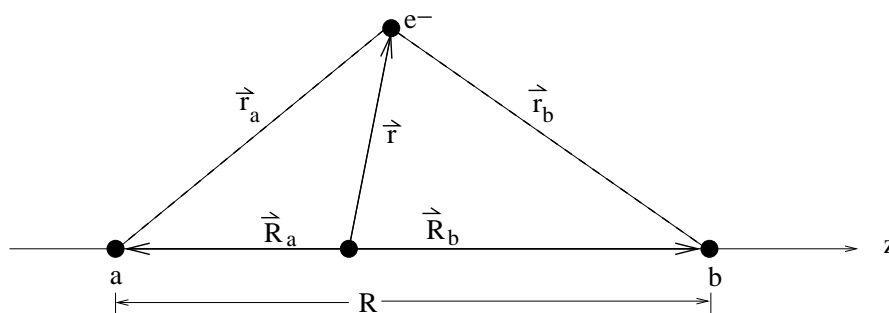
$\text{H}_2^+$  existiert (d.h. es ist gebunden) und stellt damit das einfachste Beispiel einer *Einelektronen-Bindung* dar.

$\text{H}_2$  ist der Prototyp einer *Elektronenpaarbindung*.

## 28 Das $\text{H}_2^+$ -Molekülion

### 28.1 Hamiltonoperator und Symmetrieeigenschaften

Koordinaten:



Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_p}\vec{\nabla}_a^2 - \frac{1}{2m_p}\vec{\nabla}_b^2 - \frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (28.1)$$

( $m_p$  = Protonenmasse in Einheiten der Elektronenmasse)

$\text{H}_2^+$  ist ein *3-Körper-Coulomb-Problem* wie das He-Atom, nur Massen und Ladungen sind verschieden. Die Schrödingergleichung ist ebenfalls nicht exakt lösbar.

Es gibt jedoch eine einfache und extrem wichtige Näherung, die *Näherung fixierter Atomkerne*.

Wir sehen in (28.1) daß die kinetische Energie der Atomkerne den Faktor  $\left(\frac{1}{m_p}\right)$  enthält. Die Kerne bewegen sich daher etwa 2000-mal langsamer als die Elektronen. Wir können daher in guter Näherung die Kerne festhalten (d.h. limes  $m_p \rightarrow \infty$ ) und nur die Bewegung des Elektrons um die fixierten Kerne betrachten. In der Quantenchemie im engeren Sinne macht man grundsätzlich diese Idealisierung. Der Hamiltonoperator wird damit

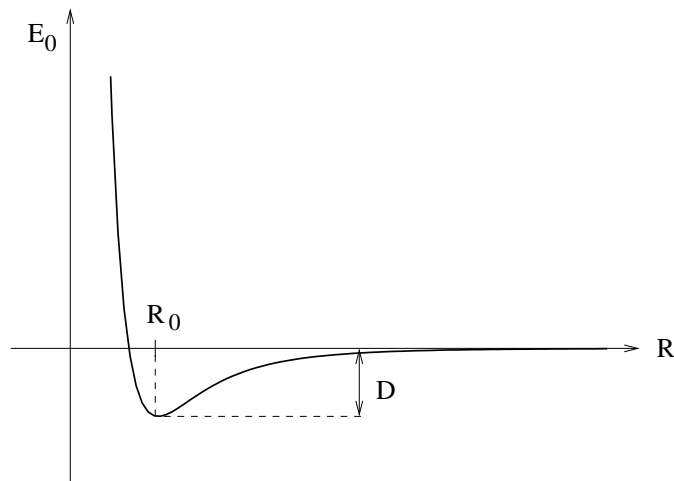
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (28.2)$$

(28.2) beschreibt die Bewegung des Elektrons in dem 2-Zentren-Feld  $-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \cdot \frac{1}{R}$  ist lediglich eine additive Konstante zur Energie.

Exkurs: *einige elementare Begriffe:*

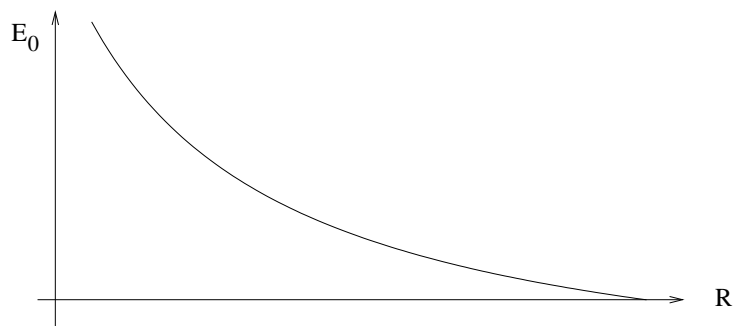
(28.2) enthält  $R$  als Parameter. Die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen hängen daher von  $R$  ab. Im Augenblick interessiert uns vor allem der niedrigste Eigenwert (elektronischer Grundzustand). Qualitativ gibt es zwei Möglichkeiten für den Verlauf von  $E_0(R)$ :

(a)



Die Energie hat ein Minimum bei  $R_0$ . Das Molekül ist *chemisch gebunden*.

(b)



Die Energie wächst monoton an, wenn sich die Atome nähern; es gibt *keine chemische Bindung*.

$E_0$  hat die Bedeutung einer *potentiellen Energie* des Systems. Die *Kraft* auf die Atome ist daher

$$K = -\frac{dE_0}{dR} \quad (28.3)$$

In (a) ist  $K$  anziehend für  $R > R_0$ , in (b) ist  $K$  abstoßend für alle  $R$ . Man spricht dementsprechend von *anziehenden* (attraktiven) und *abstoßenden* (repulsiven) Potentialen.

Der Minimalwert von  $E_0$  in (a) bestimmt die *Dissoziationsenergie*  $D$  des Moleküls.

Von allgemeiner Bedeutung sind die folgenden *Symmetriebetrachtungen*. Die potentielle Energie des Elektrons in (28.2)

$$\hat{V}(\vec{r}) = -\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

hängt nicht vom Azimutwinkel  $\phi$  um die  $z$ -Achse ab. Daher kommutiert

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

mit  $\hat{H}_e$  (wie wir wissen, kommutiert  $\hat{l}_z$  mit  $-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2$ )

$$[\hat{H}_e, \hat{l}_z] = 0$$

Die EF  $\psi$  von  $\hat{H}$  sind daher auch EF von  $\hat{l}_z$ . Daraus folgt, daß ihre Abhängigkeit von  $\phi$  lautet

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &= u(r, \theta) e^{im\phi} \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (28.4)$$

Die Quantenzahl  $m$  repräsentiert die Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die Molekülachse.

Analog zur s,p,d,f-Nomenklatur von Atomorbitalen verwenden wir folgende *Nomenklatur für Molekülorbitale*:

	Orbitalbezeichnung
$m = 0$	$\sigma$
$m = \pm 1$	$\pi_{\pm}$
$m = \pm 2$	$\delta_{\pm}$
$\vdots$	

Die Energie hängt nicht vom Vorzeichen von  $m$  ab, d.h.  $\pi, \delta, \dots$ -Orbitale sind *2-fach entartet*.

Analog zu den Atomorbitalen können wir reelle Molekülorbitale bilden durch

$$\begin{aligned} \pi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ + \pi_-) \\ \pi_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\pi_+ - \pi_-) \end{aligned} \quad (28.5)$$



Analog zu den Atomorbitalen ist das  $\pi_x$  ( $\pi_y$ )-Orbital längs der x(y)-Achse gerichtet. Entsprechendes gilt für  $\delta$ -Orbitale, etc.

In homonuklearen 2-atomigen Molekülen (H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, etc.) gibt es eine weitere Symmetrieeoperation: das Potential  $V$  ist invariant bei Raumspiegelung  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ . D.h., alle Molekülorbitale sind entweder

$$\text{gerade (g)} : \psi_g(-\vec{r}) = \psi_g(\vec{r})$$

oder

$$\text{ungerade (u)} : \psi_u(-\vec{r}) = -\psi_u(\vec{r})$$

Die Orbitale mit den entsprechenden Eigenschaften sind

$\sigma_g$	,	$\sigma_u$	$(m = 0)$
$\pi_g$	,	$\pi_u$	$(m = \pm 1)$
$\delta_g$	,	$\delta_u$	$(m = \pm 2)$
etc.			

Wir können den Index  $g$ ,  $u$  analog zu  $m$  als zusätzliche "Quantenzahl" auffassen.

## 28.2 LCAO-Näherung

Die Schrödingergleichung für den Hamiltonoperator (28.2) ist *exakt lösbar*, d.h. die WF lassen sich durch bekannte analytische Funktionen ausdrücken. Die mathematische Form der Lösungen ist allerdings sehr kompliziert und soll hier nicht diskutiert werden.

Wir beschränken uns auf ein einfaches und für die Praxis äußerst wichtiges Näherungsverfahren zur Bestimmung der Molekülorbitale, die LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*). Der allgemeine Ansatz ist

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}) \quad (28.6)$$

$\psi$  ist ein Molekülorbital. Die  $\phi_i$  sind Orbitale, die an den einzelnen Atomen zentriert sind.

Im Falle von H<sub>2</sub><sup>+</sup> ist der einfachste Ansatz

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (28.7)$$

wobei  $\phi_a$  ( $\phi_b$ ) 1s-Orbitale am Atom a(b) sind.  $c_a$ ,  $c_b$  sind unbekannte Koeffizienten. Wir bestimmen sie aus dem *Variationsprinzip*

$$E = \frac{\int \psi^* H_e \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}} = \min \quad (28.8)$$

(Bemerkung: Am Beispiel des He-Atoms haben wir eine Variationsrechnung für ein 2-Elektronensystem durchgeführt; beachte, daß wir hier nun eine Variationsrechnung für ein 1-Elektronensystem mit komplizierter Geometrie durchführen. Im Gegensatz zu unserem Ansatz beim He-Atom ist (28.7) ein linearer Variationsansatz.)

$\psi$  von (28.7) ist ein  $\sigma$ -Orbital (s.o.) und daher reell.  $c_a$  und  $c_b$  sind also reell. Damit

$$\int d\vec{r} \psi^2 = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b \int d\vec{r} \phi_a \phi_b$$

da

$$\int d\vec{r} \phi_a^2 = \int d\vec{r} \phi_b^2 = 1$$

Definition:

$$\begin{aligned} S &= \int d\vec{r} \phi_a \phi_b \\ &= \int d\vec{r} \phi(\vec{r} - \vec{R}_a) \phi(\vec{r} - \vec{R}_b) \end{aligned} \quad (28.9)$$

*Überlappungs (overlap) Integral*

$$\int d\vec{r} \psi \hat{H} \psi = c_a^2 \int d\vec{r} \phi_a \hat{H} \phi_a + c_b^2 \int d\vec{r} \phi_b \hat{H} \phi_b + 2c_a c_b \int d\vec{r} \phi_a \hat{H} \phi_b$$

Definition:

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} \phi_a \hat{H} \phi_a &= \int d\vec{r} \phi_b \hat{H} \phi_b = \alpha \\ \int d\vec{r} \phi_a \hat{H} \phi_b &= \int d\vec{r} \phi_b \hat{H} \phi_a = \beta \end{aligned} \quad (28.10)$$

(sog. "Matrixelemente" von  $H$ , sind i.a. analytisch berechenbar).

Also

$$E = \frac{\alpha(c_a^2 + c_b^2) + 2\beta c_a c_b}{c_a^2 + c_b^2 + 2S c_a c_b} \quad (28.11)$$

Die Stationaritätsbedingungen

$$\left( \frac{\partial E}{\partial c_a} \right) = 0 \quad , \quad \left( \frac{\partial E}{\partial c_b} \right) = 0 \quad (28.12)$$

liefern (s. Übungen)

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (28.13)$$

*Homogenes lineares Gleichungssystem.* Nichttriviale Lösung nur für

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (28.14)$$

(Säkulargleichung)

$$\begin{aligned}(\alpha - E)^2 - (\beta - SE)^2 &= 0 \\ \alpha - E &= \pm (\beta - SE)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha - E &= \beta - SE & \alpha - E &= -(\beta - SE) \\ \alpha - \beta &= (1 - S)E & \alpha + \beta &= (1 + S)E\end{aligned}$$

$$\boxed{E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} \quad \boxed{E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}} \quad (28.15)$$

Einsetzen von  $E_+$  und Bestimmung der Koeffizienten liefert

für  $E = E_+$ :  $c_a = c_b$

für  $E = E_-$ :  $c_a = -c_b$

Orbital zur Energie  $E_+$ :

$$\psi_+ = N_+ (\phi_a + \phi_b)$$

Orbital zur Energie  $E_-$ :

$$\psi_- = N_- (\phi_a - \phi_b)$$

Die Normierungsfaktoren folgen aus der Bedingung  $\int d\vec{r} \psi_{\pm}^2 = 1$ . Einfache Rechnung ergibt

$$N_{\pm} = (2 \pm 2S)^{-\frac{1}{2}}$$

Damit

$$\psi_+ = (2 + 2S)^{-\frac{1}{2}} (\phi_a + \phi_b) \quad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (28.16)$$

$$\psi_- = (2 - 2S)^{-\frac{1}{2}} (\phi_a - \phi_b) \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (28.17)$$

Einsetzen von  $\hat{H}$  in die Definition von  $\alpha$  und  $\beta$  liefert nach einfachen Umformungen ( $E_{1S}$  = Grundzustandsenergie des H-Atoms)

$$\begin{aligned}\alpha &= E_{1S} + \frac{1}{R} - j' \\ \beta &= \left(E_{1S} + \frac{1}{R}\right) S - k'\end{aligned} \quad (28.18)$$

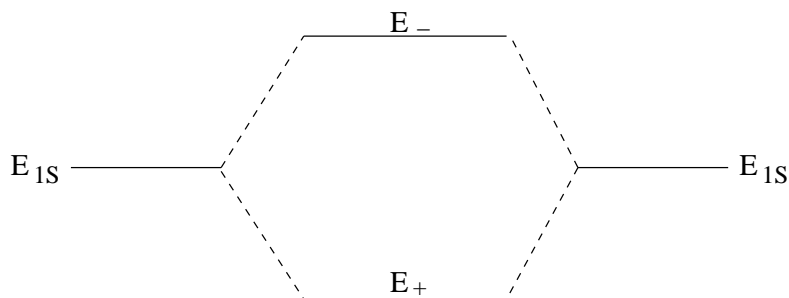
mit den (positiven) Integralen

$$\boxed{\begin{aligned}j' &= \int d\vec{r} \phi_a^2 \frac{1}{r_b} \\ k' &= \phi_a \frac{1}{r_{ab}} \phi_b\end{aligned}} \quad (28.19)$$

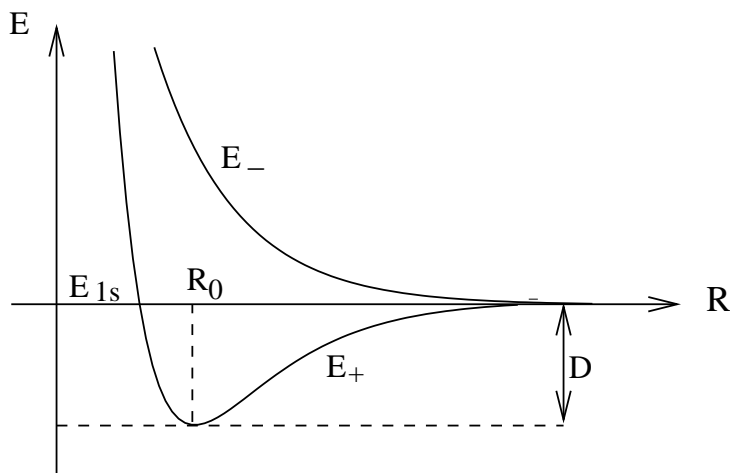
$j'$  hat eine einfache Bedeutung: elektrostatische WW der Ladungsverteilung  $\phi_a^2$  mit dem zweiten Proton.  $k'$  hat kein klassisches Analogon. Eingesetzt in (28.17)

$$\boxed{\begin{aligned}E_+ &= \left(E_{1S} + \frac{1}{R}\right) - \frac{j' + k'}{1 + S} \\ E_- &= \left(E_{1S} + \frac{1}{R}\right) - \frac{j' - k'}{1 - S}\end{aligned}} \quad (28.20)$$

Da  $j', k' > 0$  und  $k' > j'$ , ist  $E_+ < E_{1s} < E_-$  (für nicht zu kleine  $R$ ):



Für  $R \rightarrow \infty$  ist  $E_+ = E_- = E_{1s}$ . Für abnehmendes  $R$  wird  $E_+$  abgesenkt, d.h. wir haben chemische Bindung in diesem Modell von  $H_2^+$ :



Die Auswertung der Integrale liefert für  $R_0$  und  $D$ :

	experimentell :
$R_0 = 1.32 \text{ \AA}$	$R_0 = 1.060 \text{ \AA}$
$D = 1.76 \text{ eV}$	$D = 2.791 \text{ eV}$

( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ )

Die Zahlenwerte sind zwar schlecht, aber das Modell erklärt immerhin im Prinzip die chemische Bindung in  $H_2^+$ . Die Näherung steckt in dem primitiven Variationsansatz (8)!

Abb. X.1 zeigt qualitativ die Molekülorbitale (MO's)  $\psi_+$  und  $\psi_-$  und ihre Quadrate. Es ist

$$\psi_+^2 \sim \phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b \quad (28.21)$$

$$\psi_-^2 \sim \phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a\phi_b \quad (28.22)$$

Auf der "Mittalebene" des Moleküls ist  $\phi_a = \phi_b$  und damit  $\psi_- = 0$ .  $\psi_-$  hat also eine Knotenfläche.

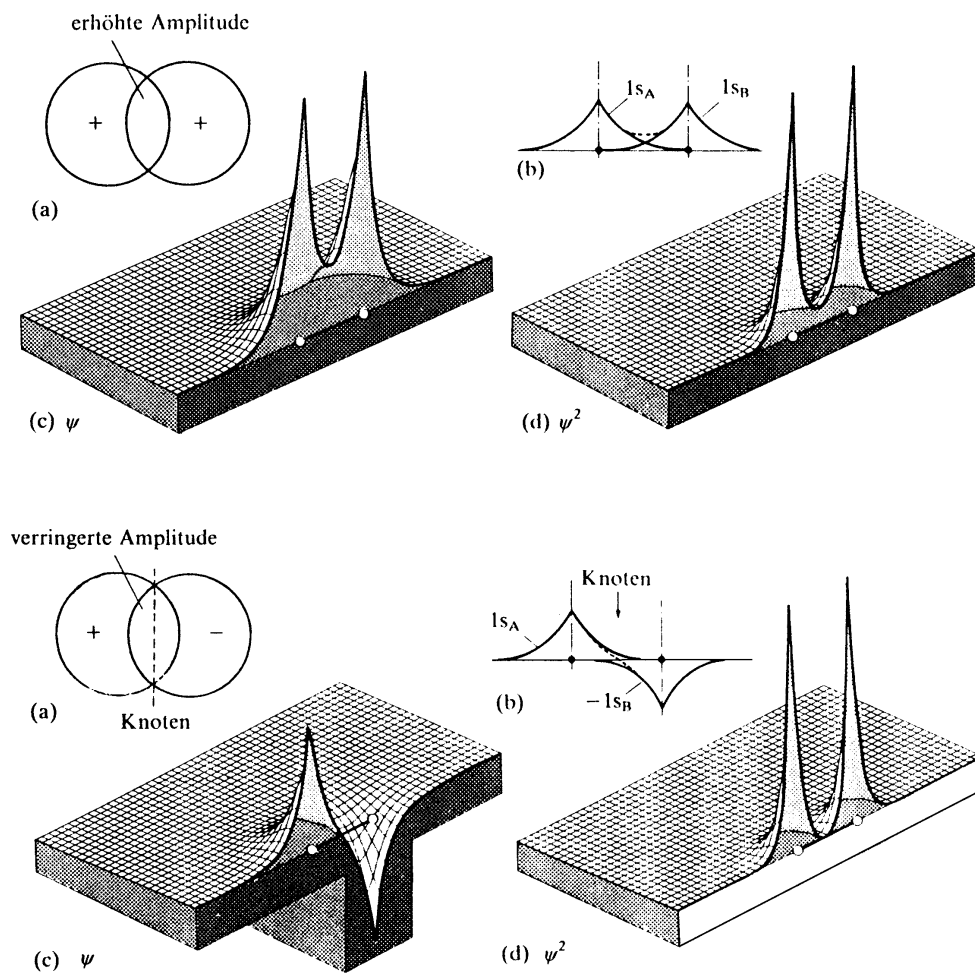


Abb. X.1: Wellenfunktion (links) und Elektronendichte (rechts) für das bindende (oben) und antibindende (unten) Orbital von  $H_2$ .

$\psi_+$ : "konstruktive Interferenz" der Amplituden  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  zwischen den Kernen.

$\psi_-$ : "destruktive Interferenz" der Amplituden  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  zwischen den Kernen.

Erklärt anschaulich, warum  $\psi_+^2$  die Kerne zusammenhält, während  $\psi_-^2$  die Kerne abstößt.

Aufgrund dieser Eigenschaft heißt

$$\begin{aligned}\psi_+ &: \textit{bindendes Orbital} \\ \psi_- &: \textit{antibindendes Orbital}\end{aligned}$$

Dieses Konzept ist sehr wichtig, da es sich allgemein auf Molekülorbitale von zweiatomigen Molekülen anwenden läßt.

### 28.3 Diskussion der chemischen Bindung in $\text{H}_2^+$

Da das  $1\sigma_g$ -Orbital in  $\text{H}_2^+$  das einfachste Beispiel einer chemischen Bindung überhaupt ist, ist es interessant, die Energiebeiträge zur Bindung etwas genauer zu analysieren. Insbesondere zeigt eine solche Analyse, daß manche plausible Erklärung, die man in Lehrbüchern findet, falsch ist (s. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 2, §3)

Wir haben gesehen, daß der LCAO-Ansatz mit je einem  $1s$ -Atomorbital (sog. *Minimal-Basis*) die chemische Bindung in  $\text{H}_2^+$  im Prinzip erklären kann. Wir haben gesehen, daß das  $1\sigma_g$ -Orbital über das ganze Molekül delokalisiert ist. Man kann argumentieren, daß dies zu einem *Gewinn an kinetischer Energie* führt (nach der Unschärferelation). Man kann auch argumentieren, daß die Akkumulation von Elektronendichte zwischen den Kernen (konstruktive Interferenz) zu einer *Absenkung der potentiellen Energie* führt. Beides wird in Lehrbüchern häufig zur Erklärung der chemischen Bindung in  $\text{H}_2^+$  herangezogen (z.B. Atkins). Welche Erklärung ist richtig?

Abb. X.2 zeigt die Zerlegung der Energie, die sich in Minimalbasis-LCAO-Näherung ergibt, in kinetischen und potentiellen Anteil. Man sieht, daß in der Gegend des Energieminimums die kinetische Energie abgesenkt ist, während die potentielle Energie größer ist als für separierte Atome. Man schließt daraus, daß die *Absenkung der kinetischen Energie* für die Bindung verantwortlich ist.

Dieser Schluß ist aber *falsch*. Das Resultat in Abb. X.2 ist eine Konsequenz der Unzulänglichkeit des Näherungsansatzes. Es spiegelt nicht die wirklichen Verhältnisse in  $\text{H}_2^+$  wider.

Worin liegt die Schwäche des LCAO-Ansatzes von §28.2?

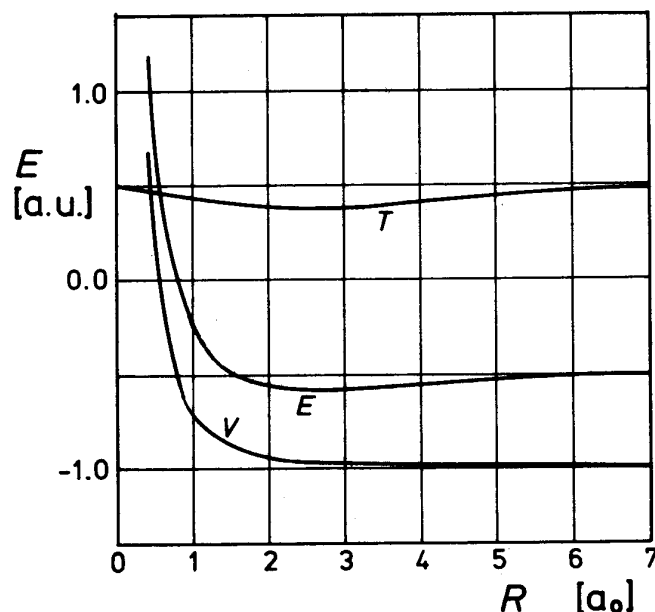


Abb. X.2: Beiträge der kinetischen Energie ( $T$ ) und der potentiellen Energie ( $V$ ) zur Gesamtenergie ( $E$ ) für  $\text{H}_2^+(1\sigma_g)$  in LCAO-Näherung.

Für  $R \rightarrow \infty$  hat unsere Näherungsfunktion die richtigen Eigenschaften, d.h. sie geht in  $\text{H}1s$ -Orbitale über. Auch die berechnete Energie geht korrekt für  $R \rightarrow \infty$  in die  $\text{H}1s$ -Energie ( $-0.5$  a.u.) über.

Für  $R \rightarrow 0$  (vereinigte Atome) ist dies anders. Es ist

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi_{1\sigma_g} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_a + \phi_b)$$

Für  $R \rightarrow 0$  wird  $S = 1$  und  $\phi_a = \phi_b$  und damit

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi_{1\sigma_g} = \phi_{1s}$$

Der Hamiltonoperator für  $R \rightarrow 0$  ist aber der des vereinigten Atoms, d.h.  $\text{He}^+$ . Die tatsächliche Eigenfunktion für  $R = 0$  ist

$$\psi = N' e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

statt

$$\phi_{1s} = N e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Diese Beobachtung legt sofort einen verbesserten Variationsansatz nahe, nämlich

$$\tilde{\psi}_{1\sigma_g} = N_+ (\tilde{\phi}_a + \tilde{\phi}_b) \quad (28.23)$$

mit

$$\tilde{\phi}_a = \tilde{N} e^{-\frac{\eta|\vec{r}-\vec{R}_a|}{a_0}} \quad \eta = \eta(R) \quad (28.24)$$

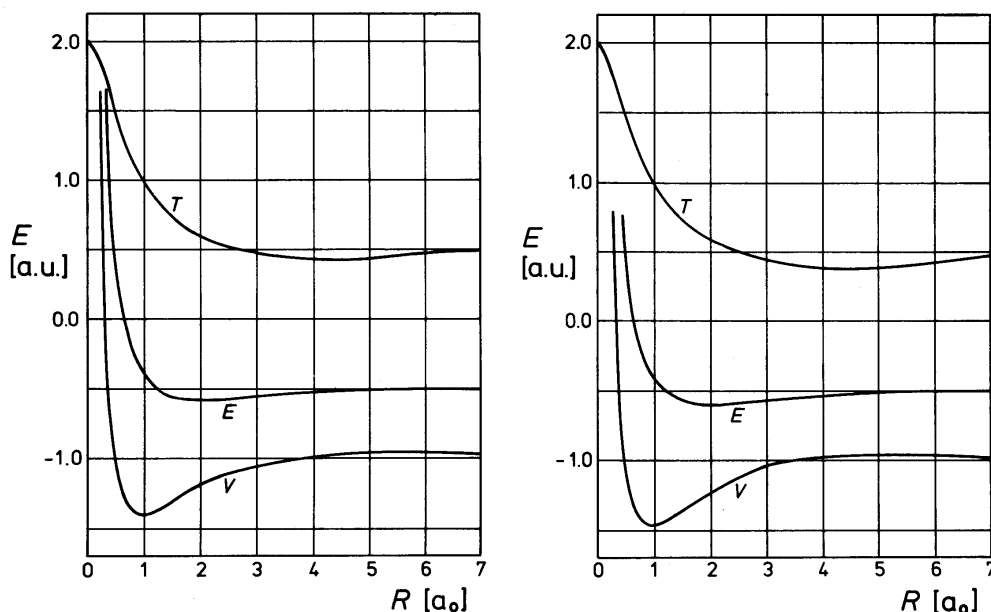


Abb. X.3: Beiträge der kinetischen Energie ( $T$ ) und der potentiellen Energie ( $V$ ) zur Gesamtenergie  $E$ . Links: LCAO-Näherung mit optimalem  $\eta$ . Rechts: exakte Rechnung.

Wenn der Exponent  $\eta$  für jedes  $R$  optimiert wird, kann sich die radiale Ausdehnung der WF optimal einstellen, d.h. es ergibt sich

$$\eta \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad R \rightarrow \infty$$

$$\eta \rightarrow 2 \quad \text{für} \quad R \rightarrow 0$$

Der Ansatz (28.23,28.24) liefert eine wesentlich verbesserte Beschreibung der  $1\sigma_g$ -WF von  $\text{H}_2^+$ . Es ergibt sich (in guter Übereinstimmung mit Exp.)

	experiment:
$R_0 = 1.06\text{\AA}$	$R_0 = 1.060\text{\AA}$
$D = 2.25\text{eV}$	$D = 2.79\text{eV}$

Abb. X.3 zeigt die Zerlegung der Energie für diese verbesserte WF in kinetische und potentielle Anteile, im Vergleich mit der völlig exakten Rechnung. Man sieht, daß am Gleichgewicht  $R_0$

$$T(R_0) > T(R = \infty)$$

$$V(R_0) < V(R = \infty)$$

ist, umgekehrt als in Abb. X.2. Die kinetische Energie des Elektrons in  $\text{H}_2^+$  ist also *größer* als die kinetische Energie im H-Atom. *Der Energiegewinn beruht auf potentieller Energie.*

Abschließend wollen wir den Zusammenhang mit einem allgemeinen Theorem, dem sog. *Virialsatz*, diskutieren.



Für ein *Atom* (nur Coulomb-WW) in einem stationären Zustand  $|\Psi\rangle$  lautet der Virialsatz (s. z.B. Levine, §14)

$$\boxed{2\langle T\rangle = -\langle V\rangle} \quad (28.25)$$

mit

$$\langle T\rangle = \langle\Psi|T|\Psi\rangle \quad (28.26)$$

Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist gerade die Hälfte des Erwartungswertes der potentiellen Energie. Damit

$$\begin{aligned} E = \langle H\rangle &= \langle T + V\rangle \\ &= \langle T\rangle + \langle V\rangle \\ &= \langle T\rangle - 2\langle T\rangle \\ &= -\langle T\rangle \end{aligned} \quad (28.27)$$

Für *Moleküle* im stationären elektronischen Zuständen bei festgehaltenen Kernen (d.h.  $R$  ist Parameter) gilt der *verallgemeinerte Virialsatz* (s. z.B. Levine, §14)

$$\boxed{2\langle T\rangle + \langle V\rangle + R\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial R} = 0} \quad (28.28)$$

Am Gleichgewichtsabstand ist  $\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial R} = 0$ , und damit gilt wie in Atomen

$$\boxed{E = \langle H\rangle = -\langle T\rangle} \quad (28.29)$$

Da  $E(R_0) < E(R = \infty)$  sein muß für chemische Bindung, muß notwendigerweise

$$\langle T\rangle_{R_0} > \langle T\rangle_{R=\infty} \quad (28.30)$$

sein. D.h. *die kinetische Energie der Elektronen muß zunehmen bei chemischer Bindung!*

Es ist zu beachten, daß der Virialsatz streng nur für *exakte* WF gilt, nicht notwendigerweise für Näherungslösungen. Die Minimalbasis-LCAO-Näherung mit  $\eta \equiv 1$  ist eine grobe Näherung, und daher ist der Virialsatz verletzt (Abb. X.2). Die LCAO-Näherung mit optimiertem  $\eta(R)$  erfüllt dagegen den Virialsatz.

Man kann das Verhalten der kinetischen Energie im H<sub>2</sub><sup>+</sup> noch genauer analysieren, indem man getrennt die Erwartungswerte von  $T_x, T_y, T_z$  berechnet

$$\langle T_x\rangle = \left\langle -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\rangle, \text{ etc.} \quad (28.31)$$

Man findet (Kutzelnigg, l.c. ), daß  $\langle T_x\rangle$  und  $\langle T_y\rangle$  relativ zum H-Atom zunehmen, während  $\langle T_z\rangle$  abnimmt. Längs der Bindungsachse findet also tatsächlich eine Erniedrigung statt, die überkompensiert wird durch das Anwachsen der kinetischen Energie senkrecht zur Bindungsachse (Kontraktion der WF durch Vergrößerung von  $\eta$ ).

## 28.4 Angeregte Zustände von H<sub>2</sub><sup>+</sup>

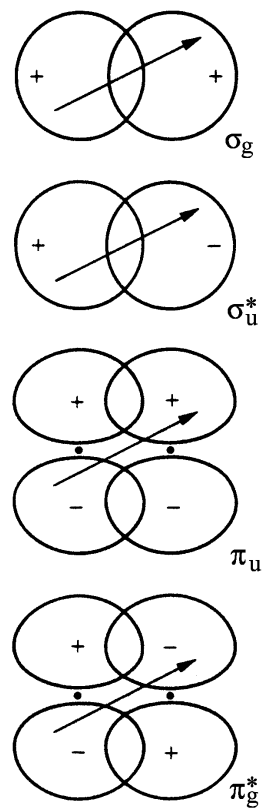
Wir haben bisher die WW eines Protons mit einem H-Atom im  $n = 1$  Grundzustand betrachtet. Wenn wir dies auf angeregte H-Atome erweitern, erhalten wir energetisch höher liegende Molekülorbitale, die angeregten Zuständen von H<sub>2</sub><sup>+</sup> entsprechen. Analog zu den Lösungen  $\psi_{\pm}$  von sind diese Orbitale durch Linearkombinationen der Atomorbitale gegeben. Innerhalb der LCAO-Näherung ist es zweckmäßig, die Atomorbitale, aus denen die Molekülorbitale entstehen, mit anzugeben. Unter Berücksichtigung der Raumspiegelungssymmetrie werden die resultierenden MO's folgendermaßen bezeichnet (siehe Abb. X.4 zur Illustration der g,u-Symmetrie).

Atomorbitale	Molekülorbital	
$1s_a + 1s_b$	$1s\sigma_g$	2MO's aus
$1s_a - 1s_b$	$1s\sigma_u^*$	2AO's
$2s_a + 2s_b$	$2s\sigma_g$	2MO's aus
$2s_a - 2s_b$	$2s\sigma_u^*$	2AO's
$2p_z^{(a)} - 2p_z^{(b)}$	$2p\sigma_g$	6MO's
$2p_z^{(a)} + 2p_z^{(b)}$	$2p\sigma_u^*$	aus
$2p_{xy}^{(a)} + 2p_{xy}^{(b)}$	$2p\pi_u$	6AO's
$2p_{xy}^{(a)} - 2p_{xy}^{(b)}$	$2p\pi_g^*$	

Die Orbitale sind *bindend* bei konstruktiver Interferenz zwischen den Kernen ( $\sigma_g, \pi_u$ ) bzw. *antibindend* bei destruktiver Interferenz ( $\sigma_u, \pi_g$ ). Die antibindenden Orbitale werden oft mit einem Stern \* gekennzeichnet.

Mit Hilfe dieser Orbitale können wir komplexere zweiatomige Moleküle genauso diskutieren wie wir komplexere Atome (He) diskutiert haben. Für heteronukleare Moleküle entfällt der g,u-Index.

Abb. X.4:  $\sigma$  und  $\pi$  Orbitale des homonuklearen zweiatomigen Moleküls.



## 29 Das H<sub>2</sub> Molekül

H<sub>2</sub> ist das einfachste neutrale Molekül und ist daher grundlegend für das Verständnis der chemischen Bindung. Im H<sub>2</sub> haben wir insbesondere erstmals die Bindung durch ein Elektronenpaar (*Elektronenpaar-Bindung, kovalente Bindung*).

### 29.1 Die Molekülorbital-Beschreibung von H<sub>2</sub>

Der erste und einfachste Schritt ist, den Hamiltonoperator anzuschreiben. Wir beschränken uns von vornherein auf die Näherung fixierter Kerne. Koordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (29.1)$$

Eine Näherungslösung der Schrödingergleichung

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

erhalten wir wie beim He-Atom dadurch, daß wir 2 Elektronen in das niedrigste Orbital ( $1\sigma_g$ ) setzen. Dies ist die Näherung unabhängiger Elektronen. Wegen des Pauli-Prinzips müssen die Elektronen antiparallelen Spin haben ( $S=0$ ). Wir bauen die Gesamt-WF des 2-Elektronensystems also aus Molekülorbitalen des Einelektronensystems auf:

$$\Psi_{MO} = \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \} \quad (29.2)$$

Analog zum Grundzustand des He-Atoms. Im folgenden nehmen wir an, daß  $\psi_{1\sigma_g}$  die *exakte* WF des H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Problems und nicht die primitive LCAO-Näherung vom vorangegangenen Abschnitt (um nicht die Fehler verschiedener Näherungen zu überlagern).

$\Psi_{MO}$  ist exakte Eigenfunktion des Problems ohne Elektron-Elektron-WW, d.h. des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{R} \\ \hat{H}_0 &= \hat{H} - \frac{1}{r_{12}} \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (29.3)$$

Dies können wir auch schreiben als

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) - \frac{1}{R} \quad (29.4)$$

wobei

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (29.5)$$

der Hamiltonoperator des H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Problems ist.

Es sei nochmals betont, daß "Paarung der Spins" in (29.2) nicht eine Folge der WW der Spins ist, sondern eine Konsequenz des Pauli-Prinzips. Eine Singlett-Spinfunktion (antisymm.) ist die einzige Möglichkeit um beide Elektronen in das energetisch günstigste 1σ<sub>g</sub>-Orbital zu bekommen.

Die einfachste Abschätzung des Effekts der Elektron-Elektron-WW ist (wie beim He-Atom) *Störungstheorie*. Die Grundzustandsenergie in 1. Ordnung Störungstheorie ist

$$E_0^{(1)} = 2E_0(H_2^+) - \frac{1}{R} + \int d\tau \Psi_{MO}^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_{MO} \quad (29.6)$$

Dabei ist  $E_0(H_2^+)$  die (exakte) Grundzustands-Energie von H<sub>2</sub><sup>+</sup> (abhängig von  $R$ ).

Wenn man  $E_0^{(1)}$  berechnet und das Minimum als Funktion von  $R$  aufsucht, erhält man

$$R_0 = 0.850 \text{ \AA} \quad D = 2.681 \text{ eV}$$

Die tatsächlich Werte für das H<sub>2</sub>-Molekül sind

$$R_0 = 0.740 \text{ \AA} \quad D = 4.75 \text{ eV}$$

Wie erwartet sind die Zahlenwerte (insbesondere  $D$ ) nicht genau, da  $\frac{1}{r_{12}}$  keine kleine Störung ist und Störungstheorie 1. Ordnung daher nicht ausreichend ist. Dennoch wird die chemische Bindung in H<sub>2</sub> wenigstens im Prinzip erklärt.

Der Ansatz (29.2) für  $\Psi_{MO}$  und die Störungstheorie (29.6) sind von pädagogischem Interesse, weil wir auf einfachste Weise eine Vorstellung von der Struktur der H<sub>2</sub>-Wellenfunktion bekommen. Für die praktische Anwendung hat die Störungstheorie nach  $\frac{1}{r_{ij}}$  keine Bedeutung. Stattdessen benutzt man die *Variationsmethode* zur Konstruktion approximativer Mehrelektronfunktionen.

Die MO-Wellenfunktion (29.2) ist noch nicht die bestmögliche Grundzustands-WF in der Näherung unabhängiger Elektronen. Wir hatten ja  $\psi_{1\sigma_g}$  fest vorgegeben. Wenn wir (29.2) als *Variationsansatz* betrachten, dann können wir  $\psi_{1\sigma_g}$  so optimieren, daß sich die tiefste Energie von H<sub>2</sub> ergibt (bei festen  $R$ ). Dies ist analog zu unserer Variationsbehandlung des He-Atoms. Wir hatten dort gesehen, daß die Optimierung des Exponenten von  $\psi_{1s}$  eine akzeptable Beschreibung des He-Grundzustandes liefert.

Im Falle von Molekülen benutzt man zweckmäßig einen LCAO-Ansatz für die Molekülorbitale und variiert Exponenten sowie die Koeffizienten der Linearkombination. (*Theorie des selbstkonsistenten Feldes, Hartree-Fock-Theorie*).

Für H<sub>2</sub> liefert der MO-Variationsansatz einen sehr guten Wert für  $R_0$ . Allerdings beschreibt der MO-Variationsansatz das Dissoziationsverhalten ( $R \rightarrow \infty$ ) falsch.

## 29.2 Die Heitler–London–Näherung

Es ist instruktiv, die MO-WF (29.2) etwas genauer zu analysieren. Wir benutzen dazu zusätzlich die LCAO-Näherung für das H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Orbital

$$\boxed{\psi_{1\sigma g} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_a + \phi_b)} \quad (29.7)$$

Der Raumanteil von  $\Psi_{MO}$  wird damit

$$\Psi_{MO}^{(R)} = \psi_{1\sigma g}(\vec{r}_1) \psi_{1\sigma g}(\vec{r}_2) = \frac{1}{2+2S} [\phi_a(1) + \phi_b(1)] [\phi_a(2) + \phi_b(2)]$$

$$\boxed{\Psi_{MO}^{(R)} = \frac{1}{2+2S} \{ \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \}} \quad (29.8)$$

Interpretation:

$\phi_a(1)\phi_a(2)$ : beide Elektronen am Kern  $a$  : H<sup>-</sup>H<sup>+</sup>

$\phi_b(1)\phi_b(2)$ : beide Elektronen am Kern  $b$  : H<sup>+</sup>H<sup>-</sup>

$\phi_a(1)\phi_b(2)$  und  $\phi_a(2)\phi_b(1)$ : je im Elektron an jedem Kern : HH

Man nennt: H<sup>-</sup>H<sup>+</sup> bzw. H<sup>+</sup>H<sup>-</sup>: *ionische Terme*

HH : *kovalente Terme*

Die MO-WF enthält also ionische Terme und kovalente Terme mit *gleichem Gewicht*. Die ionischen Term haben aber hohe Energie: die Ionisierungsenergie von H (13.6 eV) ist wesentlich größer als Elektronenaffinität von H (0.75 eV) (es ist also energetisch ungünstig, beide Elektronen an ein Proton zu setzen).

Es ist daher naheliegend, die ionischen Terme wegzulassen, und für den Raumanteil direkt anzusetzen:

$$\boxed{\Psi_{HL}^{(R)} = N \{ \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \}} \quad (29.9)$$

Dies ist die *Heitler–London*-WF des Wasserstoffmoleküls. Der Spinanteil ist weiterhin die antisymmetrische Singlett-Funktion, da (29.9) symmetrisch ist bezüglich Permutation  $1 \leftrightarrow 2$ .

$$\boxed{\Psi_{HL} = N \{ \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}} \quad (29.10)$$

Berechnung der Energie

$$E_0^{(HL)} = \int d\tau \Psi_{HL}^* \hat{H}_e \Psi_{HL}$$

und Aufsuchen des Minimums bezüglich  $R$  liefert

	experimentell :
$R_0 = 0.869 \text{ \AA}$	$R_0 = 0.740 \text{ \AA}$
$D = 3.140 \text{ eV}$	$D = 4.75 \text{ eV}$

Diese Zahlenwerte sind tatsächlich wesentlich besser als die Ergebnisse mit der MO-Wellenfunktion mit dem primitiven LCAO-Ansatz (29.7). Die HL-WF liefert immerhin 70% der Dissoziationsenergie.  $E_0^{(HL)}$  hat auch das korrekte Dissoziationsverhalten ( $R \rightarrow \infty$ ).

Die ionischen Terme ganz zu unterdrücken ist jedoch eine Übertreibung. Ein noch besserer Ansatz ist, die ionischen Terme mit einem Faktor  $\lambda$  zu optimieren (d.h.  $\lambda$  ist Variationsparameter). Eine optimierte Beimischung der ionischen Terme zu den kovalenten Terme führt dann zu noch besseren Werten für  $R_0$  und  $D$ .

Obwohl die MO-Näherung bei H<sub>2</sub> schlechter aussieht als der Heitler-London-Ansatz, ist sie von größerer allgemeiner Bedeutung. Das Konzept der MO-Näherung läßt sich logisch klar und praktisch problemlos auf allgemeine Moleküle anwenden. Korrekturen dazu können systematisch berechnet werden (Störungstheorie bezüglich Elektron-Elektron-WW oder Konfigurations-WW (CI)).

Die Verallgemeinerung des Heitler-London-Ansatz heißt *Valenz-Bond-Methode* (VB). Sie soll hier nicht weiter diskutiert werden.